

## Comparison of the Catalytic Potential of MgO/GAC, MgO/Perlite and Mgo/Pumice in the Catalytic Ozonation Process for Degradation and Mineralization of Catechol

Moussavi G<sup>1</sup>, Aghapour A.A.\*<sup>2</sup>, Yaghmaeian K<sup>3</sup>

1. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Urmia University of Medical Sciences, urmia, Iran

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

\* *Corresponding author.* Tel: +984432752306, Fax: +984432770047, E-mail: aaaghapour@gmail.com

Received: Nov 30, 2014

Accepted: Jul 10, 2015

### ABSTRACT

**Background & objectives:** Catechol is a phenolic compound which can enter into the environment by various industries. The main objective of this project is to produce a composite of MgO with high catalytic potential for catechol removal from wastewater using ozonation process.

**Methods:** MgO crystals were produced and coated on the supports by sol-gel-thermal method. Catechol concentration was determined by high-pressure gas chromatography (HPLC).

**Results:** All three catalysts were effective in increasing catechol removal efficiency. However, efficiency of GAC/MgO at various pH was the highest followed by Perlite/MgO and Pumice/MgO. Due to radical production, the catalyst MgO/GAC plays an important role in mineralization (COD removal) of catechol. The catalytic potential of MgO/GAC composite with ozonation to mineralize catechol was 38.5% at catalyst level of 10 g/l and reaction time of 60 min.

**Conclusion:** Catalytic ozonation with MgO/GAC can be regarded as an important process with high capacity for degradation and mineralization of toxic and resistant to biodegradation chemical compounds at high concentrations.

**Keywords:** Catechol; Ozonation; MgO.

## مقایسه پتانسیل کاتالیزوری کامپوزیت MgO/Perlite، MgO/GAC و MgO/Pumice در فرایند ازن زنی کاتالیزوری برای تجزیه و معدنی سازی کاتکول

سید غلامرضا موسوی<sup>۱</sup>، علی احمد آقاپور<sup>۲\*</sup>، کامیار یغمائیان<sup>۳</sup>

۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس ۲. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران  
 ۳. دانشیار گروه پزشکی ارومیه ۴. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران  
 \* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۴۴۳۲۷۵۲۳۰۶ فکس: ۰۴۴۳۲۷۷۰۰۴۷ ایمیل: aaaghapour@gmail.com

### چکیده

**زمینه و هدف:** کاتکول یک ترکیب فنلی بوده و از طریق صنایع مختلف وارد محیط زیست می‌شود. هدف اصلی این طرح، تولید کامپوزیت MgO با پتانسیل کاتالیزوری بالا برای حذف ترکیب کاتکول از فاضلاب با استفاده از فرآیند ازن زنی می‌باشد. **روش کار:** برای تولید و پوشش دادن کریستال‌های MgO بر روی نگه‌دارنده‌ها شامل کربن فعال، گرانولی، پرلیت و پامیس، از روش سُل-ژل<sup>۱</sup> حرارتی استفاده گردید. برای تعیین غلظت کاتکول از کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) استفاده گردید.

**یافته‌ها:** هر سه کاتالیست تولید شده MgO/GAC، MgO/Perlite و Mgo/Pumice در افزایش راندمان حذف کاتکول موثر بودند. با این حال، کارایی کاتالیزوری GAC/MgO در حذف کاتکول نسبت به بقیه کاتالیزورها در pH های مختلف بیشتر بود و بعد از آن به ترتیب Perlite/MgO و Pumice/MgO قرار دارند. همچنین کاتالیست MgO/GAC به دلیل تولید رادیکال، نقش مهمی را در معدنی سازی (حذف COD) ترکیب کاتکول ایفا می‌نماید. پتانسیل کاتالیزوری MgO/GAC با ازن زنی در معدنی‌سازی کاتکول، در مقدار کاتالیست اضافه شده ۱۰ g/L و زمان واکنش ۶۰ دقیقه، ۳۸/۵ درصد بود.

**نتیجه گیری:** فرایند ازن زنی با کاتالیست MgO/GAC می‌تواند بعنوان یک فرایند تصفیه و پیش تصفیه با کارایی بالا برای تجزیه و معدنی سازی ترکیبات شیمیایی سمی و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی و در غلظت‌های زیاد، مطرح باشد.

**واژه‌های کلیدی:** کاتکول، ازن زنی، MgO

پذیرش: ۹۴/۴/۱۹

دریافت: ۹۳/۹/۹

### مقدمه

سرطان<sup>۱</sup> وابسته به سازمان بهداشت جهانی، کاتکول را از نظر سرطان‌زایی در گروه 2B طبقه بندی نموده است (۲). بنابراین تصفیه فاضلاب حاوی کاتکول، به دلیل آلوده ساختن محیط زیست و به خطر انداختن سلامتی انسان‌ها و حیوانات و گیاهان از اولویت و ضرورت خاصی برخوردار است. در تصفیه فاضلاب‌های دارای مواد آلی، فرایندهای بیولوژیکی به دلیل کارایی بالا، ارزان قیمت بودن و بهره‌برداری آسان، معمولاً اولین و قابل قبول‌ترین گزینه مطرح می‌باشند (۱،۳،۴). فرایندهای بیولوژیکی در تصفیه فاضلاب‌هایی

کاتکول یک ترکیب آلی با فرمول شیمیایی  $C_6H_6O_7$ ، از گروه ترکیبات فنلی بوده و از طریق صنایع مختلف مانند تولید سموم، داروسازی و سازنده لوازم آرایشی، رنگ سازی، رنگ‌رزی، لاستیک سازی، پلاستیک‌سازی، صنایع چوب و کارتن و کاغذ وارد محیط زیست می‌شود. همچنین فاضلاب پالایشگاه‌های نفت، صنایع پتروشیمی و صنایع سازنده قطران از زغال سنگ، وارد کننده ترکیبات فنلی از جمله کاتکول به محیط زیست هستند (۱). آژانس بین‌المللی تحقیقات

<sup>1</sup> International Agency for Research on Cancer

نانو کریستال MgO بر روی یک نگه‌دارنده<sup>۵</sup> می‌باشد. در صورتی که نگه‌دارنده به همراه نانو کریستال MgO به صورت بستر سیال در راکتور ازن زنی مورد استفاده قرار گیرد، سرعت واکنش‌های شیمیایی نیز به دلیل افزایش سرعت انتقال جرم و جذب ازن در آن، افزایش قابل توجهی پیدا می‌کند. ضمناً در این صورت نیازی به جداسازی نانو کریستال‌ها از فاضلاب نیز نخواهد بود (۱۶،۱۳). بنابراین در این طرح هدف اصلی انتخاب عامل نگه‌دارنده مناسب برای کریستال MgO و تولید کاتالیزور با پتانسیل کاتالیزوری بالا برای حذف ترکیب کاتکول از فاضلاب با استفاده از فرآیند ازن‌زنی در راکتور بستر سیال می‌باشد.

### روش کار

#### روش تولید کاتالیست‌ها (Perlite/MgO و Pumice/MgO)

در این مطالعه کربن فعال گرانوله شرکت مرک آلمان، پرلیت و پامیس تجاری تهیه و با استفاده از الک‌های استاندارد ASTM در محدوده اندازه ۲۰-۱۶ مش<sup>۶</sup> (۱۹/۱-۸۴۱/۰ میلی‌متر) دانه‌بندی گردید. کربن فعال گرانوله، پرلیت و پامیس، قبل از استفاده با آب مقطر شسته شد و در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. برای تولید و پوشش دادن کریستال‌های MgO بر روی نگه‌دارنده‌ها از روش روش سُل-ژل<sup>۷</sup> حرارتی استفاده گردید. در این روش در یک لیتر آب مقطر بدون یون، ۵۲/۵۵ گرم از نیترات منیزیم شش‌آبه  $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  با درصد خلوص بیش از ۹۹٪، حل گردید. تحت شرایط همزنی، سه میلی‌لیتر از سودسوزآور یک نرمال به آن اضافه و به منظور ایجاد سوسپانسیون یکنواخت  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  به مدت ۵ دقیقه همزنی شد. سپس ۵۰ گرم از هریک از نگه‌دارنده‌ها (کربن فعال، پرلیت و

که دارای ترکیبات سمی و مقاوم هستند، معمولاً نتایج رضایت بخشی ارائه نمی‌دهند (۷-۵). امروزه استفاده از روش‌های شیمیایی مانند فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته<sup>۱</sup> (AOPs) و فرایند ازن زنی کاتالیزوری<sup>۲</sup> (COP) به عنوان پیش تصفیه برای تبدیل اولیه ترکیبات سمی و مقاوم، به ترکیبات قابل تجزیه بیولوژیک با ساختار شیمیایی ساده، دارای طرفداران بیشتری می‌باشد (۷،۳). یکی از اکسیدان‌های مهم مورد استفاده در این فرایند ازن می‌باشد. از نقطه نظر اقتصادی، ازن زنی، جزء روش‌های گران محسوب می‌شود و استفاده از آن برای حذف و معدنی‌سازی ترکیبات آلی مقاوم مقرون به صرفه نمی‌باشد (۸،۷). مطالعه هسو<sup>۳</sup> و همکاران نشان داد که ازن زنی کاتکول در غلظت اولیه ۳ mM، موجب تبدیل بخش مهمی از آن به اسید اگزالیک می‌گردد که به دلیل سرعت واکنش پایین این اسید با ازن  $(10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$ ، تجزیه آن بسیار کند صورت می‌گیرد. بنابراین معدنی‌سازی کاتکول توسط ازن زنی، دشوار می‌باشد. یکی از تکنیک‌های افزایش قدرت اکسیدکنندگی ازن و کاهش مقدار ازن مورد نیاز، استفاده از کاتالیزور می‌باشد که در این صورت به این فرایند ازن زنی کاتالیزوری<sup>۴</sup> (COP<sup>۴</sup>) می‌گویند (۱۰،۹،۳). در صورت استفاده از کاتالیزور مناسب به همراه ازن زنی قدرت اکسیدکنندگی ازن (E0:2.07 V) به دلیل تولید رادیکال هیدروکسیل (E0: 2.80 V) افزایش قابل توجهی می‌یابد (۱۱،۷،۱). نانو کریستال MgO به عنوان یک کاتالیزور غیرسمی و فعال در حذف رنگ و فرمالدهید و فنل می‌باشد (۱۲،۴،۳). یکی از مهم‌ترین مشکلات اجرایی استفاده از نانوذرات از جمله MgO به صورت سوسپانسیون و معلق در فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب، جدا سازی مشکل و پرهزینه آن می‌باشد. یکی از راهکاری حل این مشکل، پوشش دادن

<sup>5</sup> Support

<sup>6</sup> Mesh

<sup>7</sup> Sol-Gel

<sup>1</sup> Advanced Oxidation Process

<sup>2</sup> Catalytic Ozonation Process

<sup>3</sup> Hsu

<sup>4</sup> Catalytic Ozonation Process

برای شناسایی و تعیین غلظت کاتکول از یک دستگاه کروماتوگرافی گازی با فشار بالا (HPLC) با مارک تجاری Agilent 1200، دتکتور UV-Vis با مارک تجاری Agilent 1200 DAD و ستون با مشخصات تجاری C18, Nucleodur, 250×4.6mm, 5 $\mu$ m استفاده گردید. فاز متحرک مورد استفاده برای اندازه‌گیری کاتکول شامل متانول: آب (۵۵:۴۵) با دبی ۱ mL/min بوده و اندازه‌گیری در طول موج ۲۷۵ nm و در درجه حرارت C ۲۳ صورت گرفت.

### روش آنالیز اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)<sup>۲</sup> و ازن

برای تعیین میزان معدنی شدن ترکیب کاتکول، کل فرآورده‌های آلی تولید شده از آزمایش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) و بر اساس روش استاندارد راکتور بسته به شماره ۵۲۲۰D کتاب روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب صورت گرفت (۱۵). برای اندازه‌گیری غلظت ازن ورودی به راکتور از روش استاندارد ۲۳۵۰E کتاب روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب، استفاده شد (۱۵). برای روا بودن داده‌ها از دستگاه‌های کالیبره‌شده HPLC و اسپکتروفتومتر برای اندازه‌گیری غلظت کاتکول و COD در نمونه‌ها استفاده گردید. برای بررسی پایایی داده‌ها، همه اندازه‌گیری‌ها بصورت دوبار تکرار و در صورت نیاز سه بار تکرار انجام گرفت.

### یافته‌ها

**انتخاب کاتالیست مناسب برای افزایش کارایی ازن زنی تنها<sup>۳</sup> (SOP) در حذف کاتکول**  
برای انتخاب کاتالیست مناسب، کارایی کامپوزیت‌های Pumice/MgO، Perlite/MgO و GAC/MgO در افزایش راندمان حذف کاتکول مطالعه و نتایج در نمودار ۱ نشان داده شده است. بطوریکه ملاحظه

پامیس) به آن اضافه گردید و به مدت یک ساعت به آرامی هم زده شد. در ادامه، بعد از یک ساعت ته نشینی، مایع رویی آن تخلیه گردید. سوسپانسیون Mg(OH)<sub>2</sub> به همراه عوامل نگه‌دارنده در دمای C ۱۰۰ به مدت ۳ ساعت خشک شد. برای تبدیل Mg(OH)<sub>2</sub> به کریستال MgO و پوشش دادن آن بر روی عوامل نگه‌دارنده از روش کلسینه کردن در هوا<sup>۱</sup> با دمای C ۵۰۰ به مدت دو ساعت و مطابق با روش ارائه شده توسط موسوی و همکاران استفاده گردید (۳).

### راکتور ازن زنی تنها و ازن زنی کاتالیزوری

شمای کلی راکتور مورد استفاده در شکل ۱ آورده شده است. راکتور مورد استفاده در مقیاس آزمایشگاهی و از جنس شیشه و استوانه ای شکل با مشخصات حجم مفید ۲۵۰ mL و دارای حباب ساز ریز جهت پخش ازن در آب بوده و به صورت ناپیوسته و با حجم نمونه ۱۰۰ ml بهره برداری گردید. دستگاه تولید کننده ازن مورد استفاده با مارک تجاری ARDA و با مدل AEGCOG-2A و توان تولید ازن ۵ g/h با تغذیه هوا بود. از دبی سنج کالیبره شده SKC با دامنه اندازه‌گیری ۳۰۰-۵۰۰ ml/min برای اندازه‌گیری و تنظیم دبی گاز ورودی به راکتور از دبی سنج کالیبره شده با مارک تجاری SKC، با محدوده دبی قابل اندازه‌گیری ۳۰۰-۳۰۰۰ ml/min استفاده گردید. جریان گاز ورودی به راکتور در محدوده ۱۵۰۰-۱۰۰۰ ml/min بود و برای ایجاد اختلاط در راکتور از همزن مغناطیسی با سرعت چرخشی ۱۰۰ دور در دقیقه استفاده شد. برای مقایسه پتانسیل کاتالیزوری هریک کامپوزیت‌های تهیه شده، از دوز کاتالیست ۲۰ g/L، دوز ازن ۲/۱ mg/min، زمان واکنش ۲۰ min، pHهای ۳، ۴، ۸ و ۱۰ و غلظت اولیه کاتکول ۱۰۰۰ mg/L استفاده شد.

### روش آنالیز کاتکول

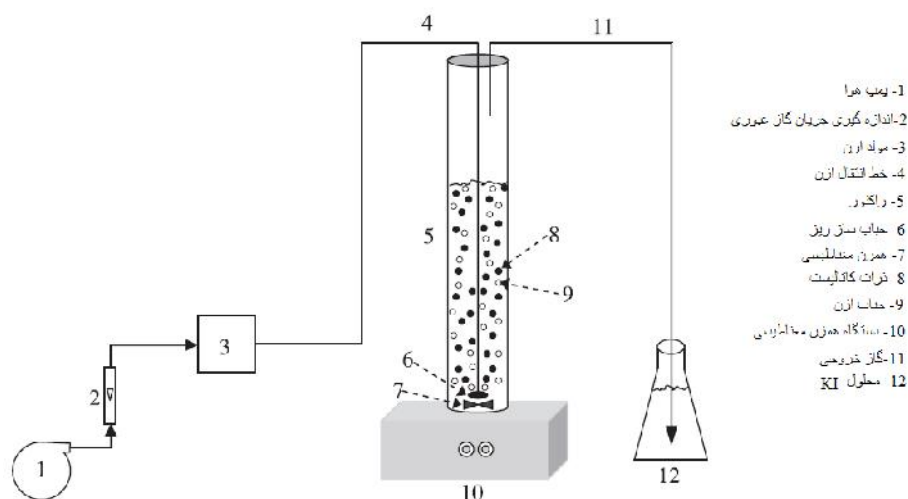
<sup>۲</sup> Chemical Oxygen Demand

<sup>۳</sup> Sole Ozonation Process

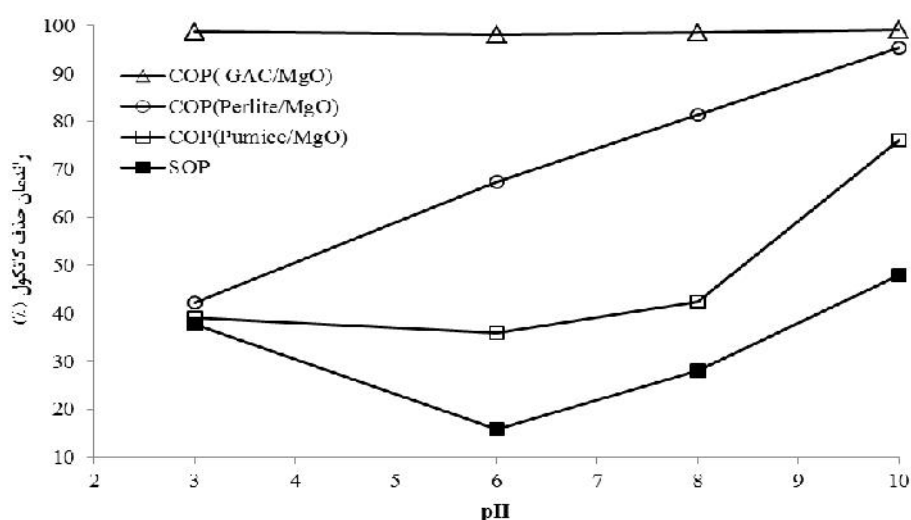
<sup>۱</sup> Calcinated in Air

می‌گردد هر سه کاتالیست در افزایش راندمان حذف کاتکول موثرند ولی GAC/MgO در pHهای مختلف، تأثیر بیشتری از بقیه داشته و بعد از آن به ترتیب Pumice/MgO و Perlite/MgO قرار دارند. کاتالیست Perlite/MgO نیز در  $pH = 10$  دارای قدرت هم‌افزایی نزدیک به GAC/MgO می‌باشد.

می‌گردد هر سه کاتالیست در افزایش راندمان حذف کاتکول موثرند ولی GAC/MgO در pHهای مختلف، تأثیر بیشتری از بقیه داشته و بعد از آن به ترتیب



شکل ۱. شمای راکتور ازن زنی کاتالیزوری



نمودار ۱. مقایسه تأثیر Perlite/MgO, Pumice/MgO و GAC/MgO در افزایش کارایی SOP

شرایط کاری: غلظت اولیه کاتکول:  $1000 \text{ mg/L}$ ، دوز کاتالیست:  $20 \text{ g/L}$ ، دوز ازن  $2 \text{ mg/min}$  و زمان واکنش  $20 \text{ min}$

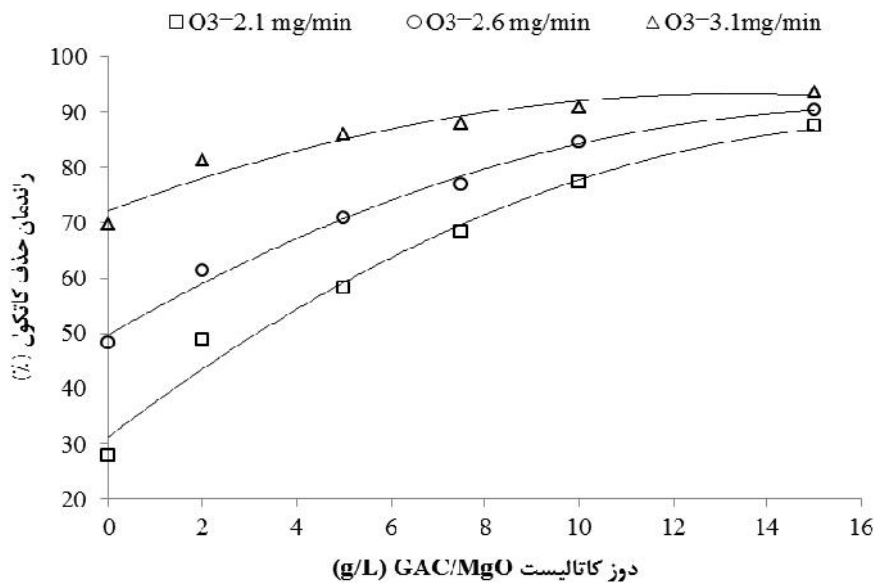
تعیین گردید. کاتکول و ترکیبات دارای COD باقیمانده در Pumice/MgO ناچیز بود. با توجه به واپاشی کامپوزیت Perlite/MgO و حل شدن آن در محیط آبی، امکان تعیین مقدار کاتکول و ترکیبات دارای COD باقیمانده در آن فراهم نشد.

مقدار کاتکول و ترکیبات دارای COD ناشی از تجزیه آن که در کاتالیست GAC/MgO جذب شده و بعد از اتمام فرایند ازن زنی کاتالیزوی در آن باقیمانده اند، در شرایط محیط بازی ( $\text{NaOH} = 0.1 \text{ N}$  و  $t = 1 \text{ h}$ ) استخراج گردید که مقادیر آن به ترتیب ۵٪ و ۱۱٪

**اثر دوز ازن و کاتالیست بر تجزیه کاتکول در فرایندهای SOP و COP**

برای درک بهتر اثر دوز ازن و کاتالیست در تجزیه کاتکول، در این مطالعه اثر همزمان دوز ازن و کاتالیست در فرایندهای SOP و COP مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن در نمودار ۲ آورده شده است. بطوریکه در نمودار ۲ ملاحظه می‌گردد با افزایش دوز کاتالیست و ازن راندمان حذف کاتکول دارای روند افزایشی می‌باشد. از طرفی با افزایش دوز ازن در فرایند SOP بیشتر از فرایند COP می‌باشد بطوریکه با افزایش دوز ازن از ۲/۱ به

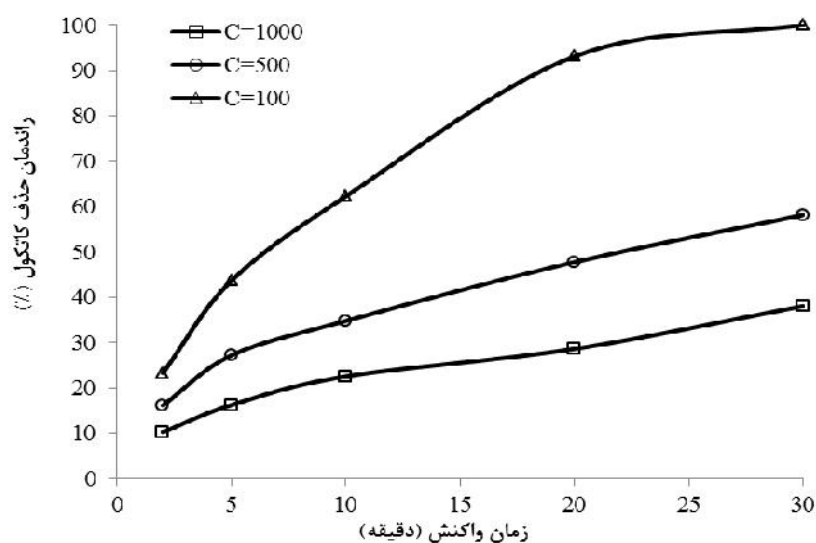
۳/۱ mg/min، راندمان حذف کاتکول از ۲۸٪ به ۷۰٪ می‌رسد. این در حالی است که در شرایط مشابه با SOP، کارایی فرایند COP با GAC/MgO در مقدار دوز کاتالیست افزوده شده به راکتور معادل با g/L ۱۵، از ۸۷٪ به ۹۳٪ می‌رسد. در شرایط دوز بهینه کاتالیست (۱۰ g/L)، افزایش راندمان تجزیه کاتکول در فرایند COP نسبت به SOP یا اصطلاحاً اثر هم افزایی کاتالیست GAC/MgO با ازن در دوزهای ازن زنی ۲/۱، ۲/۶، ۳/۱ mg/min به ترتیب ۴۹٪، ۳۶٪ و ۲۱٪ بوده است.



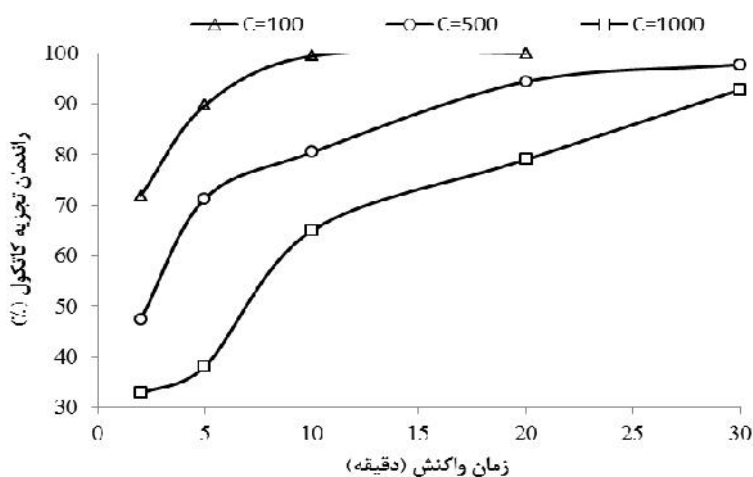
نمودار ۳. اثر دوز ازن و کاتالیست در تجزیه کاتکول در فرایندهای SOP و COP  
شرایط کاری: غلظت کاتکول: ۱۰۰۰ mg/L، زمان واکنش ۲۰ min و pH ۸

۱۰۰ بعد از ۳۰ دقیقه ازن زنی به ترتیب به ۳۸٪، ۵۸٪ و ۱۰۰٪ می‌رسد. در حالی که طبق نمودار ۵، راندمان تجزیه کاتکول در فرایند COP، برای غلظت ۱۰۰۰ و ۵۰۰ mg/L بعد از ۳۰ دقیقه به ترتیب ۹۳٪ و ۹۸٪ و برای ۱۰۰ mg/L بعد از ۱۰ دقیقه به ۹۹/۵٪ می‌باشد. بنابراین تاثیر غلظت بر فرایند SOP بیشتر از COP می‌باشد.

**مطالعه اثر غلظت کاتکول بر تجزیه آن در فرایندهای SOP و COP با کاتالیست GAC/MgO**  
برای بررسی اثر غلظت کاتکول بر تجزیه آن در فرایندهای SOP و COP، از سه غلظت ۱۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ mg/L استفاده گردید و نتایج آن به ترتیب در نمودارهای ۶ و ۵ آورده شده است. بطوریکه در نمودار ۶ ملاحظه می‌گردد، راندمان تجزیه کاتکول در فرایند SOP در غلظت‌های ۱۰۰۰، ۵۰۰ و



نمودار ۴. راندمان تجزیه کاتکول در فرایند SOP در غلظت‌های مختلف آن  
شرایط کاری: دوز ازن ۲/mg/min، pH:۸

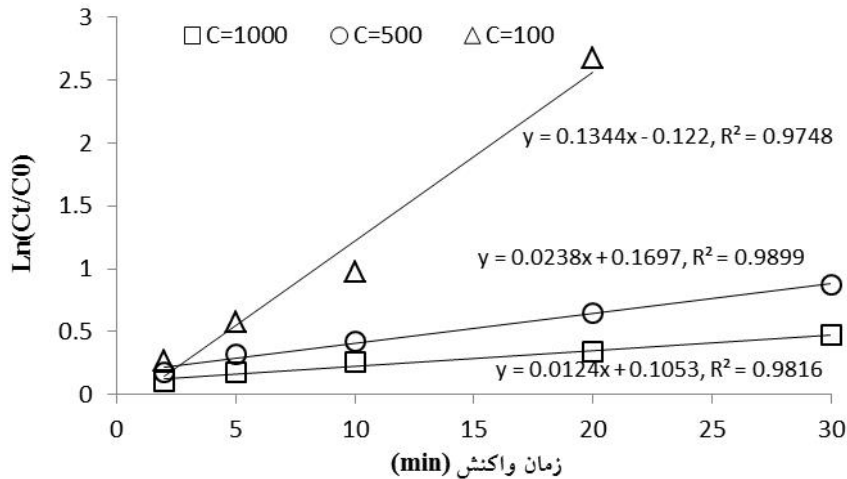


نمودار ۵. راندمان تجزیه کاتکول در فرایند COP با کاتالیست GAC/MgO در غلظت‌های مختلف کاتکول  
شرایط کاری: دوز ازن ۲/mg/min، pH:۸

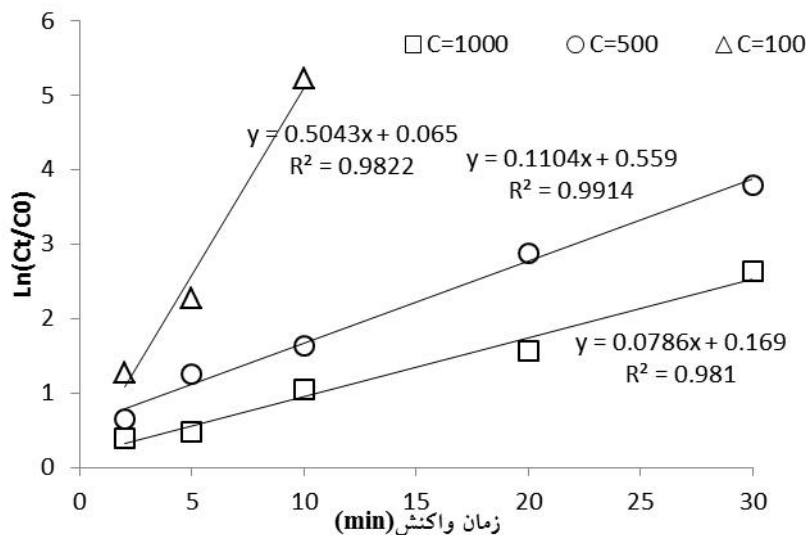
سرعت تجزیه کاتکول در هر دو فرایند، در غلظت‌های پایین‌تر بیشتر از غلظت‌های بالاتر می‌باشد. سرعت تجزیه کاتکول در فرایند COP در غلظت‌های مختلف، خیلی بالاتر از فرایند SOP می‌باشد.

#### کنتیک تجزیه کاتکول در غلظت‌های مختلف در SOP و COP با کاتالیست GAC/MgO:

کنتیک تجزیه کاتکول در SOP و COP در غلظت‌های مختلف آن، مطابق با نمودارهای ۶ و ۷ می‌باشد. بطوریکه ملاحظه می‌گردد نتایج بدست‌آمده در هر دو فرایند SOP و COP با واکنش‌های درجه اول کاذب مطابقت زیادی دارند.



نمودار ۶. کنتیک تجزیه کاتکول در فرایند SOP در غلظت‌های مختلف آن (شرایط کاری: دوز ازن ۲/۱ mg/min، pH: ۸)



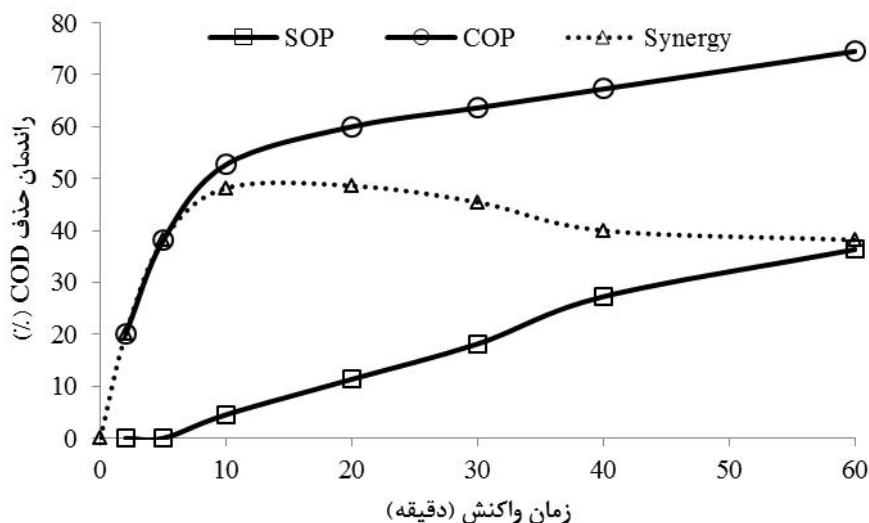
نمودار ۷. کنتیک تجزیه کاتکول در فرایند COP با کاتالیست GAC/MgO (شرایط کاری: دوز ازن ۲/۱ mg/min، pH ۸)

افزایش یکنواخت می‌باشد. در فرایند COP، راندمان حذف کاتکول در ۱۰ دقیقه اول دارای روند افزایشی شدید بوده و بعد از آن دارای روند افزایشی نسبتاً کم و یکنواخت می‌باشد. راندمان حذف COD در فرایند SOP و COP بعد از ۶۰ دقیقه به ترتیب به ۳/۳۶٪ و ۵/۷۴٪ رسید. همچنین راندمان حذف COD در COP همواره بالاتر از SOP می‌باشد. بیشتر اثر هم افزایی کاتالیزور GAC/MgO با ازن در زمان واکنش ۲۰ دقیقه رخ داد.

### معدنی سازی کاتکول (حذف COD) در فرایندهای SOP و COP

برای بررسی میزان معدنی سازی کاتکول در فرایندهای SOP و COP و تعیین اثر کاتالیست GAC/MgO در آن، راندمان حذف COD در شرایط بهینه انتخاب شده (دوز کاتالیست ۱۰ g/L، دوز ازن ۲/۱ mg/min و pH ۸) و محدوده زمان واکنش ۲-۶۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج آن در نمودار ۸ آورده شده است. بطوری که در نمودار ۸ ملاحظه می‌گردد با افزایش زمان واکنش، راندمان حذف COD در فرایند SOP دارای روند





نمودار ۸. تعیین میزان معدنی سازی کاتکول در فرایندهای SOP و COP) شرایط کاری: غلظت کاتکول: ۱۰۰۰mg/L، زمان واکنش ۲۰ و ۸ pH

## بحث

### انتخاب کاتالیست مناسب برای افزایش کارایی SOP در حذف کاتکول

بر اساس نتایج بدست آمده در این مطالعه، هر سه کاتالیست  $\text{Pumice/MgO}$ ،  $\text{Perlite/MgO}$  و  $\text{GAC/MgO}$  دارای قدرت کاتالیستی در افزایش راندمان حذف کاتکول با فرایند ازن زنی می‌باشند. کاتالیست  $\text{GAC/MgO}$  در pHهای مختلف، دارای قدرت کاتالیستی تقریباً نزدیک به هم و بیشتر از بقیه کاتالیست‌ها می‌باشد. بطوری که قبلاً اشاره شد، ترکیب  $\text{MgO}$  به عنوان یک ترکیب قلیایی با ثابت تفکیک اسیدی  $\text{pKa} = 9/45$  و  $\text{pHzpc} = 12/4$  مطرح بوده و در افزایش pH آب می‌تواند نقش مهمی را ایفا نماید (۱۷، ۱۶، ۳). بالا بودن میزان بالای پوشش  $\text{MgO}$  در سطوح کاتالیست  $\text{GAC/MgO}$  می‌تواند یک دلیل مهم برای نزدیک بودن نقش کاتالیستی آن در pHهای مختلف باشد. از طرف دیگر، بیشتر بودن راندمان حذف کاتکول در pHهای مختلف در COP نشان‌دهنده این است که  $\text{GAC/MgO}$  پتانسیل بسیار بالایی در تشدید سرعت تجزیه ازن و تولید رادیکال هیدروکسیل دارد و استفاده از آن، به لحاظ رویکرد

اقتصادی باعث کاهش در هزینه‌های تصفیه مورد نیاز برای تغییرات pH، لزوم خنثی‌سازی آن برای تصفیه متعاقب با فرآیندهای بیولوژیکی یا دفع به محیط زیست می‌گردد.

قدرت کاتالیستی، کاتالیست‌های  $\text{Perlite/MgO}$ ،  $\text{Pumice/MgO}$  در pHهای بالاتر به ویژه در pH ۱۰، خیلی بالاتر از بقیه pHها می‌باشد. در فرایند ازن زنی، با افزایش pH، نقش مکانیسم غیرمستقیم نیز در تجزیه ترکیبات آلی موجود در آب افزایش می‌یابد. در مکانیسم غیرمستقیم ازن، رادیکال‌های هیدروکسیل با پتانسیل اکسیداسیون بالا تولید می‌گردد که می‌تواند توانایی فرایند را در تجزیه ترکیبات آلی افزایش دهد (۱۸). از طرف دیگر، ثابت تفکیک اسیدی ترکیب کاتکول ( $\text{pKa}$ ) که بیانگر میزان یونیزاسیون ترکیب در آب می‌باشد، برابر  $9/45$  می‌باشد و در pH بالاتر از آن، بخش مهمی از کاتکول به حالت یونی<sup>۱</sup> تبدیل می‌گردد که در این حالت، قدرت واکنش پذیری آنها با ازن و به ویژه رادیکال‌های هیدروکسیل بالاتر از حالت غیر یونی کاتکول می‌باشد (۱۰). بنابراین افزایش راندمان حذف

<sup>1</sup> Dissociated or Ionic Form

توجه غیررسمی بودن  $MgO$ ، ورود ناچیز آن به محیط‌های آبی نیز آنچنان مشکل ساز نخواهد بود (۳). از طرف دیگر، مقدار باقیمانده کاتکول و ترکیبات دارای COD در  $GAC/MgO$  در شرایط ازن زنی کاتالیزوری ناچیز بوده و بنابراین بخش مهمی از کاتکول و ترکیبات میانی تولیدی از آن تجزیه شده و به ترکیبات ساده‌تر نظیر  $CO_2$  و اسیدهای آلی بی‌خطر، تجزیه می‌گردد. بنابراین از بین سه کاتالیست فوق،  $GAC/MgO$  بدلیل داشتن پتانسیل بالای کاتالیستی و قدرت هم‌افزایی بیشتر با ازن به عنوان کاتالیست مناسب انتخاب می‌گردد.

#### اثر دوز ازن و کاتالیست بر تجزیه کاتکول در فرایندهای SOP و COP

بطوری که در نمودار ۳ ملاحظه می‌گردد با افزایش دوز کاتالیست و ازن راندمان حذف کاتکول دارای روند افزایشی می‌باشد با افزایش دوز ازن، افزایش کارایی حذف کاتکول در فرایند SOP بیشتر از فرایند COP می‌باشد و با افزایش دوز کاتالیست، تاثیر دوز ازن در افزایش کارایی حذف کاتکول کم رنگ تر می‌شود. افزایش دوز کاتالیست واکنش‌های تجزیه کاتکول را از روش مستقیم واکنش با ازن به روش اکسیداسیون غیرمستقیم یا واکنش با رادیکال‌ها تغییر داده و کارایی ازن را بالاتر می‌برد. بنابراین نیاز به دوزهاژ پایین ازن می‌باشد. در شرایط دوز بهینه کاتالیست ( $10 \text{ g/L}$ )، افزایش راندمان تجزیه کاتکول در فرایند COP نسبت به SOP در دوزهای ازن زنی  $2/1$ ،  $2/6$  و  $3/1 \text{ mg/min}$  به ترتیب  $49\%$ ،  $36\%$  و  $21\%$  بوده است. بنابراین در دوز ازن زنی  $2/1 \text{ mg/min}$  اثر هم‌افزایی کاتالیست در تجزیه کاتکول بیشتر از سایر دوزها است. بطوریکه در نمودار ۳ ملاحظه می‌گردد هم دوز ازن و هم دوز کاتالیست در افزایش کارایی فرایند موثرند. با این حال با تقویت نقش ازن زنی بوسیله افزایش دوز آن به  $3/1 \text{ mg/min}$ ، نقش افزایش دوز کاتالیست تضعیف می‌گردد. بنابراین در شرایط دوز ازن بالا، نقش دوز

کاتکول در pHهای بالاتر می‌تواند به تولید رادیکال‌ها و یونیزه شدن کاتکول در آب مرتبط باشد.

کاتالیست  $Perlite/MgO$  توانسته قدرت هم‌افزایی نزدیک به  $GAC/MgO$  در pH ۱۰، تولید نماید ولی بعد از استفاده در فرایند COP، ساختار آن از هم پاشیده شده و بخش مهمی از آن به صورت محلول در آب در می‌آید. این موضوع می‌تواند به از هم پاشیده شدن خود کاتالیست  $Perlite/MgO$  در pH بالا مرتبط باشد. بخش مهمی از ساختار شیمیایی پرلیت مربوط به سیلیس ( $SiO_2$ ) بوده و اکسیدهای فلزات نظیر آلومینیوم، آهن، منیزیم نیز می‌تواند در آن باشد. این ترکیبات نیز می‌توانند نقش کاتالیزوری را در حضور ازن ایفا نمایند. پایداری کاتالیست در فرایند، یکی از خصوصیات مهم کاتالیست جهت استفاده مجدد از آن می‌باشد. بنابراین کاتالیست  $Perlite/MgO$ ، با وجود افزایش کارایی ازن، دارای قابلیت استفاده مجدد نمی‌باشد.

بطور کلی از نظر قدرت کاتالیستی، بعد از کاتالیست  $GAC/MgO$ ، سه ترتیب  $Perlite/MgO$  و  $Pumice/MgO$  قرار دارند. قدرت بالای عملکرد کاتالیست  $GAC/MgO$  در pHهای مختلف و بالا بودن قدرت کاتالیستی آن در مقایسه با سایر کاتالیست‌ها می‌تواند به مساحت سطح ویژه بالای کربن فعال ( $1212 \text{ m}^2/\text{g}$ ) در مقایسه با پرلیت و پامیس ( $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) و در نتیجه فراهم آوردن سطح بالا و در نتیجه امکان پوشش زیاد  $MgO$  در سطوح آن مربوط باشد. بررسی‌های انجام شده توسط آقاپور و همکاران با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>۱</sup> و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۲</sup> (EDX)، نشان می‌دهد که مقدار خیلی بالایی از  $Mg$  پس از ۵ بار استفاده در فرایند ازن زنی، همچنان در سطح کربن فعال گرانولی (GAC) باقیمانده و وارد محیط‌های آبی نشده است (۱۹). با

<sup>1</sup> Scanning Electron Microscope

<sup>2</sup> Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy

کاتالیست تحت تاثیر دوز ازن بالا قرار می‌گیرد. با توجه به اینکه هدف از کاربرد کاتالیست در فرایند ازن زنی، کاهش دوز ازن مصرفی به دلیل بالا بودن هزینه‌های بالای تولید آن می‌باشد. بنابراین بهتر است از دوز ازن پایین ( $2/1 \text{ mg/min}$ ) که در آن نقش کاتالیست به نحو بهتری ایفا شده و تحت تاثیر دوز ازن زنی بالا قرار نمی‌گیرد، استفاده شود.

### مطالعه اثر غلظت کاتکول بر تجزیه آن در فرایندهای SOP و COP

مقایسه نتایج حاصل از این فرایندها نشان می‌دهد که تاثیر غلظت بر فرایند SOP بیشتر از COP می‌باشد و ظرفیت آن در تصفیه فاضلاب‌های غلیظ، پایین‌تر از COP می‌باشد. این موضوع می‌تواند به سرعت پایین واکنش‌های شیمیایی در SOP مرتبط باشد. بطوری‌که در این مقاله مطرح شده، سرعت واکنش‌های تجزیه کاتکول  $3/7-6/5$  برابر؛ کمتر از سرعت واکنش‌های تجزیه در COP می‌باشد. بنابراین افزایش غلظت کاتکول در کارایی فرایند SOP که دارای سرعت تجزیه کمتری است، دارای تاثیر گذاری بیشتری می‌باشد.

با مقایسه تاثیر غلظت بر کارایی فرایندهای SOP و COP، هم چنین می‌توان استنباط کرد که فرایند COP در همه غلظت‌ها بویژه در غلظت‌های بالاتر خیلی بهتر از فرایند SOP عمل نموده است. در صورت استفاده از فرایند COP برای تجزیه کاتکول به ویژه در غلظت‌های پایین مانند  $100 \text{ mg/L}$ ، نیاز به زمان واکنش خیلی پایین‌تر از SOP خواهد بود که در نتیجه آن حجم راکتور و هزینه‌های مربوط به آن نیز کاهش می‌یابد.

### کنتیک تجزیه کاتکول در غلظت‌های مختلف در SOP و COP

نتایج بدست آمده در هر دو فرایند SOP و COP با واکنش‌های درجه اول کاذب مطابقت زیادی دارند. سرعت تجزیه کاتکول در هر دو فرایند، در غلظت‌های پایین تر بیشتر از غلظت‌های بالاتر

می‌باشد. سرعت تجزیه کاتکول در فرایند COP در غلظت‌های مختلف، خیلی بالاتر از فرایند SOP می‌باشد. بطوریکه ثابت سرعت واکنش تجزیه کاتکول در فرایند COP در غلظت‌های  $1000$ ،  $500$  و  $100 \text{ mg/L}$  به ترتیب  $6/5$ ،  $4/8$  و  $3/7$  برابر نسبت به SOP بیشتر است. بنابراین فرایند COP در غلظت‌های بالاتر نسبت به فرایند SOP از سرعت تجزیه بیشتری نیز برخوردار می‌باشد. به عبارت دیگر قدرت و ظرفیت تصفیه فرایند COP نسبت به SOP خیلی بالاتر می‌باشد و بار آلی بالاتری را می‌تواند دریافت نماید.

### معدنی سازی کاتکول (حذف COD) در فرایندهای SOP و COP

بطوری که ملاحظه می‌گردد با افزایش زمان واکنش، راندمان حذف COD در هر دو فرایند SOP و COP افزایش یافته و بعد از  $60$  دقیقه به ترتیب به  $36/3\%$  و  $74/5\%$  می‌رسد. ضمناً راندمان حذف COD در فرایند COP همواره بالاتر از SOP می‌باشد. این موضوع به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل مربوط می‌باشد. رادیکال‌های هیدروکسیل دارای قدرت اکسیداسیون غیرانتخابی و بالاتر از مولکول ازن هستند. از طرف دیگر، کاتکول پس از تجزیه در فرایند SOP نهایتاً به اسید اگزالیک تبدیل می‌گردد و به دلیل ثابت سرعت واکنش خیلی پایین آن ترکیب با ازن ( $10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 10^4 < k_{O_3}$ )، در زمان واکنش‌های متعارف، این ترکیب عملاً تجزیه نشده و به ترکیبات معدنی نهایی ( $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$ ) تبدیل نمی‌شود ( $20$ ). در نتیجه همچنان به عنوان ترکیب آلی دارای COD در پساب باقی می‌ماند. در حالی که ثابت سرعت واکنش اسید اگزالیک با رادیکال‌های هیدروکسیل ( $6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )  $10 \times 1/4 < k_{OH}$ ، خیلی بالا بوده و اسید اگزالیک عملاً در فرایند COP به راحتی می‌تواند معدنی سازی گردد ( $21,18$ ). بنابراین معدنی‌سازی در فرایند COP خیلی بالاتر از SOP می‌باشد. مقایسه کارایی فرایند COP و SOP در زمان واکنش‌های

تصفیه و پیش تصفیه مهم و با قدرت تصفیه بالا برای تجزیه و معدنی سازی ترکیبات شیمیایی سمی و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی و در غلظت های بالا مطرح باشد. همچنین این فرایند می تواند بعنوان پیش تصفیه فرایندهای بیولوژیک مورد استفاده قرار گرفته و در افزایش ظرفیت تصفیه خانه های فاضلاب موثر واقع گردد.

### تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از رساله با عنوان «مطالعه حذف کاتکول از فاضلاب توسط فرایند ترکیبی ازن زنی کاتالیز شده با نانو کریستال MgO تثبیت شده بر روی بستر سیال و فرایند بیولوژیکی RBBR» در مقطع دکتری تخصصی در سال ۱۳۹۱ می باشد که با حمایت مالی دانشگاه تربیت مدرس اجرا شده است.

مختلف نشان می دهد که بیشترین اثر هم افزایی کاتالیست GAC/MgO با ازن در حذف COD، در زمان واکنش ۲۰ دقیقه بوجود آمده و مقدار آن برابر با ۴۸/۶٪ می باشد. بنابراین زمان واکنش ۲۰ دقیقه به دلیل بالابودن اثر هم افزایی بالای کاتالیست با ازن در معدنی سازی کاتکول، به عنوان زمان واکنش بهینه انتخاب گردید.

### نتیجه گیری

هر سه کامپوزیت تولید شده دارای نقش کاتالیزوری با ازن می باشند ولی از بین آنها تاثیر MgO/GAC در حذف کاتکول خیلی بالاتر از بقیه می باشد. ضمناً کاتالیست MgO/GAC به دلیل تولید رادیکال، نقش مهمی را در معدنی سازی (حذف COD) ترکیب کاتکول ایفا می نماید. بنابراین فرایند ازن زنی با کاتالیست MgO/GAC می تواند بعنوان یک فرایند

### References

- 1- Mandal A, Ojha K, Deb AK, Bhattacharjee S. Removal of catechol from aqueous solution by advanced photo-oxidation process. *Chemical Engineering Journal* 2004;102:203-8.
- 2- IARC. Summaries & Evaluations catechol 1999.
- 3- 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; 97:160-7.
- 4- Moussavi G, Yazdanbakhsh A, Heidarizad M. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O<sub>3</sub>/MgO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process integrated with the biological treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;171:907-13.
- 5- Lapertot M, Pulgarín C, Fernández-Ibañez P, Maldonado M, Pérez-Estrada L, Oller I. Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Resource* 2006;40:1086-94.
- 6- Muñoz R, Guieysee B. Algal-bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: a review. *Water Resour.* 2006;40:2799-815.
- 7- Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez JA. Review Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of the Total Environment*. 2011;409:4141-66.
- 8- Li L, Zhu W, Zhang P, Chen Z, Han W. Photocatalytic oxidation and ozonation of catechol over carbon-black-modified nano-TiO<sub>2</sub> thin films supported on Al sheet *Water Research*. 2003;37 3646-51.
- 9- Canton C, Esplugas S, Casado J. Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003 43 139-49.
- 10- Hsu YC, Yang HC, Liu JW, Chen JH. The Ozonations of Catechol and Hydroquinone Solutions Using Gas-Inducing Reactor. *Journal-Chinese Institute of Environmental Engineering*. 2003;13(3):151-8.

- 11- Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Gómez-Serrano V, Álvarez PM, Alvim-Ferraz MCM, Dias JM. Review Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;187:1–23.
- 12- Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. *Chemical Engineering Journal*. 2009;152:1–7.
- 13- Moussavi G, Aghapour AA, Yaghmaeian K. The degradation and mineralization of catechol using ozonation catalyzed with MgO/GAC composite in a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2014;249(0):302-10.
- 14- Tisa F, Abdul Raman AA, Wan Daud WMA. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review. *Journal of Environmental Management*. 2014;146(0):260-75.
- 15- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th, editor. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
- 16- Mehta M, Mukhopadhyay M, Christian R, Mistry N. Synthesis and characterization of MgO nanocrystals using strong and weak bases. *Powder Technology*. 2012;226: 213-21.
- 17- Gulkova D, Olcova OS, Zdražil M. Preparation of MgO catalytic support in shaped mesoporous high surface area form. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2004;76:137-49.
- 18- Legube B, Leitner NKV. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today*. 1999; 53:61–72.
- 19- Aghapour AA, Moussavi G, Yaghmaeian K. Degradation and COD removal of catechol in wastewater using the catalytic ozonation process combined with the cyclic rotating-bed biological reactor. *Journal of Environmental Management*. 2015;157:262-6.
- 20- Hsu YC, Yang HC, Liu JW, Chen JH. The Ozonations of Catechol and Hydroquinone Solutions Using Gas-Inducing Reactor. *J Chin Inst Environ Eng*. 2003;13(3):151-8.
- 21- Kasprzyk-Hordern B, ZiÅek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003;46(4):639-69.