

## تعیین کارایی فرایند از ناسیون کاتالیزوری / راکتور بیولوژیکی SBR در کاهش سمیت، معدنی سازی و تصفیه پذیری پساب حاوی فنل

یوسف دادبان شهامت<sup>۱\*</sup>، مهدی فرزادکیا<sup>۲</sup>، سیمین ناصری<sup>۳</sup>، امیر حسین محوی<sup>۴</sup>، میترا غلامی<sup>۵</sup>، علی اسرافیلی<sup>۶</sup>

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۲/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۵/۲۴

### چکیده:

زمینه و هدف: فنل یکی از آلاینده‌هایی است که در پساب‌های صنعتی وجود دارد و به علت سمیت آن برای سیستم‌های بیولوژیکی از فرایندهای پیش تصفیه مختلفی استفاده می‌گردد. هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرایند تلفیقی از ناسیون کاتالیزوری (COP) و راکتور ناپیوسته متوالی (SBR) برای تصفیه و حذف سمیت این نوع پساب‌ها است.

روش بررسی: در این تحقیق اثر COP بر حذف فنل، مواد آلی و مقدار سمیت مورد بررسی قرار گرفت. بمنظور تعیین سمیت حاد پساب و شناسایی ترکیبات واسطه‌ای تولید شده، به ترتیب از آزمون زیستی توسط دافنی مگنا و دستگاه GC/MS استفاده گردید. سپس حذف فنل و COD پساب پیش تصفیه شده در راکتور بیولوژیکی SBR مورد تحقیق قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که در بهترین شرایط فرایند COP غلظت فنل و COD باقیمانده پس از زمان واکنش ۶۰ min به ترتیب از ۵۰۰ mg/L و ۱۱۶۲ mg/L به ۷/۵ mg/L و ۳۵۱ mg/L رسید و سمیت پساب خام (TU=۳۶) پس از افزایش در مراحل ابتدایی، به طور موثری در انتهای واکنش حذف گردید (TU=۲/۲۳). تلفیق این فرایند و SBR نیز توانست میزان غلظت فنل و COD را به کمتر از حد قابل تشخیص توسط دستگاه HPLC و ۱۸ mg/L برساند.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان دادند که فرایند از ناسیون کاتالیزوری دارای تاثیر بسیار بالایی بر تجزیه، سمیت‌زدایی و معدنی‌سازی فنل بوده و تلفیق این فرایند با SBR می‌تواند به طور موثر و مقرون بصره‌ای فاضلاب‌های سمی حاوی فنل را تصفیه نماید.

واژگان کلیدی: از ناسیون کاتالیزوری، آزمون زیستی، فنل، SBR

## مقدمه

فنل یکی از آلاینده‌های سمی است که در صنایع شیمیایی پلاستیک‌سازی، چوب و کاغذ، رنگ، پتروشیمی، دارو و روغن زیتون در محدوده غلظت  $1600 - 0/1$  mg/L تولید می‌گردد. سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (EPA) مقدار فنل را برای آب‌های سطحی کمتر از 1 ppb پیشنهاد نموده است (۱). بر این اساس، به منظور جلوگیری از مخاطرات بهداشتی و زیست محیطی، تصفیه فاضلاب‌های حاوی فنل، قبل از تخلیه به محیط، ضروری است.

روش‌های متعددی از قبیل بیولوژیکی، حرارتی، فیزیکی و شیمیایی نظیر تبخیر، فیلتراسیون، اسمز معکوس، جذب، کواگولاسیون، اکسیداسیون شیمیایی و تعویض یون برای تصفیه فنل به کار رفته است (۲، ۳). در روش‌های بیولوژیکی به علت سمیت، تجزیه‌ناپذیری و اثر بازدارندگی فنل بر متابولیسم میکروبی، زمان ماند‌های طولانی برای حذف آن، در غلظت‌های اندک، مورد نیاز است که تصفیه فاضلاب را از لحاظ هزینه‌های سرمایه‌ای و بهره‌برداری غیر اقتصادی می‌نماید (۲). روش حرارتی، به علت مشکلات بهره‌برداری و تولید آلاینده‌ها در هوا، مطلوب نیست و همچنین مهم‌ترین مشکل فرایندهای جذب، اشباع سریع جاذب و نیاز به احیای مجدد آن است. انسداد غشاهای و تکنولوژی پیشرفته و هزینه بالای تعویض و سرویس آنها از معایب سیستم‌های غشایی است و سرعت پایین فرایند تصفیه که سبب احداث مدول‌های بزرگ تصفیه‌خانه می‌شود نیز از معایب فرایند تبخیر محسوب می‌شود. در روش‌های شیمیایی از قبیل فلوکولاسیون، ترسیب، تعویض یون تنها انتقال آلاینده از محیطی به محیط دیگر اتفاق می‌افتد (۲).

متداول‌ترین فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی شامل فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP)، اکسیداسیون مرطوب، اکسیداسیون فتوکاتالیتیکی و ازن زنی است. اخیراً تحقیقات زیادی بر روی انواع روش‌های حذف آلاینده به توسط روش‌های اکسیداسیون پیشرفته صورت گرفته است. اساس این فرایندها تشکیل رادیکال‌های آزاد و فعال است که سبب

اکسیداسیون موثر و سریع آلاینده آلی می‌گردد. به طوری که هر کدام به علت بهره‌برداری پیچیده و هزینه بالای تصفیه، در عمل، بندرت به عنوان فرایندی مطلوب انتخاب شده‌اند (۲، ۴-۶). یکی دیگر از روش‌های موثر برای اکسید آلاینده‌های آلی در آب استفاده از ازن به عنوان یک اکسیدکننده قوی است؛ اگر چه ممکن است کاربرد آن به علت حلالیت و پایداری اندک آن در محلول، هزینه بالای تولید آن و اکسیداسیون ناقص ترکیبات آلی موجود در آب، اقتصادی نباشد (۵، ۷).

علی‌رغم اینکه گاز ازن به عنوان یک ماده اکسیدکننده قوی در حذف بسیاری از آلاینده‌های دیر تجزیه و سمی در آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است (۴، ۸)، ولی دارای محدودیت‌هایی، از قبیل الف) مصرف بالای انرژی و در نتیجه افزایش هزینه بهره‌برداری، ب) حذف بعضی از آلاینده‌ها به صورت انتخابی، ج) عدم تکمیل فرایند اکسیداسیون و معدنی‌سازی مواد آلی مقاوم به تجزیه، د) کم بودن حلالیت و پایداری ازن در محلول‌های مائی، کاهش سینتیک واکنش و انتقال جرم اندک و در نتیجه راندمان پایین، نیز است (۶). بعنوان مثال زمانی که از ازن زنی استفاده می‌شود، در مراحل اولیه فرایند، ممکن است اشباع و تجمع ترکیبات واسطه در پساب خروجی اتفاق بیفتد که حتی سمی‌تر از آلاینده اولیه باشند (۵، ۶، ۹). از این رو، امروزه مطالعات بر روی افزایش راندمان فرایند ازن زنی و غلبه بر معایب فرایند ازن زنی تنها (SOP) متمرکز شده است. تحقیقات بسیاری گزارش نموده‌اند که معدنی‌سازی ترکیبات مقاوم به تجزیه با کاربرد همزمان ازن زنی با فرایندهایی از قبیل پرتوهای فرابنفش (UV) و  $H_2O_2$  ارتقاء یافته است. در این راستا همچنین از ازن زنی کاتالیتیکی هموزنی با استفاده از کاتالیست‌های محلول در آب استفاده شده است (۱۰، ۱۱)، ولی با در نظر گرفتن ملاحظات اقتصادی مربوط هزینه بالا، مصرف زیاد و عدم بازیابی کاتالیست و همچنین پیچیدگی فرایند و بهره‌برداری، این فرایندها بندرت به عنوان گزینه برتر برای تصفیه انتخاب شده‌اند.

اخیراً فرایند ازن زنی کاتالیتیکی (COP) هتروژنی به عنوان یک روش موثر و کارآمد برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی

آلاینده و شناسایی ترکیبات واسطه‌ای تشکیل شده در طول فرایند تصفیه شیمیایی مورد بررسی قرار گرفتند.

### مواد و روش‌ها

#### - مواد مصرفی شیمیایی

در این مطالعه از کریستال فنل (خلوص ۹۹/۵ درصد، CAS NO.: 108-95-2) ساخت شرکت مرک، برای تهیه محلول استوک فنل استفاده شد. سپس محلول‌های استاندارد با استفاده از آب مقطر دیونیزه از آن تهیه شده و در تاریکی و دمای  $4^{\circ}\text{C}$  نگهداری شد. به استثناء محلول استونیتریل که دارای درجه خلوص HPLC بود، بقیه مواد شیمیایی از قبیل: یدید پتاسیم، سولفات جیوه، سولفات نقره، دی کرومات پتاسیم، هیدروکسید سدیم، تیوسولفات سدیم، سولفات سدیم، بافر دی هیدروژن سدیم فسفات، اسید سولفوریک و اسید نیتریک دارای درجه خلوص آزمایشگاهی بودند. کربن فعال پودری (خلوص ۹۹/۹۹ درصد، CAS NO.: 1.02183) به عنوان ماده اولیه سنتز کاتالیست نیز از شرکت مرک آلمان تهیه شد که مشخصات آن و کاتالیست سنتز شده در جدول ۱ آورده شده است.

ترکیبات مقاوم به تجزیه مورد تحقیق قرار گرفته است (۱۲). در این فرایند از بسیاری از اکسیدهای فلزی و کربن فعال استفاده شده است (۱۶-۱۳). یکی از مهمترین محدودیت‌های این کاتالیست‌ها برای استفاده در مقیاس واقعی، پیچیدگی، هزینه بالای سنتز آنها و نشت کاتالیست به پساب خروجی است؛ که خود می‌تواند به عنوان عامل یک آلاینده جدید مطرح باشد. به همین خاطر نانوکامپوزیتی کربنه سنتز گردید که علاوه بر داشتن پتانسیل کاتالیستی بالا، به علت وجود اکسیدهای فلزی نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، دارای خاصیت سوپرپارامگنتیکی نیز بوده و به راحتی قابل بازیافت توسط آهنربا از پساب است و بدون کاهش خاصیت کاتالیستی، می‌توان آن را بارها در سیستم مورد استفاده قرار داد.

با توجه به این که کاربرد روش‌های شیمیایی برای حذف آلاینده‌های سخت تجزیه‌پذیر دارای هزینه بالایی است، لذا در اکثر موارد در تلفیق با فرایندهای بیولوژیک قرار می‌گیرند و باعث افزایش راندمان تصفیه و کاهش هزینه‌های بهره‌برداری می‌گردند؛ از این رو برای بهینه‌سازی فرایند تصفیه، از فرایند بیولوژیکی لجن فعال با راکتور ناپیوسته متوالی (SBR) استفاده گردیده است. در این تحقیق، تاثیر عوامل مختلف از قبیل pH اولیه، مقدار ازن مصرفی، تغییرات سمیت و معدنی‌سازی

جدول ۱- مشخصات نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$  و کربن فعال پودری

پارامترها	کربن فعال پودری	نانوکامپوزیت
سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	۹۰۷	۸۱۴
pHzpc	۸/۹	۷/۷
اندازه نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (nm)	-	۲۵-۳۰
درصد خلوص (بر حسب کربن)	۹۹/۹۹	۸۹/۲
رنگ	سیاه	سیاه

CE 4100 ساخت انگلستان با ستون C18 و دکتور UV/Vis CE 4200 سنجش گردید. در هر آزمایش ازن زنی کاتالیزوری، ۱L محلول حاوی فنل با غلظت مشخص پس از تنظیم pH توسط اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم

- راکتور ازن زنی کاتالیزوری و بهره‌برداری آزمایش‌ها در راکتور نیمه منقطع استوانه‌ای استیل ضد ماده شیمیایی به حجم ۱ L و ارتفاع ۵۰ cm، مطابق شکل ۱ انجام گردید. غلظت فنل توسط دستگاه HPLC مدل CECIL

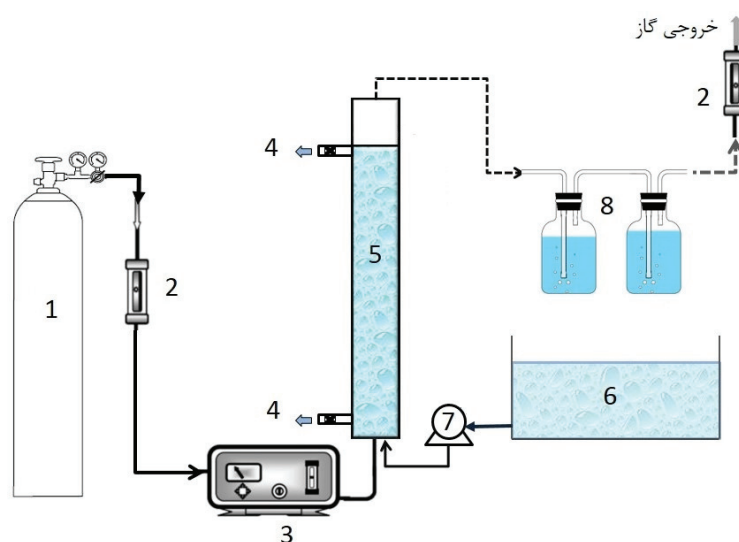
به صورت دمای ستون  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ، فاز متحرک استون نیتریل / بافر فسفات (۵۰/۵۰)، مقدار جریان (۱ mL/min) ، به دستگاه HPLC با طول موج ۲۵۴nm تزریق گردید. حجم نمونه‌ها شامل ۶۲ نمونه فنل و ۲۵ نمونه COD است که شرایط پارامترهای مختلف بر اساس طراحی آزمایش بر مبنای شرایط "One factor at a time" است که در جدول ۲ نشان داده شده است.

(۱M) و غلظت کاتالیست وارد راکتور شد و پس از ازن زنی در زمان‌ها و شرایط مشخص، برای سنجش فنل باقیمانده نمونه‌برداری گردید. کاتالیست موجود در نمونه توسط آهنربای قوی (۱T) و فیلتر سرسرنگی  $0.22 \mu$  حذف گردید و مقدار آن، برای حذف ازن محلول باقیمانده، به سرعت وارد ظرف حاوی  $100 \mu\text{g/L}$  محلول  $0.1 \text{ M}$  سولفیت سدیم گردید. سپس برای سنجش فنل، نمونه‌ها با برنامه تنظیم شده

جدول ۲- شرایط و مراحل انجام آزمایش‌ها

فاز	آزمایش‌ها	شرایط آزمایش		
		غلظت اولیه فنل (mg/L)	غلظت کاتالیست (g/L)	pH
۱	تعیین اثر pH اولیه	۱۰۰	<sup>a</sup> ۰/۵	۴-۱۰
۲	تعیین مقدار ازن مصرفی	۵۰۰	۲	۸
۳	حذف و معدنی سازی فنل	۵۰۰	۲	۸
۴	تعیین سمیت پساب	۲۰۰	۲	۸
۵	تعیین ترکیبات واسطه	۲۰۰	۲	۸
۶	تجزیه بیولوژیکی با فرایند SBR	۵۰۰	۲	۸

<sup>a</sup> انجام آزمایش در شرایط بدون کاتالیست (ازن زنی تنها)



شکل ۱- شماتیک پایلوت سیستم ازن زنی کاتالیزوری : ۱- کپسول اکسیژن خلوص بالا، ۲- روتامتر، ۳- ازن ژنراتور، ۴- شیرهای نمونه‌برداری، ۵- راکتور، ۶- مخزن پساب سنتتیک، ۷- پمپ تزریق جریان، ۸- بدم انداز گاز ازن خروجی

آنالیز داده‌ها و محاسبه  $LC_{50}$  در زمان‌های مختلف اقدام گردید و واحد سمیت پساب (TU) نیز با استفاده از معادله شماره ۲ زیر محاسبه شد (۱۹).

$$TU = \frac{100}{LC_{50}} \quad (2)$$

برای تعیین ترکیبات واسطه و نهایی حاصل از ازن زنی کاتالیزوری فنل در شرایط بهینه، ابتدا نمونه با روش استخراج مایع-مایع (LLE) برای تزریق به دستگاه کروماتوگراف گازی با اسپکترومتر جرمی آماده گردید. به این صورت که ۲ mL حلال هگزان به ۱۰ mL نمونه موجود در لوله آزمایش اضافه شد و توسط شیکر لوله به مدت ۶ min در ۶۰۰ rpm مخلوط شد. پس از ساکن گذاشتن لوله به مدت ۴۰ min، ۱۰  $\mu$ L نمونه از فاز حلال برداشته و به دستگاه کروماتوگراف گازی مدل Agilent Technologies 7890A ساخت کشور آمریکا با دتکتور جرمی مدل 5975C و با برنامه دمایی به صورت حد نهایی دمای ستون  $280^{\circ}\text{C}$ ، دمای دتکتور  $270^{\circ}\text{C}$ ، دمای انژکتور  $250^{\circ}\text{C}$ ، دمای اولیه کوره  $50^{\circ}\text{C}$ ، دمای نهایی کوره  $280^{\circ}\text{C}$ ، شیب دمایی کوره  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و دبی هلیوم  $1\text{ mL}/\text{min}$  تزریق و سنجش گردید.

#### – راکتور بیولوژیکی SBR

راکتور SBR شامل یک راکتور با حجم ۱ L است که لجن آن از تصفیه خانه بیولوژیکی تهیه شده، و با دوره بهره‌برداری مشخص ۴ ساعته شامل: ۳ min پرکردن، ۲۲۰ min واکنش، ۱۷ min ته‌نشینی و تخلیه، پساب پیش تصفیه از ناسیون کاتالیزوری را دریافت می‌کند. نمونه‌های COD و فنل باقیمانده نیز در دوره کارکرد سیستم برداشته شد و راندمان حذف آنها تعیین گردید.

#### یافته‌ها

##### – تعیین اثر pH اولیه محلول

مطابق شکل ۲، نتایج نشان می‌دهد که در فرایند SOP با افزایش pH راندمان حذف فنل از  $\text{pH}=4$  (۴۸ درصد) تا  $\text{pH}=10$  (۷۳ درصد) حدود ۲۵ درصد افزایش یافته است؛ در حالی که بیشترین راندمان حذف فنل در فرایند COP در  $\text{pH}=8$  (۹۳/۶ درصد) صورت گرفت.

#### – تعیین معدنی سازی و مقدار ازن مصرفی

همزمان نمونه‌هایی برای سنجش COD با استفاده از روش تقطیر برگشتی و بر اساس روش شماره  $5220\text{C}$  کتاب استاندارد متد برداشته شد و راندمان حذف آن در زمان‌های مختلف تعیین گردید. در این مطالعه گاز ازن با استفاده از کیپسول اکسیژن خلوص بالا (۹۹/۹ درصد) و یک دستگاه ازن ژنراتور مدل ARDA-COG 1A ساخت کشور فرانسه و با ظرفیت اسمی  $5\text{ g/L}$  تهیه گردید که جریان گاز ورودی به راکتور توسط روتامتر (با ظرفیت اسمی  $3/5\text{ L}/\text{min}$ ) با جریان  $0/5\text{ L}/\text{min}$  تنظیم شد. با استفاده از روش یدید پتاسیم (۱۷) مقدار ازن ورودی به راکتور بر روی  $33\text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$  تنظیم گردید که جریان گاز ازن خروجی از راکتور توسط دو گازشوی حاوی یدید پتاسیم (۲۰ درصد) تخریب گردید. در این مرحله مقدار ازن مصرفی به ازای هر واحد فنل و COD حذف گردیده، در ۴ مقطع زمانی با فواصل  $15\text{ min}$  محاسبه شد. برای تعیین مقدار ازن مصرف شده برای تجزیه فنل نسبت استوکیومتری (Z) از طریق معادله (۱) محاسبه گردید (۱۸):

$$Z = \frac{C_{O_3}}{C_{ph,in} - C_{ph,out}} \quad (1)$$

که در آن

$Z$  = مقدار ازن مصرفی به ازای هر میلی گرم فنل

$C_{O_3}$  = مقدار ازن مصرفی بر حسب  $\text{mg}/\text{L}$

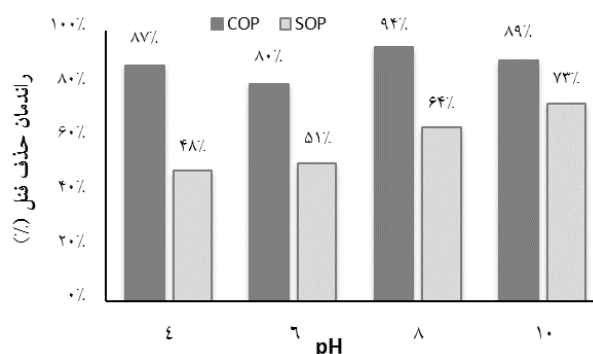
$C_{ph,in}$  و  $C_{ph,out}$  به ترتیب مقدار فنل ورودی و خروجی در سیستم، بر حسب  $\text{mg}/\text{L}$  است.

#### – تعیین سمیت و ترکیبات واسطه

در این روش از دافنی مگنا برای تعیین سمیت پساب استفاده شد. به این ترتیب که ابتدا آب رقیق‌سازی و رقت‌های مختلف پساب تصفیه شده توسط فرایند COP، در مقادیر ۱۰۰ mL در بشرهای شیشه‌ای وارد گردید. سپس به این ظروف تعداد ۱۰ نوزاد دافنی اضافه گردید و در زمان‌های ۱۲ h، ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۹۶ نسبت به شمارش دافنی‌های زنده و مرده و تعیین سمیت اقدام گردید؛ و پس از ثبت اطلاعات در فرم‌های مخصوص و سپس با آزمون پروبیت موجود در نرم افزار SPSS، نسبت به

## - مقدار ازن مصرفی و معدنی سازی

مقدار ازن مصرفی به ازای مقدار فنل و COD حذف شده در حین فرایند COP به تفکیک مقاطع زمانی واکنش، مطابق جدول ۳ نشان داده شده است. همانطوری که نتایج نشان می‌دهد مقدار مصرف ازن مصرفی به ازای فنل حذف شده در طول فرایند افزایش می‌یابد؛ و این به ازای COD حذف شده با یک روند افزایشی، در انتهای واکنش کاهش می‌یابد. به طور کلی میزان ازن مصرفی به ازای هر میلی گرم فنل و COD به ترتیب ۲۳/۷ mg و ۳/۹ mg محاسبه شده است.



شکل ۲- نمودار تجزیه فنل در pH های اولیه مختلف در فرایند COP و SOP؛ فنل = ۱۰۰ mg/L، کاتالیست = ۰/۵ g/L، زمان ۵ min

جدول ۳- مقدار ازن مصرفی به ازای فنل و COD حذف شده در مقاطع زمانی مختلف واکنش

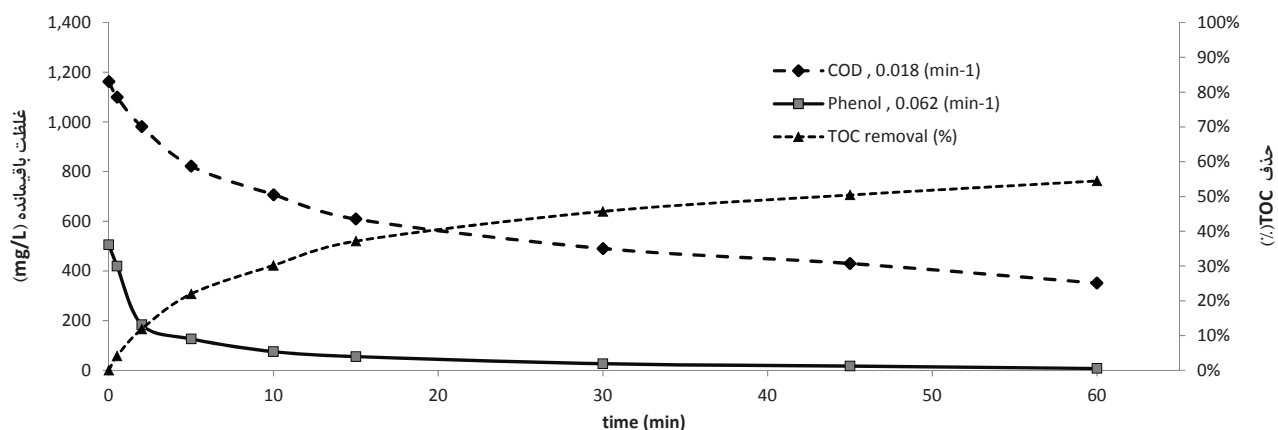
شرایط آزمایش				آزمایش‌ها	فاز
زمان (min)	pH	غلظت کاتالیست (g/L)	غلظت اولیه فنل (mg/L)		
۵	۴-۱۰	۰/۵ <sup>a</sup>	۱۰۰	تعیین اثر pH اولیه	۱
۰-۶۰	۸	۲	۵۰۰	تعیین مقدار ازن مصرفی	۲
۰-۶۰	۸	۲	۵۰۰	حذف و معدنی سازی فنل	۳
۶۰	۸	۲	۲۰۰	تعیین سمیت پساب	۴
۰-۶۰	۸	۲	۲۰۰	تعیین ترکیبات واسطه	۵
۲۴۰	۸	۲	۵۰۰	تجزیه بیولوژیکی با فرایند SBR	۶

انتهای زمان واکنش، به ۱۷۵ mg/L رسیده است.

## - سمیت و ترکیبات واسطه پساب

جدول ۴ نشان می‌دهد که مقدار سمیت  $LC_{50}$  ۹۶ ساعته پساب از ۲/۷ درصد غلظت اولیه پس از ۱۰ min تصفیه به ۱ درصد غلظت اولیه افزایش یافت و با پیشرفت واکنش در انتهای زمان تصفیه به ۴۵ درصد غلظت اولیه کاهش یافت؛ به طوری که سمیت پساب حدود ۱۶ برابر کاهش یافت.

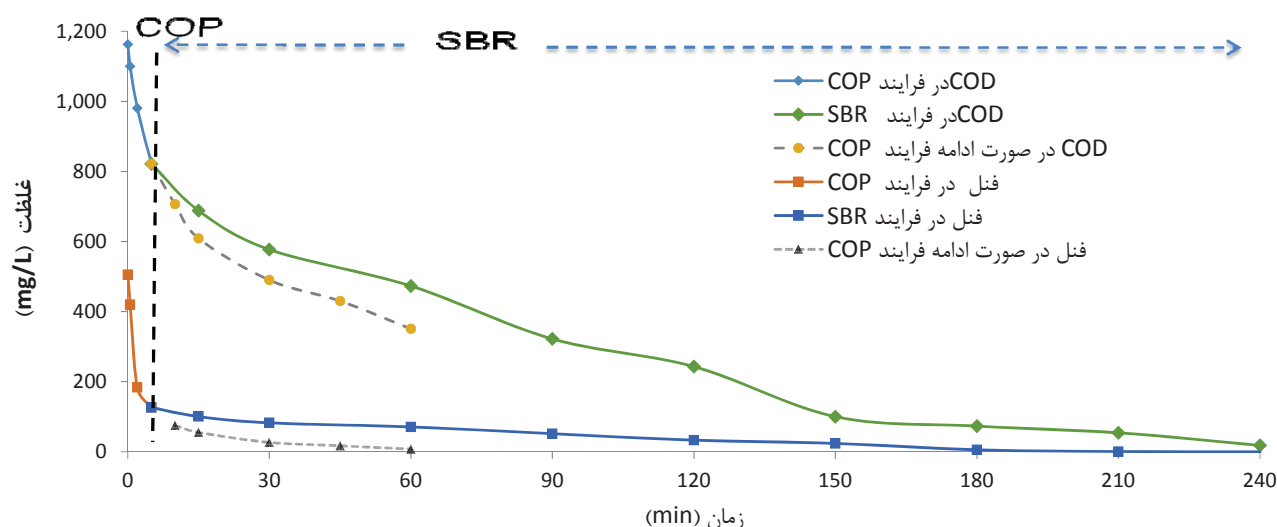
همان طوری که نمودار نتایج مربوط به حذف مواد آلی نشان در شکل ۳ نشان می‌دهد، مقدار COD اولیه معادل ۱۱۶۲/۶ mg/L در ۶۹/۸ درصدی در انتهای زمان واکنش به ۳۵۱ mg/L رسیده است. نمودار نتایج غلظت باقیمانده فنل و COD در بخش پیوست‌ها اضافه گردیده است. همچنین مقدار TOC اولیه معادل ۳۸۴ mg/L است که با راندمان حذف ۵۴ درصد در



شکل ۳- میزان تجزیه فنل و معدنی سازی در شرایط بهینه COP. (غلظت اولیه فنل ۵۰۰ mg/L، غلظت کاتالیست ۲ g/L و pH اولیه معادل ۸)

جدول ۴- تغییرات سمیت پساب در زمان‌های مختلف ازن زنی کاتالیزوری

واحد سمیت TU	حدود اطمینان ۹۵٪		LC <sub>50</sub> % (v:v)	زمان h	فنل باقیمانده (mg/L)	محلول مورد آزمایش
	حد بالا	حد پایین				
۷/۶۸	۲۷/۴۶٪	۷/۶۸٪	۱۳/۰۳٪	۲۴	۲۰۰	پساب خام
۱۱/۸۰	۱۶/۳۰٪	۴/۹۹٪	۸/۴۷٪	۴۸		
۲۰/۵۷	۷/۶۵٪	۳/۱۲٪	۴/۸۶٪	۷۲		
۳۶/۰۱	۴/۰۹٪	۱/۸۸٪	۲/۷۸٪	۹۶		
۶/۷۰	۲۵/۱۹٪	۹/۴۳٪	۱۴/۹۴٪	۲۴	۲۵/۴	۱۰ min تصفیه
۱۹/۰۱	۸/۵۹٪	۳/۴۰٪	۵/۲۶٪	۴۸		
۴۲/۷۳	۳/۶۴٪	۱/۵۲٪	۲/۳۴٪	۷۲		
۹۴/۶۳	۱/۶۲٪	۰/۵۵٪	۱/۰۶٪	۹۶		
۰/۴۳	۴۰/۱۲٪	۶۰٪	۲۳۰٪	۲۴	۷/۲	۳۰ min تصفیه
۰/۹۹	۱۴۶۲٪	۳۷٪	۱۰۱٪	۴۸		
۲/۱۱	۲۱۹٪	۲۲٪	۴۷٪	۷۲		
۷/۹۷	۲۶٪	۷٪	۱۳٪	۹۶		
۰/۲۳	—	—	۴۳۰٪	۲۴	زیر حد تشخیص	۶۰ min تصفیه
۰/۵۰	—	—	۲۰۰٪	۴۸		
۰/۷۹	۹۳۲۰٪	۶۹/۳٪	۱۲۷٪	۷۲		
۲/۲۳	۱۳۵/۴٪	۲۳/۵٪	۴۵٪	۹۶		



شکل ۴- نمودار تجزیه زیستی پساب پیش ازن زنی کاتالیزوری شده در راکتور بیولوژیکی SBR

سایر مطالعات برای کاتالیست‌های مشابه نیز محدوده ۶/۰۸ تا ۷/۷ گزارش شده است (۲۰). با توجه به اینکه ثابت اسید و باز فنل (pKa) معادل ۹/۹ است یا به عبارتی در pH بالاتر از این مقدار فنل به صورت یون‌های منفی فنلات است، بهترین pH برای اینکه فنل جذب کاتالیست شود، محدوده بین pKa فنل و pH<sub>zpc</sub> کاتالیست، یعنی ۷/۷ تا ۹/۹ است؛ به طوری که، در شکل ۲ نیز نشان داده شده است، این پدیده در عمل اثبات گردیده است (۲۱). بعبارت دیگر فنل به صورت خنثی و یا دارای بار مثبت بوده و سطح کاتالیست دارای بار منفی بوده و این دو همدیگر را بشدت جذب می‌کنند. همچنین در این pH ازن شدیدتر به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌گردد و سبب افزایش راندمان تصفیه می‌گردد (۲۲). مطالعات نشان داده است که در این روش اصلاح کرین، گروه‌های عملیاتی عمده در سطح کاتالیست، گروه‌های هیدروکسیلیک و فنلیک هست، که سبب ایجاد خاصیت بازی در سطح کاتالیست و افزایش مقدار pH<sub>zpc</sub> (۲۳) و در نتیجه افزایش تجزیه ازن و تولید رادیکال‌های فعال در سطح کاتالیست شده‌اند (۲۲). به طور کلی pH محلول بر تجزیه آلاینده در COP موثر بوده و بستگی به هم ساختار و نوع ترکیبات آلاینده و هم ویژگی‌های سطح کاتالیست دارد؛ از این رو انتخاب مناسب‌ترین pH برای

در تزریق پساب پیش تصفیه شده در زمان‌های مختلف به GC/MS ترکیبات واسطه مختلفی از قبیل اسیدهای با زنجیره کوتاه مانند اسید فرمیک، اسید استیک، اسید اگزالیک، اسید مالونیک، اسید فوماریک و ترکیباتی دیگر مانند ۲،۱-دی هیدروکسی بنزن (کتکول)، ۴،۱-دی هیدروکسی بنزن (هیدروکینون)، ۴-هیدروکسی بنزوئیک اسید، ۲-پروپیل فنل و فنوکسی فنل شناسایی شدند.

#### راکتور بیولوژیکی SBR

مطابق شکل ۴، روند تجزیه فنل پس از پیش تصفیه در فرایند COP نشان داده می‌شود. پساب خام با میزان فنل و COD به ترتیب ۵۰۰ mg/L و ۱۱۶۲ mg/L پس از دقایقی پیش تصفیه در فرایند ازن زنی کاتالیزوری به کمتر از به ترتیب ۱۲۶ mg/L و ۸۲۲ mg/L رسید و در انتهای زمان فرایند SBR به حدود صفر و کمتر از ۱۸ mg/L رسید.

#### بحث

همان طوری که نتایج نشان داده است، pH محلول به طور مستقیم بر شکل ملکول‌های آلاینده تاثیر می‌گذارد. تغییرات pH می‌تواند سبب تغییر در مقدار یون‌های محلول، حالت یونیزه فنل و ویژگی‌های سطح کاتالیست گردند. pH<sub>zpc</sub> کاتالیست مطابق جدول ۱ معادل ۷/۷ سنجش گردید، که در



شده در مراحل اولیه را می توان با رقابت فنل و ترکیبات واسطه در ترکیب با عوامل اکسید کننده (۲۸) و همچنین حذف موثر فنل توسط جذب بر سطح کاتالیست مرتبط دانست و کاهش راندمان مصرف ازن در انتهای فرایند را نیز مربوط به کاهش شدید ثابت واکنش اسیدهای کربوکسیلیک تولید شده در واکنش با ازن دانست (۲۹).

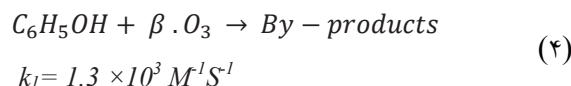
همان طوری که در شکل ۳ نشان داده شده است، میزان تجزیه فنل و مواد آلی حاصل از آن پس از زمان ۱۰ min از شروع فرایند به ترتیب معادل ۸۵ و ۳۹ درصد است که در انتهای زمان واکنش (۶۰ min) به ۹۸/۵ و ۶۹/۸ درصد می رسد. این در حالی است که راندمان حذف فنل و COD آن از اکثر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بیشتر است. بطور مثال، حداکثر حذف در فرایند اکسیداسیون هوای تر، با غلظت اولیه COD معادل ۱۰/۸ g/L، تنها ۲۷ درصد بوده است (۳۰).

مطابق جدول ۴، مقدار  $LC_{50}$  ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۹۶ ساعته در انتهای زمان تصفیه به ترتیب معادل ۴۳۰، ۲۰۰، ۱۲۷ و ۴۵ درصد (۷:۷) است و واحد سمیت (TU) ۴۸ ساعته نیز از مقدار اولیه ۱۱/۸ واحد در ابتدای فرایند به ۰/۵ واحد در انتهای فرایند رسید؛ به طوری که معادل ۲۳/۶ برابر کاهش سمیت را نشان داد. این نتیجه، از مقدار کاهش سمیت فنل به روش فنتون و نانوفیلتراسیون، که به ترتیب معادل ۴۲/۲ و ۱۶/۲ درصد گزارش گردید، به مراتب بیشتر است (۳۱). بر اساس استاندارد EPA، مقدار مجاز فنل در پساب خروجی به صورت حداکثر روزانه معادل  $17/8 \mu\text{g/L}$  بوده و حد سمیت کل خروجی بر اساس حداکثر غلظت آلاینده بدون مشاهده اثر سمیت NOEC، معادل ۱۰۰ درصد رقت است (۳۰). مقدار  $LC_{50}$  فنل توسط دافنی مگنا حدود  $30 \text{ mg/L}$  است (۳۲) که بر اساس تحقیقی دیگر  $LC_{50}$   $48\text{h}$  معادل  $11/64 \text{ mg/L}$  گزارش شده است (۳۳)؛ در حالی که این پارامتر در مطالعه حاضر  $16/94 \text{ mg/L}$  محاسبه شده است. بر طبق طبقه بندی انجام شده، میزان سمیت پساب های سمی بر اساس واحد سمیت ( $TU_{48\text{-h}}$ ) به صورت محدوده های صفر (غیر سمی)،  $>1$  (اندکی سمی)،  $1-10$  (سمی)،  $100-11$  (بسیار سمی)،  $>100$  (بی نهایت سمی) گزارش شده

COP بر اساس شرایط ویژه هر آزمایش تعیین می شود. در مورد مقدار ازن مصرفی به ازای مقدار آلاینده حذف شده مطالعات بسیاری صورت گرفته است. به طور کلی معادله استوکیومتری مصرف ازن در مقابل تجزیه کامل فنل به صورت زیر است (۲۴):



در عمل به علت عدم معدنی سازی نهایی توسط ازن و رادیکال هیدروکسیل و واکنش انتخابی ازن در تولید ترکیبات واسطه، رابطه استوکیومتری تجزیه مستقیم فنل توسط ازن به صورت معادله زیر بر قرار می گردد (۲۵، ۲۶).



به طوری که در اکثر مقالات مقدار  $\beta$  در دقایق اولیه کمتر از حد استوکیومتری و معادل ۰/۲ تا ۲ گزارش نموده اند (۲۶). همان طوری که در جدول ۳ مشاهده می گردد بیشترین بازده مصرف ازن در مراحل اولیه واکنش است. بر اساس معادله (۳)، به طور تئوریک برای حذف کامل هر مول فنل  $14 \text{ mol}$  ازن نیاز است. ولی در عمل مقدار مصرف ازن در مراحل اولیه فرایند کمتر از حد استوکیومتری است و با گذشت زمان واکنش، این مقدار به بالاتر از مقدار استوکیومتری می رسد. بر اساس گزارشات مقدار ازن مصرفی برای حذف آلکیل فنل از ۰/۲ تا  $2 \text{ mol}$  به ازای هر مول آلاینده متغییر بوده است (۲۶) و برای حذف آترازین به روش COP، مقدار مصرف ازن از حدود ۳ تا  $44 \text{ mol}$  به ازای هر مول آلاینده گزارش شده است (۲۷). تحقیقات مشابه نشان داده است که در فرایند ازن زنی، بیشترین مقدار مصرف ازن و تجزیه فنل در دقایق اولیه واکنش است؛ به طوری که میزان ازن مصرفی در آن کمتر از حد استوکیومتری است و با پیشرفت واکنش مقدار ازن مصرفی از حد استوکیومتری آن بیشتر می گردد (۲۶). با این حال راندمان بالای مصرف ازن به ازای واحد آلاینده حذف

است (۳۴، ۳۵).

بر این اساس مقدار واحد سمیت پساب در انتهای زمان تصفیه ( $TU_{48-h} = 0/5$ ) در دسته اندکی سمی قرار دارد. با توجه به این که مقدار فنل باقیمانده در پساب، با راندمان حذف ۱۰۰ درصد، به کمتر از  $1 \mu\text{g/L}$  رسیده است، بر اساس استاندارد EPA، مجاز به تخلیه در آب های پذیرنده است (۳۴، ۳۵).

همانطور که در جدول ۴ مشهود است میزان واحد سمیت پس از افزایش در دقایق اولیه فرایند به طور موثری در انتهای فرایند کاسته شده است. افزایش اولیه سمیت را طبق نتایج آزمایش GC/MS به این علت است که فنل در مسیر شکست حلقه بنزنی، ترکیبات سمی آروماتیک نظیر بنزوکینون، کتکول و هیدروکینون تولید می نماید، که اصطلاحاً به آنها ترکیبات شبه کینون می گویند، که دارای اثر سمیت شدیدتری نسبت به خود فنل است (۳۶). لذا سمیت در دقایق اولیه افزایش یافته و در ادامه واکنش و تجزیه این مواد به اسیدهای کربوکسیلیک، مانند اسید استیک و اسید اگزالیک، کاهش می یابد؛ به طوری که در انتهای واکنش سبب کاهش pH می گردند. همانند تحقیقات مشابه اکسیداسیون، مهمترین ترکیبات واسطه ای اکسیداسیون فنل شامل ترکیبات تجزیه پذیر مانند: اسیدهای استیک، فوماریک، فرمیک و سوکسینیک، ترکیبات سخت تجزیه بدون اثرات محدود کننده و سمیت مانند: اسیدهای مالیک، اگزالیک و مالونوئیک، ترکیبات سمی مانند: پی- بنزوکینون، کتکول و هیدروکینون و در نهایت ترکیبات محدودکننده تجزیه بیولوژیکی مانند الکل ها است (۲).

مطابق شکل ۴، مقدار فنل و COD پساب، توسط فرایند تلفیقی شیمیایی- بیولوژیکی، از مقدار  $1162 \text{ mg/L}$  و  $500 \text{ mg/L}$  پس از زمان حدود ۴ h هوادهی، با راندمان حذف ۱۰۰ و ۹۶ درصدی به کمتر از حد قابل تشخیص توسط دستگاه HPLC و  $18 \text{ mg/L}$  رسید؛ به طوری که مناسب برای تخلیه در محیط بر طبق استاندارد محیط زیست کشور است (۳۷). همچنین نتایج نشان داد که پیش ازن زنی کاتالیزوری به نحو موثری سبب بهبود فرایند تجزیه پذیری زیستی فنل می گردد. اگر چه فرایند شیمیایی سبب روند سریعتر حذف فنل و COD می گردد و با افزایش میزان ازن میزان تجزیه پذیری افزایش

می یابد (۳۸)، ولی به لحاظ اقتصادی و مصرف انرژی ادامه فرایند در سیستم بیولوژیکی مقرون بصره تر است.

### نتیجه گیری

به طور کلی، نتایج نشان دادند که کاتالیست سنتز شده دارای اثر مثبت بر تجزیه سریع فنل و COD در فرایند COP نسبت به فرایند SOP است. با انجام پیش تصفیه بر روی پساب حاوی آلاینده فنل فرایند COP، ترکیبات با سمیت کمتر و تجزیه پذیرتر بیولوژیکی حاصل می شود. نتایج نشان داد که تلفیق این فرایند با فرایند بیولوژیکی به طور موثری می تواند این نوع خاص از فاضلابها را تصفیه نماید، بطوری که میزان فنل و COD آن به ترتیب به زیر حد قابل تشخیص و  $18 \text{ mg/L}$  رسید. به طور کلی فرایند تلفیقی COP و راکتور بیولوژیکی روشی کارآمد و موثر در حذف آلاینده، معدنی سازی و کاهش سمیت آن برای تصفیه فاضلابهای حاوی فنل است که با توجه به مدت زمان کم ازن زنی، بازیابی کاتالیست توسط مگنت و قابلیت استفاده مجدد آن، از لحاظ اقتصادی نیز مقرون بصره است. از آنجایی که میزان مصرف ازن در فرایند مقدار پارامترهای طراحی سیستم را در مقیاس واقعی دقیق تر نشان می دهد، لازم است از ازن سنج های گازی آنلاین در سیستم پایلوت استفاده نمود؛ لذا پیشنهاد می شود در تحقیقات مشابه از آن استفاده گردد.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح پایان نامه با عنوان "بررسی عملکرد ازن زنی کاتالیزوری هتروژنیکی با کاتالیست نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  تثبیت شده روی بستر کربن فعال در حذف فنل از پساب سنتتیک" در مقطع دکتری در سال ۱۳۹۲ و کد ۱۹۵۱۹ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی تهران و ایران اجرا شده است. احتراماً بدینوسیله از حمایت های تخصصی و تجهیزاتی مرکز تحقیقات بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی گلستان نیز قدردانی می گردد.

## منابع

- Busca G, 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(2-3):265-88.
- 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.
- Lin SH, Juang RS. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management*. 2009;90(3):1336-49.
- Li X, Zhang Q, Tang L, Lu P, Sun F, Li L. Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel supported activated carbon prepared from petroleum coke. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(1):115-20.
- He K, Dong YM, Li Z, Yin L, Zhang AM, Zheng YC. Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesite. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;159(2-3):587-92.
- Pocostales P, Alvarez P, Beltran FJ. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. *Chemical Engineering Journal*. 2011;168(3):1289-95.
- 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.
- Wang LK, Hung YT, Shamas NK. *Advanced Physicochemical Treatment Processes*. New York: Humana Press; 2010.
- Rao Y-F, Luo H-J, Wei C-H, Luo L-F. Catalytic ozonation of phenol and oxalic acid with copper-loaded activated carbon. *Journal of Central South University of Technology*. 2010;17(2):300-306.
- Chang C-C, Chiu C-Y, Chang C-Y, Chang C-F, Chen Y-H, Ji D-R, et al. Pt-catalyzed ozonation of aqueous phenol solution using high-gravity rotating packed bed. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;168(2-3):649-55.
- Wu Z, Franke M, Ondruschka B, Zhang Y, Ren Y, Braeutigam P, et al. Enhanced effect of suction-cavitation on the ozonation of phenol. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;190(1-3):375-80.
- Moussavi GR, Khavanin A, Mokarami H. Removal of xylene from waste air stream using catalytic ozonation process. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3(3):239-50 (in Persian).
- Sui M, Xing S, Sheng L, Huang S, Guo H. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;227:227-36.
- Li L, Zhu W, Zhang P, Zhang Q, Zhang Z. AC/O<sub>3</sub>-BAC processes for removing refractory and hazardous pollutants in raw water. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;135(1-3):129-33.
- Pratarn W, Pornsiri T, Thanit S, Tawatchai C, Wiwut T. Adsorption and ozonation kinetic model for phenolic wastewater treatment. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2011;19(1):76-82.
- Wu G, Jeong T-S, Won C-H, Cui L. Comparison of catalytic ozonation of phenol by activated carbon and manganese-supported activated carbon prepared from brewing yeast. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2010;27(1):168-73.
- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
- Bagal MV, Lele BJ, Gogate PR. Removal of 2, 4-dinitrophenol using hybrid methods based on ultrasound at an operating capacity of 7L. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2013;20(5):1217-25.

19. Guerra R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. *Chemosphere*. 2001;44(8):1737-47.
20. 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.
21. Laszlo K, Szűcs A. Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2, 3, 4-trichlorophenol solutions. *Carbon*. 2001;39(13):1945-53.
22. Moussavi G, Khosravi R. Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants. *Bioresource Technology*. 2012;119:66-71.
23. Bhatnagar A, Hogland W, Marques M, Sillanpää M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*. 2013;219:499-511.
24. Weber WJ. *Control of Water Quality: Physicochemical Processes*. France: Reverte; 1979 (in French).
25. Chu W, Ma C-W. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. *Water Research*. 2000;34(12):3153-60.
26. Ning B, Graham NJD, Zhang Y. Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone—Part I: Direct reaction. *Chemosphere*. 2007;68(6):1163-72.
27. Rosal R, Gonzalo MS, Rodríguez A, Perdigón-Melón JA, García-Calvo E. Catalytic ozonation of atrazine and linuron on MnOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnOx/SBA-15 in a fixed bed reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2010;165(3):806-12.
28. Kusic H, Koprivanac N, Bozic AL. Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV-and ozone-based technologies. *Chemical Engineering Journal*. 2006;123(3):127-37.
29. Fontanier V, Farines V, Albet J, Baig S, Molinier J. Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents. *Water Research*. 2006;40(2):303-10.
30. Altenor S, Carene B, Emmanuel E, Lambert J, Ehrhardt J-J, Gaspard S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;165(1):1029-39.
31. Bernat Camí X. *Treatment of biorefractory wastewater through membrane-assisted oxidation processes [dissertation]*. Spain: Universitat Rovira I Virgili; 2010.
32. Kim BC, Park KS, Kim SD, Gu MB. Evaluation of a high throughput toxicity biosensor and comparison with a *Daphnia magna* bioassay. *Biosensors and Bioelectronics*. 2003;18(5-6):821-26.
33. Kim KT, Lee YG, Kim SD. Combined toxicity of copper and phenol derivatives to *Daphnia magna*: Effect of complexation reaction. *Environment International*. 2006;32(4):487-92.
34. Manusadžianas L, Balkelyt L, Sadauskas K, Blinova I, Pöllumaa L, Kahru A. Ecotoxicological study of Lithuanian and Estonian wastewaters: selection of the biotests, and correspondence between toxicity and chemical-based indices. *Aquatic Toxicology*. 2003;63(1):27-41.
35. Günesf EH, Günes Y, Talıme İ. Toxicity evaluation of industrial and land base sources in a river basin. *Desalination*. 2008;226(1-3):348-56.
36. Rubalcaba A, Suárez-Ojeda ME, Carrera J, Font J, Stüber F, Bengoa C, et al. Biodegradability enhancement of phenolic compounds by hydrogen peroxide promoted catalytic wet air oxidation. *Catalysis Today*. 2007;124(3):191-97.
37. Zazouli MA, Ghahramani E, Ghorbanian Alahabad M, Nikouie A, Hashemi M. Survey of Activated Sludge Process Performance in Treatment of Agghala Industrial Town Wastewater in Golestan Province in 2007. *Iranian Journal of Health and En-*

vironment. 2010;3(1):59-66 (in Persian).

38. Taghipour A, Mahvi AH, Vaezi F, Nabizade R, Dehghanzade R. Study the Efficiency of the combined system of coagulation and flocculation/ozonation in treatment of fresh landfill leachates in Tabriz City. Iranian Journal of Health and Environment. 2011;4(1):57-64 (in Persian).

## Evaluation of toxicity reduction, mineralization, and treatability of phenolic wastewater treated with combined system of catalytic ozonation process / biological reactor (SBR)

Y. Dadban Shahamat<sup>1,2\*</sup>, M. Farzadkia<sup>3</sup>, S. Nasser<sup>4,5</sup>, A.H. Mahvi<sup>4,6</sup>, M. Gholami<sup>3</sup>, A. Esrafil<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran

<sup>2</sup> Environmental Health Research Center, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran.

<sup>3</sup> Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

<sup>4</sup> Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

<sup>5</sup> Center for water Quality Research (CWQR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

<sup>6</sup> Center for Solid Waste Research (CSWR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Received: 18 May 2015; Accepted: 15 August 2015

### ABSTRACT

**Background and Objectives:** Phenol is one of the industrial pollutants in wastewaters, which due to its toxicity for biological systems; various pretreatment processes have been used for its detoxification. In this study, the combination of catalytic ozonation process (COP) and sequencing batch reactor (SBR) were used for detoxification of these types of wastewaters.

**Materials and Methodology:** In this study, the effect of COP on phenol degradation, COD removal, and detoxification of wastewater was investigated. To determine the acute toxicity of effluents and identification of intermediate compounds produced in COP, bioassay using *Daphnia Magna* and GC / MS were used, respectively. Then, phenol and COD removal of pretreated wastewater was investigated in SBR.

**Results:** It was found that under optimal conditions in COP (time = 60 min), the concentrations of phenol and COD reduced from 500 and 1162 to 7.5 and 351 mg/L respectively and pretreated effluent toxicity (TU = 36), after rising in the initial stage of reaction, effectively reduced at the end of process (TU=2.3). the integration of this process with SBR could decreased the COD and phenol concentration less than the detectable range by HPLC.

**Conclusion:** Results showed that COP has a high effect on biodegradability, detoxification, and mineralization of phenol and combination of COP with SBR process can effectively treat wastewaters containing phenol.

**Keywords:** Bioassay; Catalytic ozonation; Magnetic activated carbon; Phenol; SBR

---

\*Corresponding Author: [ydadban@gmail.com](mailto:ydadban@gmail.com)

Tel: +981732436107