Downloaded from sjsph.tums.ac.ir at 13:34 IRDT on Tuesday July 17th 2018

مجله دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتي
دوره ۵ شماره ۲ تابستان ۱۳۸٦ , صفحات : ۵۱- ۴۱

بهبود تجزیه پذیري زیستي دي کلروفنل به کمک اکسیداسیون پیشرفته با معرف فنتون

اکبر غلامپور : دانشجوی دوره کارشناسی ارشد، گروه مهندسي بهداشت محیط , دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتي، دانشگاه علوم پزشکی تهران
دکتر علیرضا مصداقي نیا: استاد، گروه مهندسي بهداشت محیط, دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتي،دانشگاه علوم پزشکی تهران
نویسنده رابط: mesdaghinia@sina.tums.ac.ir
دکتر فروغ واعظي: دانشیار، گروه مهندسي بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتي، دانشگاه علوم پزشکی تهران
دکتر رامین نبي زاده: استادیار،گروه مهندسي بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتي، دانشگاه علوم پزشکی تهران
دکتر مهرداد فرخي: استادیار، گروه مهندسي بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکي گیلان
آذر قصري: کارشناس، گروه مهندسي بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتي، دانشگاه علوم پزشکی تهران

دریافت : ۱۳۸۴/۱۲/۲۰ پذیرش : ۱۳۸۵/۵/۳۰

چکیده

زمینه و هدف: ۴،۲- دي کلروفنل ترکیبي است که طي برخي از فرایندهاي صنعتي و همچنین ضدعفوني آبهاي آلوده به ترکیبات فنلي، ایجاد مي شود و به علت سمیت و بوي شدیدي که دارد مشکل تخلیه آن به محیط زیست و ورود آن به آب آشامیدني از اهمیت زیادي برخوردار است . لازم به ذکر است که با روشهاي معمول تصفیه آب و فاضلاب نمي توان این ماده را که بسیار محلول است و قابل تجزیه بیولوژیکي نیست از آب جدا نمود، و همچنین راهکارهاي پیشگیري از ایجاد این آلاینده نیز تاکنون راهگشا نبوده است.

روش کار: در این مطالعه از یکي از فرایندهاي اکسیداسیون پیشرفته بنام فنتون جهت تجزیه ۴،۲- دي کلروفنل استفاده شده است. این روش بر مبناي استفاده همزمان از آب اکسیژنه و محلول سولفات فرو مي باشد.

نتایج: بررسي تاثیر غلظتهاي مختلف از آب اکسیژنه و یون آهن (II) به عنوان عوامل اکسید کننده نشان داد با افزایش غلظت آب اکسیژنه از۵۰ به۱۰۰ میلي گرم در لیتر پس از زمان اکسیداسیون ۶۰ دقیقه، درصد حذف مواد آلي (اکسیژن مورد نیاز شیمیایي (Chemical Oxygen Demand)محلول ۵۰ میلی گرم در لیتر۴،۲-دی کلرو فنل از ۶۵% به ۸۵% قابل افزایش است. اثر غلظتهاي مختلف یون آهن در سرعت انجام واکنشهاي اکسیداسیون نیز مورد بررسي قرار گرفت و مشخص گردید با افزایش غلظت این یون سرعت واکنش به شدت افزایش مي یابد; به طوریکه نتایج حاصل از آزمایش ها نشان دادند با استفاده از غلظت ثابت ۱۰۰ میلي گرم در لیتر آب اکسیژنه، آهن در غلظت ۵ میلي گرم در لیتر مي تواند اکسیژن مورد نیاز شیمیایي را تا ۶۰% طي یک ساعت تماس کاهش دهد و چنانچه غلظت آهن سه برابر افزایش داده شود این زمان مي تواند به ۱۰دقیقه تنزل یابد. همچنین مشخص گردید اکسیداسیون محلولهاي حاوي ۴،۲- دي کلروفنل به کمك فنتون بر قابلیت تجزیه بیولوژیك آنها اثر مثبت دارد و با استفاده از فنتون ، ۴،۲- دي کلروفنل موجود در محلولهاي مورد نظر به محصولات میاني با قابلیت تجزیه بیولوژیکي بیشتر (نسبت کمتر اکسیژن مورد نیاز شیمیایي به اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایي) تبدیل مي گردد .

نتیجه گیري: پیش تصفیه فاضلاب با معرف فنتون مي تواند در زمان کوتاه، تجزیه پذیري زیستي دي کلروفنل و احیاناً ترکیبات مشابه را به نحو مطلوب بهبود بخشد.

واژگان کلیدي : فرایند هاي اکسیداسیون پیشرفته، فنتون ، ۴،۲- دي کلروفنل ، اکسیژن مورد نیاز شیمیایي، قابلیت تجزیه بیولوژیك

مقدمه

فرایند هاي اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) Advanced Oxidation Processes بوسیله گلیز و همکاران در سال ۱۹۸۷ بصورت زیر تعریف شده است : فرایندهایي که در درجه حرارت محیط و فشار معمولي جهت تولید رادیکالهایي با فعالیت بالا (بخصوص رادیکال OH) انجام مي گیرد (Glaze et al.1987).

رادیکالهاي OH بیشترین کارایي را در اکسیداسیون ترکیبات آلي دارند. دلیل این کارایي، پتانسیل بالاي اکسیداسیون- احیاء

Downloaded from sjsph.tums.ac.ir at 13:34 IRDT on Tuesday July 17th 2018

Oxidation – Reduction Potential (ORP) و غیر انتخابي بودن ترکیبات اکسید شده توسط آن است. رادیکال هیدروکسیل داراي $E^\circ = +3.06 \quad V$ مي باشد. با توجه به اینکه عمر رادیکالهاي هیدروکسیل کم است، باید در محل مصرف تولید گردند. تهیه رادیکال OH در غلظتهاي بالا قبل از شروع عملیات تصفیه توصیه نمي گردد. در فرایندهاي تصفیه فاضلاب، تولید این رادیکالها ممکن است با کاربرد یکي ازمواد یا روشهاي زیر باشد (Freeman 1998):

- ازن
- ازن / H_2O_2
- ازن/ UV
- ازن / H_2O_2/ UV
- UV/H_2O_2
- Fe^{2+}/ H_2O_2

این نوع از تصفیه، عموماً هنگامي که روشهاي تصفیه بیولوژیك کارایي کمتري داشته باشند، به عنوان پیش تصفیه موثري براي سیستمهاي بیولوژیك به کار مي رود. مرسوم ترین راه استفاده از روش اکسیداسیون شیمیایي پیشرفته، در تصفیه فاضلابهاي حاوي مواد غیرقابل تجزیه بیولوژیك یا مواد سمي است که سیستمهاي تصفیه متداول نتوانند آنها را حذف یا تجزیه نمایند. همچنین این نوع از تصفیه هنگامي که غلظت آلاینده ها در فاضلاب بسیار بالا باشد، مورد استفاده قرار مي گیرد.

این تحقیق از نوع آزمایشگاهي است و نتایج آن اطلاعات تجربي را براي تعیین پارامترهاي طراحي و بهره برداري از سیستم تلفیقي اکسیداسیون فنتون به همراه سیستمهاي بیولوژیك براي حذف۴،۲- دي کلروفنل(2,4-DCP) و سایر آلاینده هاي مشابه آن، ارایه مي دهد.

طي این مطالعه اهداف اصلي زیر دنبال گردید :

- اندازه گیري و مقایسه قابلیت تجزیه بیولوژیکي 2,4-DCP قبل و بعد از انجام اکسیداسیون (فنتون)
- بررسي اثر فنتون در حذف COD حاصل از 2,4-DCP به عنوان تنها منبع کربن محلول بعلاوه اندازه گیري میزان افزایش قابلیت تجزیه بیولوژیکي پساب تصفیه شده.
- تعیین غلظتهاي بهینه H_2O_2 و Fe^{2+} جهت تجزیه 2,4-DCP به منظور تسهیل تجزیه بیولوژیکي و جلوگیري از به کاربردن کم یا زیاد واکنش گرهاي فوق جهت تجزیه و اکسیداسیون شیمیایي ماده فوق
- تعیین اثر زمان تماس فاضلاب با فنتون (زمان اکسیداسیون) به منظور طراحي راکتور اکسیداسیون ۴،۲- دي کلروفنل با فنتون

به منظور مطالعه اثر AOPs (فنتون) بر میزان قابلیت تجزیه بیولوژیك محلول DCP، در تمام آزمایشهاي مقادیر BOD_5 و COD تعیین گردید و با محاسبه نسبت BOD_5/COD ، از این نسبت بعنوان مشخصه قابلیت تجزیه بیولوژیك استفاده شد.

واکنشهاي فنتون : در سال ۱۸۹٤ ، یعني بیش از یک قرن پیش، H.J.H Fenton براي نخستین بار نشان داد که استفاده از هیدروژن پراکسید و نمك آهن (به عنوان کاتالیزور) مي تواند بسیاري از مولکولهاي آلي را اکسید نماید و لذا به افتخار ایشان این واکنش، واکنش فنتون(Fenton Reaction) و این محلول، معرف فنتون (Fenton Reagent) نامیده شد (Nesheiwat et al. 2000).

اساس این واکنش ها بر تولید رادیکال OH توسط تجزیه کاتالیزوري H_2O_2 در یك محیط اسیدي مي باشد. در این واکنش یون فرو موجب تجزیه هیدروژن پراکسید و تولید رادیکال هیدروکسیل مي گردد. در تولید این رادیکال واکنشهاي پیچیده و زنجیره اي مختلفي دخالت دارند. اولین واکنشهاي پیشنهادي توسط وبر و وایس در سال ۱۹۳٤ پیشنهاد گردید و تا امروز نیز مورد قبول تمام دانشمندان قرار گرفته و توسعه یافته است (Bigda 1995).

عوامل موثر بر واکنش فنتون :

اثر درجه حرارت : میزان واکنش فنتون با افزایش درجه حرارت افزایش مي یابد و بهترین اثر یا واکنش در درجه حرارتهاي ۵

Downloaded from sjsph.tums.ac.ir at 13:34 IRDT on Tuesday July 17th 2018

تا ۲۰ درجه سانتي گراد بیان گردیده است. در درجه حرارتهاي بالاتر از٤٠ تا ٥٠ درجه سانتي گراد در اثر تجزیه H_2O_2 به اکسیژن و آب کارایي آن به شدت کاهش مي یابد.در این مطالعه، از همین خاصیت فنتون به منظور حذفH_2O_2 باقیمانده در محلول اکسید شده استفاده شده است (Chamarro et al. 2001).

اثر pH : مطالعات نشان داده است که pH اسیدي بین ٣-٤ بهترین محدوده براي واکنش فنتون مي باشد. هر چند برخي محققان اعتقاد دارند در pH هاي بالاتر نیز ممکن است واکنشهایي مشاهده گردد،ولي در pH هاي بالاتر و محیط هاي قلیایي واکنش تجزیه H_2O_2 کندتر و محدودتر مي شود.

اثر غلظت یون فرو : واکنش اولیه و اصلي که موجب تولید رادیکال هیدروکسیل مي گردد ، بین هیدروژن پراکسید و یون فرو است. از آنجا که رادیکال هیدروکسیل فعال ترین عامل در اکسیداسیون فنتون مي باشد، میزان اکسیداسیون ترکیبات آلي بسیار وابسته به غلظت اولیه یون فرو است و نسبت $\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$ تفاوت چنداني در میزان اکسیداسیون نهایي ندارد (Chen et al. 1997).

اثر غلظت هیدروژن پراکسید : هیدروژن پراکسید به همراه یون فرو دو عامل اصلي واکنش گر براي ایجاد رادیکال هیدروکسیل در فرایند فنتون مي باشند؛ بنابراین غلظت هیدروژن پراکسید عامل بسیار موثري در اکسیداسیون ترکیبات آلي و پیشرفت و تکمیل آن است و نسبت هیدروژن پراکسید به ماده آلي (H_2O_2/substrate) در عمل اکسیداسیون، یك پارامتر مهم به شمار مي رود. همچنین باید گفت میزان مصرف کم H_2O_2 یك عامل مهم اقتصادي در واکنش فنتون مي باشد و به همین دلیل است که این فرایند در مقایسه با سایر فرایندهاي اکسیداسیون پیشرفته ارزان تر مي باشد. (Adams et al. 1994)

ترکیب فرایندهاي اکسیداسیون پیشرفته با تصفیه بیولوژیك:

تصفیه بیولوژیك فاضلاب، آبهاي زیرزمیني و مواد خطرناك در مقایسه با سایر گزینه هاي تصفیه یك جایگزین اقتصادي به شمار مي رود. توانایي سیستم مرکب در تحمل و ادامه تجزیه بیولوژیك به عوامل مختلفي از جمله غلظت، ساختار شیمیایي و مواد جایگزین ترکیبات مورد تجزیه بستگي دارد. همچنین pH یا وجود ترکیبات بازدارنده مي تواند تجزیه بیولوژیك را تحت تاثیر قرار دهد. هر چند بسیاري از مولکولهاي آلي قابل تجزیه بیولوژیک مي باشند ولي بسیاري دیگر از مولکولهاي آلي مصنوعي یا طبیعي نسبت به تصفیه بیولوژیکي مقاوم هستند(Adams et al. 1994).

کلروفنل ها (Chlorophenols) ترکیبات آلي هستند که از استخلاف یك یا چند اتم کلر بر روي یك حلقه فنلي ایجاد مي گردند. بنابراین ١٩ نوع کلروفنل از مونوکلروفنل تا پنتاکلروفنل قابل تولید مي باشد.

بعضي از کلروفنلها بعنوان حشره کش استفاده مي شوند برخي دیگر از این مواد در ضد عفوني کننده ها مورد استفاده قرار گرفته و مقدار اندکي نیز هنگام ضد عفوني کردن آب با کلر تولید مي شوند(Fares 2003).

۴،۲- دي کلروفنل یا 2,4-DCP در ساخت و تولید ٤،٢- دي کلروفنوکسي استیك اسید(2,4-D) و٢- پروپیونیك اسید (۴،۲- دي کلروفنوکسي یا 2,4-DP) استفاده مي شود. در صنعت براي تولید DCP از کلریناسیون فنل , پاراکلروفنل, ارتوکلروفنل یا مخلوط نمودن ترکیبات آنها در راکتورهاي آهني استفاده مي شود. براساس برنامه آزمایشهاي سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا که بر روي مواد شیمیایي با تولید بالا(high-production volume chemicals) ارائه شده است ، جذب پوستي٤،٢- دي کلروفنل در هنگام مواجهه مورد توجه ویژه قرار گرفته است . سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا (US EPA) سفارش مي کند در آب آشامیدني نباید بیش از٠/٠٣ میلي گرم در لیتر ۴،۲- دي کلروفنل وجود داشته باشد(BUA 1988).

Downloaded from sjsph.tums.ac.ir at 13:34 IRDT on Tuesday July 17th 2018

روش کار

پس از تهيه محلول۵۰ و۱۰۰ ميلي گرم در ليتر۴،۲- دي كلروفنل و تنظيم pH اوليه اين محلولها درpH=3 بوسيله سولفوريك اسيد ، مقادير يون آهن(II) مورد نظر را كه در اين مطالعه ۵ ، ۱۰ و۱۵ ميلي گرم در ليتر در نظر گرفته شده است به محلولهاي تهيه شده اضافه گرديدند و بلافاصله مقادير مورد نظر H_2O_2 (۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ميلي گرم در ليتر) به محلولها افزوده و بر روي دستگاه جارتست بهم زده شدند.

پس از اتمام زمانهاي اكسيداسيون (۱ ، ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقيقه) pH محلول اكسيد شده بوسيله محلول سديم هيدروكسيد به بالاتر از ۸ افزايش داده شد تا از ادامه انجام اكسيداسيون جلوگيري گردد . سپس به منظور حذف H_2O_2 اضافه و كاهش اثر تداخلي H_2O_2 ، دهانه ظروف حاوي محلولهاي اكسيد شده مسدود و به مدت ۲- ۱ ساعت در دماي۵۰-۴۰ درجه سانتيگراد نگهداري شدند تا H_2O_2 اضافي محلول بصورت آب و اكسيژن از محلول جدا شود(Chamaro et al. 2001).

به منظور اندازه گيري COD و BOD_5 محلول اكسيد شده از روش ذكر شده در كتاب روشهاي استاندارد آزمايشهاي آب و فاضلاب استفاده گرديد(APHA 1998). سپس نتايج آزمايشات انجام شده يادداشت و مورد تجزيه و تحليل قرار گرفتند.

نتايج

در جداول ۱و۲ نتايج حاصل از آزمايشها منعكس مي باشد. شكل۱ كاهش COD محلول دي كلروفنل را در نتيجه تاثير افزايش غلظتهاي مختلف از آهن و آب اكسيژنه نشان مي دهند. در شكل۲ نيز تغييرات COD وBOD_5 براي محلول حاوي 2,4-DCP=100 mg/L در زمانهاي تماس مختلف با محلول فنتون قابل ملاحظه مي باشد. شكل۳ تاثير تغيير غلظت هيدروژن پراكسيد را در كاهش اكسيژن خواهي محلول حاوي 2,4-DCP=100 mg/L در تماس با غلظت Fe=15 mg/L نشان مي دهند. در شكل ۴ تغييرات قابليت تجزيه بيولوژيک 2,4-DCP در غلظت ۵۰ mg/L با افزايش مقاديرمختلف از هيدروژن پراكسيد در تماس با Fe=15 mg/L قابل ملاحظه است .

تغييرات قابليت تجزيه بيولوژيک محلول حاوی ۲،۴- دي كلروفنل در غلظت ۱۰۰ ميلي گرم در ليتر با مصرف غلظتهاي مختلف از H_2O_2 و در تماس با محلول با غلظت ثابت آهن Fe=15 mg/L در شكل ۵ نشان داده شده است.

در نهايت در شكل ۶ تغييرات pH محلول 2,4-DCP=50 mg/L با تغيير غلظت پراكسيد هيدروژن ، ودر شكل ۷ تغييرات pH محلول 2,4-DCP=100 mg/L بر حسب تغيير غلظت آهن قابل ملاحظه مي باشد.

بحث

آزمايشات انجام يافته نشان دادند در غالب غلظتهاي تركيبي آهن (II) و H_2O_2 ، زمان اكسيداسيون بيش از ۳۰ دقيقه تاثير چنداني در كاهشCOD محلول حاوي ۵۰ ميلي گرم در ليتر ۴،۲- دي كلروفنل ندارد . همان گونه كه شكل۱ نشان مي دهد در غلظت H_2O_2 =50 mg/L پس از۳۰ دقيقه اكسيداسيون در غلظتهاي مختلف آهن ، تقريبا تمام H_2O_2 اضافه شده مصرف گرديد و ادامه زمان اكسيداسيون تاثيري در كاهش COD نداشته است. افزايش زمان اكسيداسيون از ۳۰ دقيقه به ۱۲۰ دقيقه در غلظت اوليه H_2O_2=50 mg/L و غلظتهاي مختلف آهن (II)صرفاً باعث كاهش ۱۰-۵ % بيشتر COD مي گردد. به طور نمونه در غلظت H_2O_2=50 mg/L و Fe(II) =5 mg/L در۳۰ دقيقه اول اكسيداسيون، ۷۵ % كاهش COD رخ داده و پس از ادامه اكسيداسيون تا ۱۲۰ دقيقه، COD محلول ۸۲ % كاهش يافت.

همچنين در غلظت ثابت Fe(II) =5 mg/L و با استفاده از غلظتهای مختلف H_2O_2=50, 75, 100 mg/L پس از۱۰ دقيقه زمان اكسيداسيون ،تقريبا واكنشها كامل شده و تداوم زمان

Downloaded from sjsph.tums.ac.ir at 13:34 IRDT on Tuesday July 17th 2018

اکسیداسیون تاثیرچنداني در کاهش COD محلول نداشته است . درمورد اثر غلظت اولیه H_2O_2 مشاهده گردید با افزایش غلظت H_2O_2 از ۵۰ میلي گرم در لیتر به ۷۵ و ۱۰۰ میلي گرم در لیتر ، پس از زمان اکسیداسیون ۱۰ دقیقه ، میزان کاهش COD به ترتیب از ۵۵ % به ۶۳ % و ۶۷ % افزایش یافت.

در این مطالعه همچنین اثر غلظتهاي مختلف H_2O_2 و آهن (II) در کاهش COD و تغییرات قابلیت تجزیه بیولوژیک محلول حاوي ۱۰۰ میلي گرم در لیتر ۴،۲- دي کلروفنل مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان دادند با استفاده از غلظت H_2O_2 = 100 mg/L و غلظتهاي مختلف آهن(II) پس از ۱۲۰ دقیقه زمان اکسیداسیون، COD نمونه حدود ۶۰-۵۰% کاهش مي یابد; با این تفاوت که در غلظت 5 mg/ L با افزایش زمان اکسیداسیون تا یک ساعت, درصد کاهش COD بطور تدریجي تا ۵۸% افزایش مي یابد و پس ازآن اثري مشاهده نمي شود. ولي وقتي از فنتون باغلظت H_2O_2 = 100 mg/L و Fe(II) =5 mg/L استفاده شود پس از 10 min ، درصد کاهش COD به حدود ۶۰% مي رسد و زمان اکسیداسیون بیشتر، تغییري در کاهش COD ندارد و منحني کاهش بصورت خط موازي با محور افقي بدست مي آید(شکل۳).

همچنین مشخص گردید با استفاده از محلول ۵۰ و ۱۰۰ میلي گرم در لیتر H_2O_2 ،پس از ۳۰ دقیقه زمان اکسیداسیون به ترتیب ۳۵% و ۶۰ % COD کاهش مي یابد و غلظت آهن (II) بر بازده حذف COD پس از ۳۰ دقیقه اکسیداسیون، تاثیري ندارد .

همچنین مشخص گردید استفاده از محلول فنتون با غلظت H_2O_2=75 mg/L و Fe(II) =10 mg/L به منظور اکسیداسیون محلول حاوي2,4-DCP=100 mg/L ، از نظر کاهش COD داراي بیشترین راندمان بوده است و از جنبه اقتصادي مي تواند مناسب ترین بشمار رود. با استفاده از این محلول ، پس از زمانهاي اکسیداسیون ۱، ۱۰، ۳۰ و ۱۲۰ دقیقه ، غلظت COD نمونه به ترتیب از ۱۰۵ mg/L به ۷۶/۹ mg/L، ۶۰/۶ ، ۵۰/۳ و۴۰/۰ کاهش و BOD_5 نمونه ازحد صفر به ترتیب به mg/L صفر ، ۷/۰ ، ۸/۵ و۷/۰ افزایش مي یابد(شکل۲).

با محاسبه درصد کاهش COD با محلول فوق، مشخص گردید ۶۳ % از COD محلول اولیه طي ۱۲۰ دقیقه اکسیداسیون کاهش مي یابد و نسبت BOD_5/COD محلول اولیه از صفر به حدود ۰/۲ افزایش مي نماید . نتایج آزمایش ها نشان دادند با وجودي که بیشترین درصد کاهش COD توسط غلظتهاي فوق از آب اکسیژنه و یون آهن بدست مي آید ولي از نظر قابلیت تجزیه بیولوژیکي ، استفاده از غلظتهاي H_2O_2=100 mg/L وFe=15 mg/L بهترین نتیجه را داشته و نسبت BOD_5/COD محلول اکسید شده در این حالت تا ۰/۳ افزایش مي یابد (شکل۵).

همانگونه که قبلا نیز بیان گردید از نسبت BOD_5/COD براي مشخص نمودن میزان قابلیت تجزیه بیولوژيك محلول اولیه و محلولهاي اکسید شده در این طرح استفاده گردید . آزمایش های انجام یافته نشان دادند پس از ۱۲۰ دقیقه زمان اکسیداسیون توسط محلول فنتون با H_2O_2=50 mg/L وFe=10 mg/L ، نسبت BOD_5/COD محلول حاوي 2,4-DCP=50 mg/L از صفر به ۰/۴۹ و پس از ۶۰ دقیقه اکسیداسیون توسط محلول فنتون با مشخصات H_2O_2=100 mg/L وFe=15 mg/L نسبت BOD_5/COD نمونه فوق از صفر به ۰/۴۷ افزایش پیدا نمود (شکل ۴ و جدول۱). شکل ۴ و جدول ۱ همچنین نشان مي دهند نسبت BOD_5/COD محلول اکسید شده بوسیله فنتون داراي غلظت Fe=15 mg/L ، با افزایش زمان اکسیداسیون بیشتر شده و بهبود مي یابد ولي در مورد اکسیداسیون توسط محلول فنتون با غلظت Fe=15 mg/L پس از ۶۰ دقیقه نسبت BOD_5/COD به حداکثر میزان خود مي رسد و تداوم اکسیداسیون علاوه بر اینکه باعث افزایش نسبت BOD_5/COD نمي شود، بلکه در بعضي از غلظتها

Downloaded from sjsph.tums.ac.ir at 13:34 IRDT on Tuesday July 17th 2018

اثـر معکـوس دارد و باعـث کـاهش قابلیـت تجزیـه بیولوژيك محلول اکسید شده مي گردد.

تغییــرات قابلیـت تجــزیه بیولوژیـک محلـول $2,4\text{-}DCP=100\ mg/L$ نیـز مـورد آزمـایش قـرار گرفت. همانگونه که بیان شد، بیـشترین مقـدار نـسبت BOD_5/COD محلـــول $2,4\text{-}DCP=100\ mg/L$ اکـسید شـده ، برابـر ۰/۳ بـوده اسـت کـه در نتیجـه اکــسیداسیون بــا محــلول $H_2O_2=100\ mg/L$ و $Fe=15\ mg/L$ حاصل گردید. همچنین مـشخص شـد با افـزایش مقـدارH_2O_2 , قابلیـت تجزیـه بیولوژیـک (نسبت BOD_5/COD) محـلول اکسید شـده بیـشتر مي شود. این نـسبت پـس از افـزودن غلظتهـاي ۵۰ و ۱۰۰ میلي گرم در لیتر H_2O_2 در غلظـت ثابـت Fe^{2+} پس از ۳۰ دقیقه اکسیداسیون به ترتیب از صفر به ۰/۰۸ و۰/۳ افزایش یافته است(شکل۵).

بر اسـاس آزمـایش هـاي انجـام گرفتـه درتعیـین تغییرات نسبت BOD_5/COD محلول اکسید شده بـا تغییر مقدار آهن(II) باید گفـت رفتارهـاي متفـاوتي از یون آهن در افزایش قابلیت تجزیه بیولوژیک محلولهاي اکسید شده، در غلظت هـاي مختلـف H_2O_2 مـشاهده شده است؛ بنحوي که در بعضي از غلظتهـاي H_2O_2 ، یون آهن بر افزایش قابلیت تجزیه بیولوژیکي اثر مثبـت داشـته و در غلظتهــاي دیگــر باعــث کــاهش نــسبت BOD_5/COD شده است.

براساس مطالعات انجام شده ، مشخص شده است بهتــرین pH جهــت انجــام اکــسیداسیون pH=3-4 مي باشد. لـذا قبـل از انجـام اکـسیداسیون ، pH اولیـه محلولها دقیقا بر روي ۳ تنظـیم و پـس از اتمـام زمـان اکسیداسیون و قبل از افزایش pH توسـط NaOH ، pH محلولهاي اکسید شده اندازه گیري گردید.

طي آزمایش هاي انجام گرفته مشخص گردید در نتیجـــه اکـــسیداسیون محلـــــول حـــــاوي $2,4\text{-}DCP=50\ mg/L$ ، pH محلول پـس از افـزودن محلول فنتون ابتدا به سرعت افزایش و سپس شروع به کاهش مي نماید. همچنین مشاهده شد طـي اکـسیداسیون ایـن محلول با افـزایش غلظـت اولیـه H_2O_2 از صـفر بـه۵۰ ، ۷۵ و۱۰۰ میلي گرم در لیتر و درغلظت ثابت ۱۰ میلي گرم در لیتـر یـون آهـن (II) ، پـس از زمـان اکـسیداسیون ۳۰ دقیقـه pH محلول از ۳/۰۰ بترتیب بـه ۳/۰۵ ،۲/۷۵ و۲/۷۲ تغییـر یافتـه و سپس pH تقریبا ثابت باقي ماند(شکل ۶).

با بررسي تغییرات pH طي اکسیداسیون محلـول حـاوي $2,4\text{-}DCP=100\ mg/L$ ، مـشاهده گردیـد کمتـرین pH محلـــول اکـــسید شـــده در نتیجـــه استفـــاده از غلظـــت $H_2O_2=75\ mg/L$ و غلظت $Fe=10\ mg/L$ حاصل مي گردد. از آنجایي که بیشترین کاهش COD محلول اولیه نیـز در ایـن غلظت H_2O_2 و Fe به دست آمـده اسـت؛ پـس مـي تـوان نتیجه گیري نمـود کـه کـاهش pH نـشان دهنـده پیـشرفت اکسیداسیون محلول بـوده و بـا اسـتفاده از انـدازه گیـري pH مي توان سیستم اکسیداسیون بوسیله فنتون را کنترل نمود .

بهبـود قابلیـت تجزیـه پـذیري انـواع ترکیبـات آلـي از طریـق اکسیداسیون با فنتون تا کنون موضوع تحقیقات متعـددي بـوده است. در اینجا به چند نمونه از این تحقیقات اشاره مي شود:

تجزیه پذیري نیتـرو فنـل کـه کمتـر از ۲ % اسـت در صـورت اکـــسیداسیون بـــا فنتـــون بـــه حـــدود ۶۰ % مـــي رســـد (Ma et al. 2000).

اکسیداسیون پارا کلرو فنل بوسیله فنتون در صورت تنظیم pH در دامنه ۲ تا ۴ به خوبي مي تواند این ترکیب مقاوم را بـه موادي کاملا قابل تجزیه تبدیل نماید (Bum et al. 1999).

اکسیداسیون چندین ترکیـب آلـي کلرینـه بوسـیله فنتـون مشخص نمود که در غالب موارد افزایش غلظـت آب اکـسیژنه موجب بهبود تجزیه پذیري بوده است و سرعت واکنـشها نیـز بـــا افـــزایش غلظـــت آهـــن قابـــل افـــزایش مـــي باشـــد (Chamarro et al. 2001).

از تحقیقات فوق مشخص مـي گـردد کـه اکـسیداسیون ترکیبات آلي کلر دار بویژه انواع آروماتیک بوسیله فنتون غالبـا با جداسازي اتمهاي کلر از حلقه صورت مـي گیـرد و کـاهش سمیت و بهبود تجزیه پذیري ترکیبات باقي مانـده نیـز عمـدتا ناشي از همین قضیه مي باشد.

Downloaded from sjsph.tums.ac.ir at 13:34 IRDT on Tuesday July 17th 2018

در كشور ما نيز تحقيق مشابه اي در بررسي قابليت اكسيداسيون ۶،۴،۲- تري كلروفنل بوسيله فنتون انجام گرفته است . نتيجه اين تحقيق عدم معدني شدن كامل اين تركيب را علي رغم نزديک به ۴۰٪ كاهش COD در شرايط بهينه نشان داده است (مصداقي نيا و همكاران ، ۱۳۸۳).

نتيجه گيري

نتايج حاصل از اين تحقيق نشان داد كه اكسيداسيون فنتون روش بسيار موثري در تجزيه ۴،۲- دي كلروفنل بوده و قادر است اين ماده سمي را تجزيه و به تركيبات واسطه با قابليت تجزيه بيولوژيكي بالا تبديل نمايد; لذا با توجه به كارايي نسبتاً بالاي اين روش در حذف كلروفنلها و با توجه به اثرات سمي غلظتهاي بالاي اين تركيبات بر روي سيستمهاي بيولوژيک پيشنهاد مي شود اين روش براي تصفيه فاضلابهاي حاوي غلظتهاي بالاي كلروفنلها مورد استفاده قرار گيرد.

همچنين با توجه به اينكه اكثر صنايع و واحد هاي صنعتي به لحاظ مسايل اقتصادي از سيستمهاي تصفيه بيولوژيكي استفاده مي نمايند لذا بكارگيري يک مرحله فرايند اكسيداسيون پيشرفته (اكسيداسيون فنتون) بعنوان پيش تصفيه براي واحدهاي داراي فاضلاب صنعتي حاوي كلروفنل يا ساير مواد سمي پيشنهاد مي شود.

تشكر و قدرداني

نويسندگان اين مقاله از همكاران ارجمند خود در آزمايشگاه هاي گروه آموزشی مهندسی بهداشت محيط دانشكده بهداشت و سركار خانم ثريا زارعي در واحد كامپيوتر اين گروه سپاسگزار مي باشند.

جدول ۱ - تغییرات BOD_5 ، COD و نسبت $\frac{BOD_5}{COD}$ محلول اولیه و اکسید شده حاوي 2,4-DCP=50 mg/L طي اکسیداسیون با غلظتهاي مختلف H_2O_2 و غلظت ثابت Fe(II)=10 mg/L

زمان اکسیداسیون min	Fe=10 mg/L											
	H_2O_2=50 mg/L				H_2O_2=75 mg/L				H_2O_2=100 mg/L			
	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$
۰	۶۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۶۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۶۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۱	۵۱/۲۰	۱۴/۶۷	۰/۰۰	۰/۰۰	۵۵/۲۰	۸/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۴۶/۹۲	۲۱/۸۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۱۰	۳۲/۴۰	۴۶/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۴۳/۲۰	۲۸/۰۰	۱/۳۸	۰/۰۳	۳۰/۳۶	۴۹/۴۰	۰/۰۸	۰/۰۰
۳۰	۲۰/۴۰	۶۶/۰۰	۷/۴۰	۰/۳۶	۱۹/۷۸	۶۷/۰۳	۵/۳۰	۰/۲۷	۲۷/۱۴	۵۴/۷۷	۰/۱۴	۰/۰۱
۶۰	۱۶/۰۰	۷۳/۳۳	۶/۵۰	۰/۴۱	۱۴/۲۶	۷۶/۲۳	۴/۸۵	۰/۳۴	۱۲/۸۸	۷۸/۵۳	۰/۷۸	۰/۰۶
۱۲۰	۱۱/۲۰	۸۱/۳۳	۵/۵۰	۰/۴۹	۱۴/۵۰	۷۵/۸۳	۴/۵۵	۰/۳۱	۶/۹۰	۸۸/۵۰	۱/۱۶	۰/۱۷

جدول ۲ - تغییرات BOD_5 ، COD و نسبت $\frac{BOD_5}{COD}$ محلول اولیه و اکسید شده حاوي 2,4-DCP=50 mg/L طي اکسیداسیون با غلظتهاي مختلف H_2O_2 و غلظت ثابت Fe(II)=15 mg/L

زمان اکسیداسیون min	Fe=15 mg/L											
	H_2O_2=50 mg/L				H_2O_2=75 mg/L				H_2O_2=100 mg/L			
	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$
۰	۶۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۶۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۶۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۱	۴۱/۴۰	۳۱/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۴۱/۴۰	۳۱/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۲۷/۶۰	۵۴/۰۰	۵/۰۰	۰/۱۸
۱۰	۲۱/۶۲	۶۳/۹۷	۵/۷۶	۰/۲۷	۲۱/۶۲	۶۳/۹۷	۵/۷۶	۰/۲۷	۲۰/۲۴	۶۶/۲۷	۵/۷۸	۰/۲۹
۳۰	۱۹/۷۸	۶۷/۰۳	۵/۵۳	۰/۲۸	۱۹/۷۸	۶۷/۰۳	۵/۵۳	۰/۲۸	۱۷/۴۸	۷۰ /۸۷	۵/۰۰	۰/۲۹
۶۰	۱۷/۰۲	۷۱/۶۳	۴/۹۰	۰/۲۹	۱۷/۰۲	۷۱/۶۳	۴/۹۰	۰/۲۹	۱۰/۱۲	۸۳ /۱۳	۴/۶۲	۰/۴۶
۱۲۰	۱۴/۲۶	۷۶/۲۳	۳/۸۰	۰/۲۷	۱۴/۲۶	۷۶/۲۳	۳/۸۰	۰/۲۷	۸/۲۸	۸۶/۲۰	۳/۸۶	۰/۴۷

Downloaded from sjsph.tums.ac.ir at 13:34 IRDT on Tuesday July 17th 2018

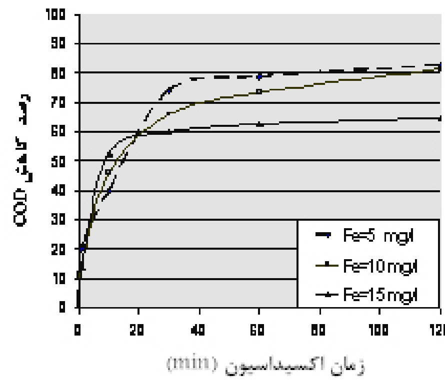
جدول ۳ - تغییرات **COD**، **BOD_5** و نسبت $\frac{BOD_5}{COD}$ محلول اولیه و اکسید شده حاوي **2,4-DCP=100 mg/L** طي اکسیداسیون با غلظتهاي مختلف **H_2O_2** و غلظت ثابت **Fe(II)=10 mg/L**

زمان اکسیداسیون min	Fe=10 mg/L											
	H_2O_2=50 mg/L				H_2O_2=75 mg/L				H_2O_2=100 mg/L			
	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$
۰	۱۰۵/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۰۵/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۰۵/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۱	۹۲/۰۰	۱۲/۴۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۷۶/۹۰	۲۶/۸۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۸۵/۳۰	۳۰/۸۵	۵/۸۳	۰/۰۷
۱۰	۷۸/۰۰	۲۵/۷۰	۵/۲۰	۰/۰۷	۶۰/۶۰	۴۲/۳۰	۷/۰۰	۰/۱۲	۶۰/۲۰	۶۰/۲۰	۱۱/۷۰	۰/۱۹
۳۰	۷۶/۰۰	۲۷/۶۰	۵/۹۰	۰/۰۸	۵۰/۳۰	۵۲/۱۰	۸/۰۵	۰/۱۶	۵۸/۸۰	۵۸/۸۰	۸/۱۴	۰/۱۴
۶۰	۷۴/۹۸	۲۸/۶۰	۵/۶۰	۰/۰۷	۴۶/۵۰	۵۵/۷۰	۷/۱۰	۰/۱۵	۵۱/۳۰	۵۱/۳۰	۸/۴۵	۰/۱۶
۱۲۰	۷۴/۰۰	۳۰/۰۰	۵/۴۰	۰/۰۷	۴۰/۲۰	۶۱/۲۰	۷/۰۰	۰/۱۷	۴۷/۵۰	۴۷/۵۰	۷/۵۰	۰/۱۶

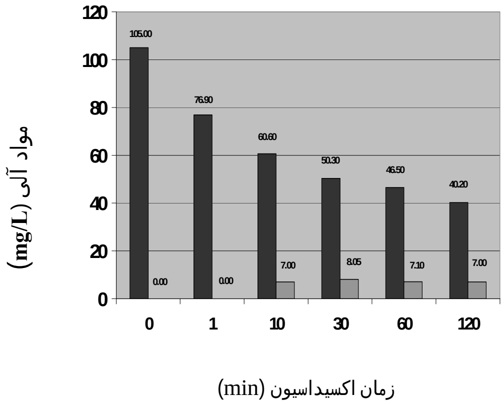
جدول ۴ - تغییرات **COD**، **BOD_5** و نسبت $\frac{BOD_5}{COD}$ محلول اولیه و اکسید شده حاوي **2,4-DCP=100 mg/L** طي اکسیداسیون با غلظتهاي مختلف **H_2O_2** و غلظت ثابت **Fe(II)=15 mg/L**

زمان اکسیداسیون min	Fe=15 mg/L											
	H_2O_2=50 mg/L				H_2O_2=75 mg/L				H_2O_2=100 mg/L			
	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$
۰	۱۰۵/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۰۵/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۰۵/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۱	۸۸/۵۰	۱۵/۷۰	۲/۶۰	۰/۰۳	۷۶/۲۰	۲۷/۶۰	۵/۴۰	۰/۰۷	۸۵/۵۰	۱۹/۱۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۱۰	۷۶/۷۰	۲۷/۰۰	۵/۲۲	۰/۰۷	۷۰/۰۰	۳۳/۳۰	۷/۲۰	۰/۱۰	۴۹/۰۰	۵۳/۳۰	۱۲/۶۰	۰/۲۶
۳۰	۷۵/۹۰	۲۷/۷۰	۵/۵۴	۰/۰۷	۶۸/۳۰	۳۵/۲۰	۷/۰۰	۰/۱۰	۴۶/۲۰	۵۶/۲۰	۱۳/۸۰	۰/۳۰
۶۰	۷۶/۲۰	۲۷/۴۰	۴/۹۰	۰/۰۶	۶۵/۵۰	۳۸/۱۰	۶/۲۰	۰/۰۹	۴۴/۷۰	۵۸/۱۰	۱۳/۲۰	۰/۳۰
۱۲۰	۷۳/۳۰	۳۰/۲۰	۵/۲۰	۰/۰۷	۶۳/۹۰	۴۰/۰۰	۶/۶۰	۰/۱۰	۴۳/۱۰	۵۹/۰۰	۱۳/۲۰	۰/۳۱

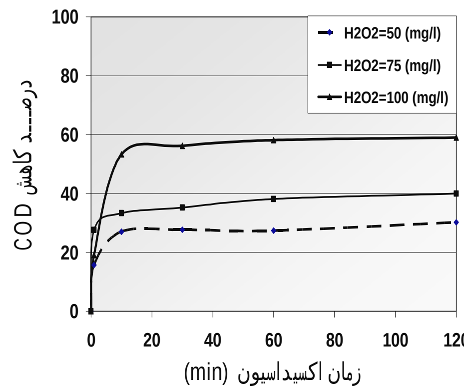
Downloaded from sjsph.tums.ac.ir at 13:34 IRDT on Tuesday July 17th 2018



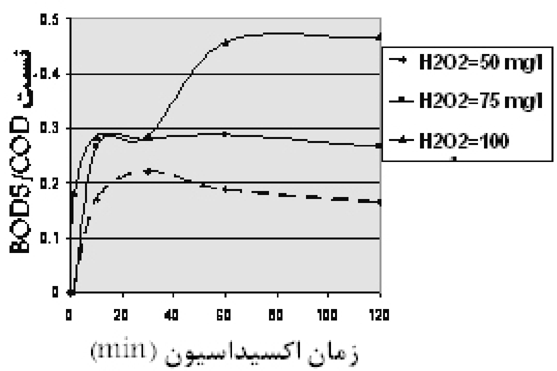
شکل۱ - تاثیر غلظت Fe(II) در کاهش COD ناشي از مقدار
H_2O_2=50 mg/L در غلظت ثابت 2,4-DCP=50 mg/L



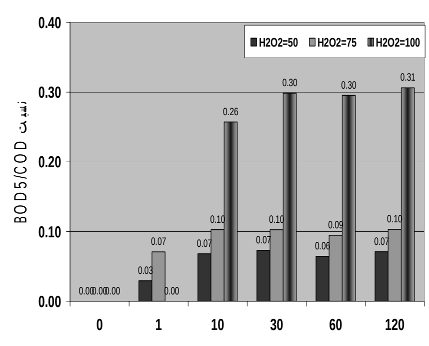
شکل۲ - تغییرات مقادیر COD و BOD_5 محلول حاوي
2,4-DCP=100 mg/L در زمانهاي مختلف و مقادیر اوليه
Fe=10(mg/L) و H_2O_2=75(mg/L)



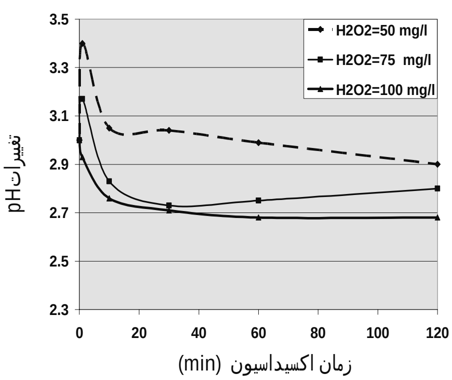
شکل ۳ - تاثیر غلظت H_2O_2 در کاهش COD ناشي از مقدار
2,4-DCP=100 mg/L در غلظت ثابت Fe(II)=15 mg/L



شکل۴ - تغییرات قابلیت تجزیه بیولوژیکي محلول حاوي
2,4-DCP=50 mg/L در اثر تغییر مقدار H_2O_2 و غلظت ثابت Fe=15 mg/L

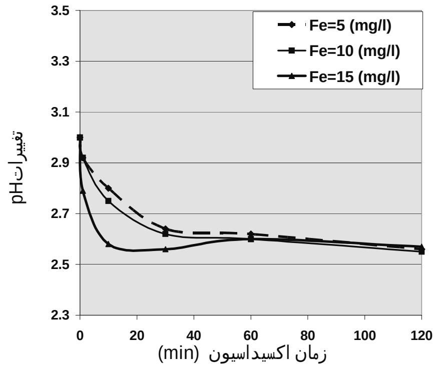


شکل۵ - تغییرات قابلیت تجزیه بیولوژیکي محلول 2,4-DCP=100 mg/L
در اثر تغییر مقدار H_2O_2 و غلظت ثابتFe=15 mg/L



شکل ۶- تغییرات pH طي انجام اکسیداسیون محلول با غلظت
2,4-DCP=100 mg/L در غلظتهاي مختلف هیدروژن پراکسید و
غلظت ثابت Fe(II)=10 mg/L

Downloaded from sjsph.tums.ac.ir at 13:34 IRDT on Tuesday July 17th 2018



شکل۷ : تغییرات pH طي انجام اکسیداسیون محلول با غلظت **2,4-DCP=100 mg/L** در غلظتهاي مختلف آهن

منابع

مـصداقي نيـا ،ع. ، فرخـي ، م. ، ناصـري، س. ، يـزدانبخش احمدرضا ۱۳۸۳ . بهبـود قابليـت تجزيـه پـذيري بيولوژيـك ۶،۴،۲- تري كلروفنل با استفاده از فرايند اكسيداسيون فنتون . مجله پژوهشي حكيم ، دوره ۷ ، شماره ۲، ۴۰-۳۳

Glaze , W. H., Kang , J.W. and Chapin , D.H. , 1987. The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. & Eng,* **9**(4), pp. 335-349.

Freeman , H.M. , 1998. Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal, second edition, Mc Graw Hill ,New York . pp. 7-45.

Nesheiwat , F.K. and Awanson , A.G. , 2000. Clean contaminated sites using Fenton reagent. *Chemichal Engineering progress,* **96**(4) , pp. 61-66.

Bigda , R. J. , 1995. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Pro.* **91**(12) , pp. 62-66.

Chamarro, E., Marco , A. and Esplugas , S. , 2001. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research.* **35**(4) , pp. 1047-1051

Sedlak , D. and Andren , A. , 1991. Aqueous oxidation of polychlorinated biphenyl's by hydroxyl radicals. *Environmental Science & Technology* . **25**, pp.1419-1427 .

Chen , R. and Pignatello , J. 1997. Role of quoinone intermediate as electron shuttles in Fenton and photo-assisted Fenton oxidation of aromatic components. *Env. Sci. & Tec.* **31**, pp. 2399-2409.

Adamas, C.D., Scanlan , P.A. and Secristan , S. 1994. Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-dioxane using Hydrogen Peroxide and ozone. *Env. Sci. & Tec.* **28,** pp. 1812-1818.

Fares al momani. , 2003. Combination of photo-oxidation process with biological treatment, *Barcelona* ,pp. 26-30.

BUA. , 1988. 2,4-dichlorophenol, BUA report 31, German , Chemical safety .

APHA, AWWA, WEF. , 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20 th Edition, United Book Press Inc., Baltimore, Maryland .

Ma, Y.S., Huang , S.T. and Clin, J., 2000. Degradation of 4-nitrophenol using Fenton process. *Water Science and Technology.* **42**(3-4) , pp. 155-160.

Gankwon , B., Soolee, D., Kung , N. and Yoon, J. , 1999. Characteristics of P-chlorophenol oxidation by Fenton reagent. W*ater Rresearch.* **33**(9), pp. 2110-2118

Downloaded from sjsph.tums.ac.ir at 13:34 IRDT on Tuesday July 17th 2018