مجله دانشكده بهداشت و انستيتو تحقيقات بهداشتي
دوره ۵ شماره ۲ تابستان ۱۳۸٦ , صفحات : ۵۱- ۴۱

بهبود تجزيه پذيري زيستي دي كلروفنل به كمک اكسيداسيون پيشرفته با معرف فنتون

اكبر غلامپور : دانشجوی دوره كارشناسی ارشد، گروه مهندسي بهداشت محيط , دانشكده بهداشت و انستيتو تحقيقات بهداشتي، دانشگاه علوم پزشكی تهران
دكتـر عليرضـا مـصداقي نيـا: اسـتاد، گـروه مهندسـي بهداشـت محـيط, دانـشكده بهداشـت و انـستيتو تحقيقـات بهداشتي،دانـشگاه علـوم پزشـكی تهـران
نويسنده رابط: mesdaghinia@sina.tums.ac.ir
دكتر فروغ واعظي: دانشيار، گروه مهندسي بهداشت محيط، دانشكده بهداشت و انستيتو تحقيقات بهداشتي، دانشگاه علوم پزشكی تهران
دكتـر رامـين نبـي زاده: اسـتاديار،گروه مهندسـي بهداشـت محـيط، دانـشكده بهداشـت و انـستيتو تحقيقـات بهداشـتي، دانـشگاه علـوم پزشـكی تهـران
دكتر مهرداد فرخي: استاديار، گروه مهندسي بهداشت محيط، دانشكده بهداشت دانشگاه علوم پزشكي گيلان
آذر قصري: كارشناس، گروه مهندسي بهداشت محيط، دانشكده بهداشت و انستيتو تحقيقات بهداشتي، دانشگاه علوم پزشكی تهران
دريافت : ۱۳۸۴/۱۲/۲۰ پذيرش : ۱۳۸۵/۵/۳۰

چكيده

زمينه و هدف: ۴،۲- دي كلروفنل تركيبي است كه طي برخي از فرايندهاي صنعتي و همچنين ضدعفوني آبهاي آلوده به تركيبات فنلي، ايجـاد مي شود و به علت سميت و بوي شديدي كه دارد مشكل تخليه آن به محيط زيست و ورود آن به آب آشاميدني از اهميت زيـادي برخـوردار است . لازم به ذكر است كه با روشهاي معمول تصفيه آب و فاضلاب نمي توان اين ماده را كه بسيار محلول است و قابل تجزيـه بيولـوژيكي نيست از آب جدا نمود، و همچنين راهكارهاي پيشگيري از ايجاد اين آلاينده نيز تاكنون راهگشا نبوده است.
روش كار: در اين مطالعه از يكي از فرايندهاي اكسيداسيون پيشرفته بنام فنتون جهت تجزيه ۴،۲- دي كلروفنل استفاده شده است. اين روش بر مبناي استفاده همزمان از آب اكسيژنه و محلول سولفات فرو مي باشد.
نتايج: بررسي تاثير غلظتهاي مختلف از آب اكسيژنه و يون آهن (II) به عنوان عوامل اكسيد كننده نـشان داد بـا افـزايش غلظـت آب اكـسيژنه از۵۰ بـه۱۰۰ ميلـي گـرم در ليتـر پـس از زمـان اكـسيداسيون ۶۰ دقيقـه، درصـد حـذف مـواد آلـي (اكـسيژن مـورد نيـاز شـيميايي) (Chemical Oxygen Demand)محلول ۵۰ ميلی گرم در ليتر۴،۲-دی كلرو فنل از ۶۵% به ۸۵% قابل افزايش است. اثر غلظتهاي مختلف يون آهن در سرعت انجام واكنشهاي اكسيداسيون نيز مورد بررسي قرار گرفت و مشخص گرديد با افزايش غلظت اين يـون سـرعت واكـنش به شدت افزايش مي يابد; به طوريكه نتايج حاصل از آزمايش ها نشان دادند با استفاده از غلظت ثابت ۱۰۰ ميلي گـرم در ليتـر آب اكـسيژنه، آهن در غلظت ۵ ميلي گرم در ليتر مي تواند اكسيژن مورد نياز شيميايي را تا ۶۰% طي يک ساعت تماس كاهش دهد و چنانچـه غلظـت آهـن سه برابر افزايش داده شود اين زمان مي تواند به ۱۰دقيقه تنزل يابد. همچنين مشخص گرديد اكسيداسيون محلولهاي حاوي ۴،۲- دي كلروفنل به كمك فنتون بر قابليت تجزيه بيولوژيك آنها اثر مثبت دارد و با استفاده از فنتون ، ۴،۲- دي كلروفنل موجـود در محلولهـاي مـورد نظـر بـه محصولات مياني با قابليت تجزيه بيولوژيكي بيشتر (نسبت كمتر اكسيژن مورد نياز شيميايي به اكسيژن مورد نياز بيوشيميايي) تبديل مي گردد .
نتيجه گيري: پيش تصفيه فاضلاب با معرف فنتون مي تواند در زمان كوتاه، تجزيه پذيري زيستي دي كلروفنل و احيانـاً تركيبـات مـشابه را بـه نحو مطلوب بهبود بخشد.

واژگان كليدي : فرايند هاي اكسيداسيون پيشرفته، فنتون ، ۴،۲- دي كلروفنل ، اكسيژن مورد نياز شيميايي، قابليت تجزيه بيولوژيك

مقدمه

فراينـد هـاي اكـسيداسيون پيـشرفته (AOPs) Advanced Oxidation Processes بوسيله گليز و همكاران در سال ۱۹۸۷ بصورت زير تعريف شده است : فرايندهايي كه در درجه حرارت محيط و فشار معمولي جهـت توليد راديكالهايي با فعاليت بالا (بخصوص راديكال OH) انجـام مي گيرد (Glaze et al.1987).

راديكالهاي OH بيشترين كارايي را در اكـسيداسيون تركيبـات آلي دارند. دليل اين كارايي، پتانسيل بالاي اكسيـــداسيون- احياء

Oxidation – Reduction Potential (ORP) و غير انتخابي بودن تركيبات اكسيد شده توسط آن است. راديكال هيدروكسيل داراي V 3.06 + = E° مي باشد. با توجه به اينكه عمر راديكالهاي هيدروكسيل كم است، بايد در محل مصرف توليد گردند. تهيه راديكال OH در غلظتهاي بالا قبل از شروع عمليات تصفيه توصيه نمي گردد. در فرايندهاي تصفيه فاضلاب، توليد اين راديكالها ممكن است با كاربرد يكي ازمواد يا روشهاي زير باشد (Freeman 1998):

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

اين نوع از تصفيه، عموماً هنگامي كه روشهاي تصفيه بيولوژيك كارايي كمتري داشته باشند، به عنوان پيش تصفيه موثري براي سيستمهاي بيولوژيك به كار مي رود. مرسوم ترين راه استفاده از روش اكسيداسيون شيميايي پيشرفته، در تصفيه فاضلابهاي حاوي مواد غيرقابل تجزيه بيولوژيك يا مواد سمي است كه سيستمهاي تصفيه متداول نتوانند آنها را حذف يا تجزيه نمايند. همچنين اين نوع از تصفيه هنگامي كه غلظت آلاينده ها در فاضلاب بسيار بالا باشد، مورد استفاده قرار مي گيرد.

اين تحقيق از نوع آزمايشگاهي است و نتايج آن اطلاعات تجربي را براي تعيين پارامترهاي طراحي و بهره برداري از سيستم تلفيقي اكسيداسيون فنتون به همراه سيستمهاي بيولوژيك براي حذف۴،۲- دي كلروفنل(2,4- DCP) و ساير آلاينده هاي مشابه آن، ارايه مي دهد.

طي اين مطالعه اهداف اصلي زير دنبال گرديد :

- اندازه گيري و مقايسه قابليت تجزيه بيولوژيكي 2,4-DCP قبل و بعد از انجام اكسيداسيون (فنتون)
- بررسي اثر فنتون در حذف COD حاصل از 2,4-DCP به عنوان تنها منبع كربن محلول بعلاوه اندازه گيري ميزان افزايش قابليت تجزيه بيولوژيكي پساب تصفيه شده.
- تعيين غلظتهاي بهينه H_2O_2 و Fe^{2+} جهت تجزيه 2,4-DCP به منظور تسهيل تجزيه بيولوژيكي و جلوگيري از به كاربردن كم يا زياد واكنش گرهاي فوق جهت تجزيه و اكسيداسيون شيميايي ماده فوق
- تعيين اثر زمان تماس فاضلاب با فنتون (زمان اكسيداسيون) به منظور طراحي راكتور اكسيداسيون ۴،۲- دي كلروفنل با فنتون

به منظور مطالعه اثر AOPs (فنتون) بر ميزان قابليت تجزيه بيولوژيك محلول DCP، در تمام آزمايشهاي مقادير BOD_5 و COD تعيين گرديد و با محاسبه نسبت BOD_5/COD ، از اين نسبت بعنوان مشخصه قابليت تجزيه بيولوژيك استفاده شد.

واكنشهاي فنتون : در سال ۱۸۹٤ ، يعني بيش از يک قرن پيش، H.J.H Fenton براي نخستين بار نشان داد كه استفاده از هيدروژن پراكسيد و نمك آهن (به عنوان كاتاليزور) مي تواند بسياري از مولكولهاي آلي را اكسيد نمايد و لذا به افتخار ايشان اين واكنش، واكنش فنتون(Fenton Reaction) و اين محلول، معرف فنتون (Fenton Reagent) ناميده شد (Nesheiwat et al. 2000).

اساس اين واكنش ها بر توليد راديكال OH توسط تجزيه كاتاليزوري H_2O_2 در يك محيط اسيدي مي باشد. در اين واكنش يون فرو موجب تجزيه هيدروژن پراكسيد و توليد راديكال هيدروكسيل مي گردد. در توليد اين راديكال واكنشهاي پيچيده و زنجيره اي مختلفي دخالت دارند. اولين واكنشهاي پيشنهادي توسط وبر و وايس در سال ۱۹۳٤ پيشنهاد گرديد و تا امروز نيز مورد قبول تمام دانشمندان قرار گرفته و توسعه يافته است (Bigda 1995).

عوامل موثر بر واكنش فنتون :

اثر درجه حرارت : ميزان واكنش فنتون با افزايش درجه حرارت افزايش مي يابد و بهترين اثر يا واكنش در درجه حرارتهاي ۵

تا ۲۰ درجه سانتي گراد بيان گرديده است. در درجه حرارتهاي بالاتر از۴۰ تا ۵۰ درجه سانتي گراد در اثر تجزيه H_2O_2 به اكسيژن و آب كارايي آن به شدت كاهش مي يابد.در اين مطالعه، از همين خاصيت فنتون به منظور حذفH_2O_2 باقيمانده در محلول اكسيد شده استفاده شده است (Chamarro et al. 2001).

اثر pH : مطالعات نشان داده است كه pH اسيدي بين ۴-۳ بهترين محدوده براي واكنش فنتون مي باشد. هر چند برخي محققان اعتقاد دارند در pH هاي بالاتر نيز ممكن است واكنشهايي مشاهده گردد،ولي در pH هاي بالاتر و محيط هاي قليايي واكنش تجزيه H_2O_2 كندتر و محدودتر مي شود.

اثر غلظت يون فرو : واكنش اوليه و اصلي كه موجب توليد راديكال هيدروكسيل مي گردد ، بين هيدروژن پراكسيد و يون فرو است. از آنجا كه راديكال هيدروكسيل فعال ترين عامل در اكسيداسيون فنتون مي باشد، ميزان اكسيداسيون تركيبات آلي بسيار وابسته به غلظت اوليه يون فرو است و نسبت $\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$ تفاوت چنداني در ميزان اكسيداسيون نهايي ندارد (Chen et al. 1997).

اثر غلظت هيدروژن پراكسيد : هيدروژن پراكسيد به همراه يون فرو دو عامل اصلي واكنش گر براي ايجاد راديكال هيدروكسيل در فرايند فنتون مي باشند؛ بنابراين غلظت هيدروژن پراكسيد عامل بسيار موثري در اكسيداسيون تركيبات آلي و پيشرفت و تكميل آن است و نسبت هيدروژن پراكسيد به ماده آلي (H_2O_2/substrate) در عمل اكسيداسيون، يك پارامتر مهم به شمار مي رود. همچنين بايد گفت ميزان مصرف كم H_2O_2 يك عامل مهم اقتصادي در واكنش فنتون مي باشد و به همين دليل است كه اين فرايند در مقايسه با ساير فرايندهاي اكسيداسيون پيشرفته ارزان تر مي باشد. (Adams et al. 1994)

تركيب فرايندهاي اكسيداسيون پيشرفته با تصفيه بيولوژيك:

تصفيه بيولوژيك فاضلاب، آبهاي زيرزميني و مواد خطرناك در مقايسه با ساير گزينه هاي تصفيه يك جايگزين اقتصادي به شمار مي رود. توانايي سيستم مركب در تحمل و ادامه تجزيه بيولوژيك به عوامل مختلفي از جمله غلظت، ساختار شيميايي و مواد جايگزين تركيبات مورد تجزيه بستگي دارد. همچنين pH يا وجود تركيبات بازدارنده مي تواند تجزيه بيولوژيك را تحت تاثير قرار دهد. هر چند بسياري از مولكولهاي آلي قابل تجزيه بيولوژيک مي باشند ولي بسياري ديگر از مولكولهاي آلي مصنوعي يا طبيعي نسبت به تصفيه بيولوژيكي مقاوم هستند(Adams et al. 1994).

كلروفنل ها (Chlorophenols) تركيبات آلي هستند كه از استخلاف يك يا چند اتم كلر بر روي يك حلقه فنلي ايجاد مي گردند. بنابراين ۱۹ نوع كلروفنل از مونوكلروفنل تا پنتاكلروفنل قابل توليد مي باشد.

بعضي از كلروفنلها بعنوان حشره كش استفاده مي شوند برخي ديگر از اين مواد در ضد عفوني كننده ها مورد استفاده قرار گرفته و مقدار اندكي نيز هنگام ضد عفوني كردن آب با كلر توليد مي شوند(Fares 2003).

۴،۲- دي كلروفنل يا 2,4-DCP در ساخت و توليد ۴،۲- دي كلروفنوكسي استيك اسيد(2,4-D) و۲- پروپيونيك اسيد (۴،۲- دي كلروفنوكسي يا 2,4-DP) استفاده مي شود. در صنعت براي توليد DCP از كلرينا سيون فنل , پاراكلروفنل, ارتوكلروفنل يا مخلوط نمودن تركيبات آنها در راكتورهاي آهني استفاده مي شود. براساس برنامه آزمايشهاي سازمان حفاظت محيط زيست آمريكا كه بر روي مواد شيميايي با توليد بالا(high-production volume chemicals) ارائه شده است ، جذب پوستي۴،۲- دي كلروفنل در هنگام مواجهه مورد توجه ويژه قرار گرفته است . سازمان حفاظت محيط زيست ايالات متحده آمريكا (US EPA) سفارش مي كند در آب آشاميدني نبايد بيش از۰/۰۳ ميلي گرم در ليتر ۴،۲- دي كلروفنل وجود داشته باشد(BUA 1988).

روش کار

پس از تهیه محلول۵۰ و۱۰۰ میلي گرم در لیتر۴،۲- دي کلروفنل و تنظیم pH اولیه این محلولها در$pH=3$ بوسیله سولفوریك اسید ، مقادیر یون آهن(II) مورد نظر را که در این مطالعه ۵ ، ۱۰ و۱۵ میلي گرم در لیتر در نظر گرفته شده است به محلولهاي تهیه شده اضافه گردیدند و بلافاصله مقادیر مورد نظر H_2O_2 (۵۰ ،۷۵ و ۱۰۰ میلي گرم در لیتر) به محلولها افزوده و بر روي دستگاه جارتست بهم زده شدند.

پس از اتمام زمانهاي اکسیداسیون (۱ ، ۱۰ ، ۳۰ ، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه) pH محلول اکسید شده بوسیله محلول سدیم هیدروکسید به بالاتر از ۸ افزایش داده شد تا از ادامه انجام اکسیداسیون جلوگیري گردد . سپس به منظور حذف H_2O_2 اضافه و کاهش اثر تداخلي H_2O_2 ، دهانه ظروف حاوي محلولهاي اکسید شده مسدود و به مدت ۲- ۱ ساعت در دماي۵۰-۴۰ درجه سانتیگراد نگهداري شدند تا H_2O_2 اضافي محلول بصورت آب و اکسیژن از محلول جدا شود(Chamaro et al. 2001).

به منظور اندازه گیري COD و BOD_5 محلول اکسید شده از روش ذکر شده در کتاب روشهاي استاندارد آزمایشهاي آب و فاضلاب استفاده گردید(APHA 1998). سپس نتایج آزمایشات انجام شده یادداشت و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

نتایج

در جداول ۱و۲ نتایج حاصل از آزمایشها منعکس مي باشد. شکل۱ کاهش COD محلول دي کلروفنل را در نتیجه تاثیر افزایش غلظتهاي مختلف از آهن و آب اکسیژنه نشان مي دهند. در شکل۲ نیز تغییرات COD وBOD_5 براي محلول حاوي 2,4-DCP=100 mg/L در زمانهاي تماس مختلف با محلول فنتون قابل ملاحظه مي باشد. شکل۳ تاثیر تغییر غلظت هیدروژن پراکسید را در کاهش اکسیژن خواهي محلول حاوي 2,4-DCP=100 mg/L در تماس با غلظت Fe=15 mg/L نشان مي دهند. در شکل ۴ تغییرات قابلیت تجزیه بیولوژیک 2,4-DCP در غلظت ۵۰ mg/L با افزایش مقادیرمختلف از هیدروژن پراکسید در تماس با Fe=15 mg/L قابل ملاحظه است .

تغییرات قابلیت تجزیه بیولوژیک محلول حاوی ۲،۴- دي کلروفنل در غلظت ۱۰۰ میلي گرم در لیتر با مصرف غلظتهاي مختلف از H_2O_2 و در تماس با محلول با غلظت ثابت آهن Fe=15 mg/L در شکل ۵ نشان داده شده است.

در نهایت در شکل ۶ تغییرات pH محلول 2,4-DCP=50 mg/L با تغییر غلظت پراکسید هیدروژن ، ودر شکل ۷ تغییرات pH محلول 2,4-DCP=100 mg/L بر حسب تغییر غلظت آهن قابل ملاحظه مي باشد.

بحث

آزمایشات انجام یافته نشان دادند در غالب غلظتهاي ترکیبي آهن (II) و H_2O_2 ، زمان اکسیداسیون بیش از ۳۰ دقیقه تاثیر چنداني در کاهشCOD محلول حاوي ۵۰ میلي گرم در لیتر ۴،۲- دي کلروفنل ندارد . همان گونه که شکل۱ نشان مي دهد در غلظت H_2O_2 =50 mg/L پس از۳۰ دقیقه اکسیداسیون در غلظتهاي مختلف آهن ، تقریبا تمام H_2O_2 اضافه شده مصرف گردید و ادامه زمان اکسیداسیون تاثیري در کاهش COD نداشته است. افزایش زمان اکسیداسیون از ۳۰ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه در غلظت اولیه H_2O_2=50 mg/L و غلظتهاي مختلف آهن (II)صرفآ باعث کاهش ۱۰-۵ % بیشتر COD مي گردد. به طور نمونه در غلظت H_2O_2=50 mg/L و Fe(II) =5 mg/L در۳۰ دقیقه اول اکسیداسیون، ۷۵ % کاهش COD رخ داده و پس از ادامه اکسیداسیون تا ۱۲۰ دقیقه، COD محلول ۸۲ % کاهش یافت.

همچنین در غلظت ثابت Fe(II) =5 mg/L و با استفاده از غلظتهای مختلف H_2O_2=50, 75, 100 mg/L پس از۱۰ دقیقه زمان اکسیداسیون ،تقریبا واکنشها کامل شده و تداوم زمان

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 % به۶۳ % و۶۷ % 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 حاويDCP-2,4=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 بیولوژیك 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 Fe=15 mg/L وH_2O_2=100 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

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

تغییـــرات قابلیـت تجـــزیه بیولوژیـک محلـول 2,4-DCP=100 mg/L نیـز مـورد آزمـایش قـرار گرفت. همانگونه که بیان شد، بیـشترین مقـدار نـسبت BOD_5/COD محلـــول 2,4-DCP=100 mg/L اکـسید شـده ، برابـر ۰/۳ بـوده اسـت کـه در نتیجـه اکـسـیداسیون بـا محـــلول 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 غلظتهـاي دیگـر باعـث کـاهش نـسبت BOD_5/COD شده است.

براساس مطالعات انجام شده ، مشخص شده است بهتـرین pH جهـت انجـام اکـسیداسیون 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 اکـــسـیداسیـون محلـــــول حـــــاوي 2,4-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-DCP=100 mg/L ، مـشاهده گردیـد کمتـرین pH محلـــول اکـسید شـده 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.

در کـشور مـا نیـز تحقیـق مـشابه اي در بررسـي قابليت اكسيداسيون ۶،۴،۲- تري كلروفنل بوسيله فنتون انجام گرفته است . نتيجه اين تحقيق عدم معدني شـدن كامل اين تركيب را علي رغم نزديـک بـه ۴۰% كـاهش COD در شرايط بهينه نشان داده است (مصداقي نيـا و همكاران . ۱۳۸۳).

نتيجه گيري

نتـايج حاصـل از ايـن تحقيـق نـشان داد كـه اكـسـيداسيون فنتـون روش بـسيار مـوثري در تجزيـه ۴،۲- دي كلروفنل بوده و قادر است اين ماده سـمي را تجزيه و به تركيبات واسطه با قابليت تجزيه بيولوژيكي بالا تبديل نمايد; لذا با توجه به كارايي نسبتاً بالاي ايـن روش در حذف كلروفنلها و با توجـه بـه اثـرات سـمي غلظتهـاي بـالاي ايـن تركيبـات بـر روي سيـستمهاي بيولوژيک پيشنهاد مي شود اين روش براي تصفيه فاضـلابهاي حاوي غلظتهاي بالاي كلروفنلها مورد استفاده قرار گيرد.

همچنين با توجـه بـه اينكـه اكثـر صـنايع و واحـد هـاي صـنعتي بـه لحـاظ مـسايل اقتـصادي از سيـستمهاي تـصفيه بيولوژيكي استفاده مي نمايند لذا بكارگيري يک مرحله فراينـد اكسيداسيون پيشرفته (اكسيداسيون فنتون) بعنوان پيش تـصفيه براي واحدهاي داراي فاضلاب صنعتي حاوي كلروفنل يا ساير مواد سمي پيشنهاد مي شود.

تشكر و قدرداني

نويـسندگان ايـن مقالـه از همكـاران ارجمنـد خـود در آزمايـشگاه هـاي گـروه آموزشـی مهندسـی بهداشـت محـيط دانشكده بهداشت و سركار خانم ثريا زارعي در واحد كامپيوتر اين گروه سپاسگزار مي باشند.

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

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

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

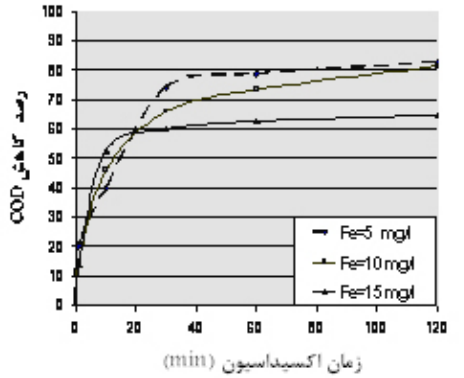
Fe=15 mg/L												
H_2O_2=100 mg/L				H_2O_2=75 mg/L				H_2O_2=50 mg/L				زمان
$\frac{BoD_5}{COD}$	BOD_5 mg/L	درصدکاهش COD	COD mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	BOD_5 mg/L	درصدکاهش COD	COD mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	BOD_5 mg/L	درصدکاهش COD	COD mg/L	اکسیداسیون min
۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۶۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۶۰/۰۰	۰/۰۰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

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**

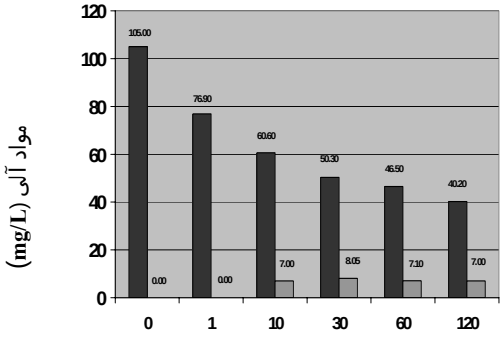
Fe=10 mg/L												
H_2O_2=100 mg/L				H_2O_2=75 mg/L				H_2O_2=50 mg/L				زمان اکسیداسیون min
$\frac{BoD_5}{COD}$	BOD_5 mg/L	درصدکاهش COD	COD mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	BOD_5 mg/L	درصدکاهش COD	COD mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	BOD_5 mg/L	درصدکاهش COD	COD mg/L	
۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۰۵/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۰۵/۰۰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

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**

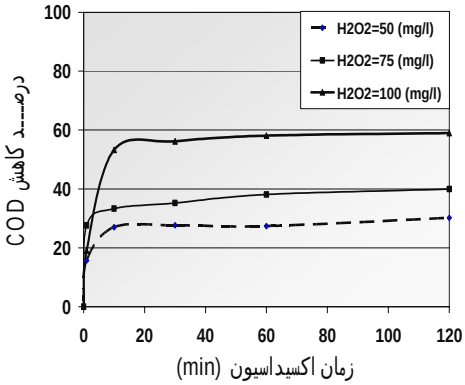
Fe=15 mg/L												
H_2O_2=100 mg/L				H_2O_2=75 mg/L				H_2O_2=50 mg/L				زمان اکسیداسیون min
$\frac{BoD_5}{COD}$	BOD_5 mg/L	درصدکاهش COD	COD mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	BOD_5 mg/L	درصدکاهش COD	COD mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	BOD_5 mg/L	درصدکاهش COD	COD mg/L	
۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۰۵/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۰۵/۰۰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



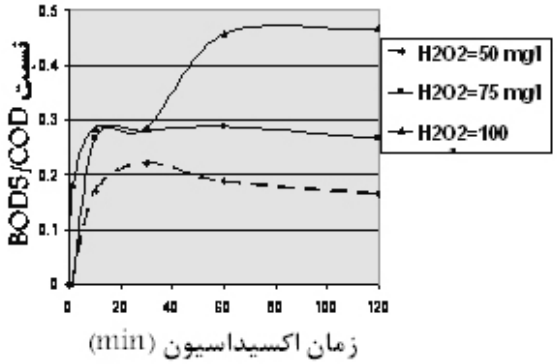
شکل۱ - تاثیر غلظت **Fe(II)** در کاهش **COD** ناشي از مقدار
H_2O_2=50 mg/L در غلظت ثابت **2,4-DCP=50 mg/L**



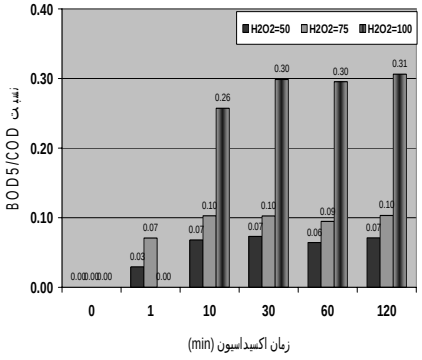
شکل۲ - تغییرات مقادیر **COD** و **BOD_5** محلول حاوي
2,4-DCP=100 mg/L در زمانهاي مختلف و مقادیر اولیه
Fe=10(mg/L) و **H_2O_2=75(mg/L)**



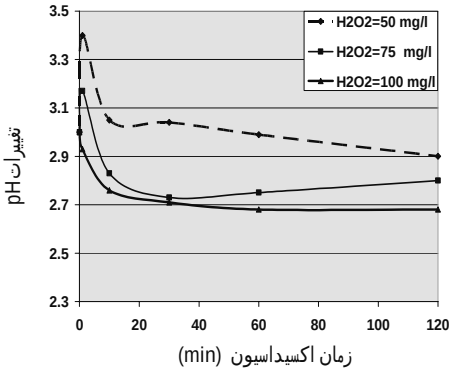
شکل ۳ - تاثیر غلظت **H_2O_2** در کاهش **COD** ناشي از مقدار
2,4-DCP=100 mg/L در غلظت ثابت **Fe(II)=15 mg/L**



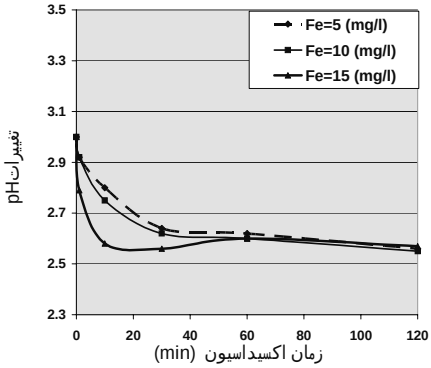
سکل۴ - تغییرات قابلیت تجزیه بیولوژیکي محلول حاوي
2,4-DCP=50 mg/L در اثر تغییر مقدار **H_2O_2** و غلظت ثابت **Fe=15 mg/L**



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



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 کلروفنل با استفاده از فرايند اکسيداسيون فنتون . مجله پژوهشي حکيم ، 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