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 پزشکی تهران
دكتر عليرضا مصداقي نيا: استاد، گروه مهندسي بهداشت محيط, دانشكده بهداشت و انستيتو تحقيقات بهداشتي،دانشگاه علوم پزشکی تهران
نويسنده رابط: mesdaghinia@sina.tums.ac.ir
دكتر فروغ واعظي: دانشيار، گروه مهندسي بهداشت محيط، دانشكده بهداشت و انستيتو تحقيقات بهداشتي، دانشگاه علوم پزشکی تهران
دكتر رامين نبي زاده: استاديار،گروه مهندسي بهداشت محيط، دانشكده بهداشت و انستيتو تحقيقات بهداشتي، دانشگاه علوم پزشکی تهران
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 پزشکی 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، ايجاد 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 زيادي برخوردار است . لازم به ذكر است كه با روشهاي معمول تصفيه آب و فاضلاب نمي توان اين ماده را كه بسيار محلول است و قابل تجزيه بيولوژيكي 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 نشان داد با افزايش غلظت آب اكسيژنه از۵۰ به۱۰۰ ميلي گرم در ليتر پس از زمان اكسيداسيون ۶۰ دقيقه، درصد حذف مواد آلي (اكسيژن مورد نياز شيميايي) (Chemical Oxygen Demand)محلول ۵۰ میلی 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 يون سرعت واكنش به شدت افزايش مي يابد; به طوريكه نتايج حاصل از آزمايش ها نشان دادند با استفاده از غلظت ثابت ۱۰۰ ميلي گرم در ليتر آب اكسيژنه، آهن در غلظت ۵ ميلي گرم در ليتر مي تواند اكسيژن مورد نياز شيميايي را تا ۶۰% طي يک ساعت تماس كاهش دهد و چنانچه غلظت آهن 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 موجود در محلولهاي مورد نظر به 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 احياناً تركيبات مشابه را به نحو مطلوب بهبود بخشد.

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

مقدمه

فرايند هاي اكسيداسيون پيشرفته (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 جهت توليد راديكالهايي با فعاليت بالا (بخصوص راديكال OH) انجام مي گيرد (Glaze et al.1987).

راديكالهاي OH بيشترين كارايي را در اكسيداسيون تركيبات آلي دارند. دليل اين كارايي، پتانسيل بالاي اكسيداسيون- احياء

Oxidation – Reduction Potential (ORP) و غير انتخابي بودن تركيبات اكسيد شده توسط آن است. راديكال هيدروكسيل داراي $E^\circ = +\ 3.06\ \ \mathrm{V}$ 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 / H_2O_2/ UV
- 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 ١٨٩٤ ، 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 ١٩٣٤ 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 ٥

تا ٢٠ درجه سانتي گراد بيان گرديده است. در درجه حرارتهاي بالاتر از٤٠ تا ٥٠ 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 ٣-٤ 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 ١٩ 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).

٤،٢- دي كلروفنل يا 2,4-DCP در ساخت و توليد ٤،٢- دي كلروفنوكسي استيك اسيد(2,4-D) و٢- پروپيونيك اسيد (٤،٢- دي كلروفنوكسي يا 2,4-DP) استفاده مي شود. در صنعت براي توليد DCP از كلريناسيون 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 پوستي٤،٢- 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 از٠/٠٣ ميلي گرم در ليتر ٤،٢- دي كلروفنل وجود داشته باشد(BUA 1988).

روش کار

پـس از تهیـه محلـول۵۰ و۱۰۰ میلـي گـرم در لیتر۴،۲- دي كلروفنل و تنظیم pH اولیه ایـن محلولهـا درpH=3 بوسـیله سـولفوریك اسـید ، مقـادیر یـون آهن(II) مورد نظـر را کـه در ایـن مطالعـه ۵ ، ۱۰ و۱۵ میلـي گـرم در لیتـر در نظـر گرفتـه شـده اسـت بـه محلولهاي تهیه شده اضافه گردیدند و بلافاصله مقـادیر مورد نظر H_2O_2 (۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلي گـرم در لیتـر) به محلولها افزوده و بر روي دستگاه جارتست بهـم زده شدند.

پس از اتمام زمانهاي اکسیداسیون (۱ ، ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه) pH محلول اکسید شده بوسیله محلـول سدیم هیدروکسید به بالاتر از ۸ افزایش داده شـد تـا از ادامه انجام اکـسیداسیون جلـوگیري گـردد . سـپس بـه منظـور حـذف H_2O_2 اضـافه و کـاهش اثـر تـداخلي H_2O_2 ، دهانه ظروف حاوي محلولهـاي اکـسید شـده مسدود و به مدت ۲- ۱ ساعت در دماي۵۰-۴۰ درجـه سانتیگراد نگهداري شـدند تـا H_2O_2 اضـافي محلـول بـــصورت آب و اکـــسیژن از محلـــول جـــدا شود(Chamaro et al. 2001).

به منظور اندازه گیري COD و BOD_5 محلـول اکـسید شـده از روش ذکـر شـده در کتـاب روشـهاي اســتاندارد آزمایــشهاي آب و فاضــلاب اســتفاده گردید(APHA 1998). سپس نتایج آزمایشات انجـام 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 كلروفنل را در نتیجه تاثیر افزایش غلظتهاي مختلـف از آهـن و آب اکسیژنه نشان مي دهند. در شکل۲ نیز تغییـرات COD وBOD_5 براي محلول حاوي 2,4-DCP=100 mg/L در زمانهـاي تمـاس مختلـف بـا محلـول فنتـون قابـل ملاحظه مي باشد. شکل۳ تاثیر تغییر غلظـت هیـدروژن پراکـسید را در کـاهش اکـسیژن خـواهي محلـول حـاوي 2,4-DCP=100 mg/L در تماس بـا غلظـت Fe=15 mg/L نشان مي دهند. در شکل ۴ تغییرات قابلیت تجزیه بیولوژیـک 2,4-DCP در غلظت ۵۰ mg/L با افزایش مقادیرمختلف از هیدروژن پراکسید در تماس بـا Fe=15 mg/L قابـل ملاحظـه است .

تغییـرات قابلیت تجـزیه بیـولوژیک محـــلول حـاوی ۲،۴- دي كلروفنل در غلظت ۱۰۰ میلي گرم در لیتر با مـصرف غلظتهاي مختلف از H_2O_2 و در تماس با محلـول بـا غلظـت ثابت آهن Fe=15 mg/L در شکل ۵ نشان داده شده است.

در نهـــایت در شـــکل ۶ تغییـــرات pH محلـــول 2,4-DCP=50 mg/L با تغییر غلظت پراکسید هیدروژن ، ودر شـکل ۷ تغییـرات pH محلـول 2,4-DCP=100 mg/L بـر حسب تغییر غلظت آهن قابل ملاحظه مي باشد.

بحث

آزمایشات انجام یافتـه نـشان دادنـد در غالـب غلظتهـاي ترکیبـــي آهن (II) و H_2O_2 ، زمان اکـسیداسیون بـیش از ۳۰ دقیقه تاثیر چنـداني در کـاهشCOD محلـول حـاوي ۵۰ میلي گرم در لیتر ۴،۲- دي كلروفنل نـدارد . همـان گونـه کـه شکل۱ نشان مـي دهـد در غلظـت H_2O_2 =50 mg/L پـس از۳۰ دقیقه اکسیداسیون در غلظتهاي مختلف آهن ، تقریبا تمام H_2O_2 اضافه شده مصرف گردید و ادامه زمـان اکـسیداسیون تــاثیري در کــاهش COD نداشــته اســت. افــزایش زمــان اکـسیداسیون از ۳۰ دقیقـه بـه ۱۲۰ دقیقـه در غلظـت اولیـــه H_2O_2=50 mg/L و غلظتــهاي مخــتلف آهــن (II)صـرفاً باعث کاهـش ۱۰-۵ % بیشتر COD مي گردد. به طور نمـــونه 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 ادامـه اکسـیداسیون تـا ۱۲۰ دقیقـه، COD محـــلول ۸۲ % کـاهش یافت.

همچنین در غلظت ثابت Fe(II) =5 mg/L و با اسـتفاده از غلظتهای مختلف H_2O_2=50, 75, 100 mg/L پس از۱۰ دقیقه زمان اکسیداسیون ،تقریبا واکنـشها کامـل شـده و تـداوم زمـان

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 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 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 قابليـت تجزيـه بيولوژيك محلول اکسيد شده مي گردد.

تغييـــرات قابليـت تجـــزيه بيولوژيـک محلـول $2,4\text{-}DCP=100\ mg/L$ نيـز مـورد آزمـايش قـرار گرفت. همانگونه که بيان شد، بيـشترين مقـدار نـسبت BOD_5/COD محلـــول $2,4\text{-}DCP=100\ mg/L$ اکـسيد شـده ، برابـر ۰/۳بـوده اسـت کـه در نتيجـه اکـــسيداسيون بـــا محـــلول $H_2O_2=100\ mg/L$ و $Fe=15\ mg/L$ حاصل گرديد. همچنين مـشخص شـد با افـزايش مقـدارH_2O_2 , قابليـت تجزيـه بيولوژيـک (نسبت BOD_5/COD) محـلول اکسيد شـده بيـشتر مي شود. اين نـسبت پـس از افـزودن غلظتهـاي ۵۰ و ۱۰۰ ميلي گرم در ليتر H_2O_2 در غلظـت ثابـت Fe^{2+} پس از ۳۰ دقيقه اکسيداسيون به ترتيب از صفر به ۰/۰۸ و۰/۳ افزايش يافته است(شکل۵).

بر اسـاس آزمـايش هـاي انجـام گرفتـه درتعيـين تغييرات نسبت BOD_5/COD محلول اکسيد شده بـا تغيير مقدار آهن(II) بايد گفـت رفتارهـاي متفـاوتي از يون آهن در افزايش قابليت تجزيه بيولوژيک محلولهاي اکسيد شده، در غلظت هـاي مختلـف H_2O_2 مـشاهده شده است؛ بنحوي که در بعضي از غلظتهـاي H_2O_2 ، يون آهن بر افزايش قابليت تجزيه بيولوژيکي اثر مثبـت داشـته و در غلظتهـاي ديگـر باعـث کـاهش نـسبت BOD_5/COD شده است.

براساس مطالعات انجام شده ، مشخص شده است بهتـرين pH جهـت انجـام اکـسيداسيون pH=3-4 مي باشد. لـذا قبـل از انجـام اکـسيداسيون ، pH اوليـه محلولها دقيقا بر روي ۳ تنظـيم و پـس از اتمـام زمـان اکسيداسيون و قبل از افزايش pH توسـط NaOH ، pH محلولهاي اکسيد شده اندازه گيري گرديد.

طي آزمايش هاي انجام گرفته مشخص گرديد در نتيجـــه اکـــسيداسيون محلـــــول حـــــاوي $2,4\text{-}DCP=50\ mg/L$ ، pH محلول پـس از افـزودن محلول فنتون ابتدا به سرعت افزايش و سپس شروع به کاهش مي نمايد. همچنين مشاهده شد طـي اکـسيداسيون ايـن محلول با افـزايش غلظـت اوليـه H_2O_2 از صـفر بـه۵۰ ، ۷۵ و۱۰۰ ميلي گرم در ليتر و درغلظت ثابت ۱۰ ميلي گرم در ليتـر يـون آهـن (II) ، پـس از زمـان اکـسيداسيون ۳۰ دقيقـه pH محلول از ۳/۰۰ بترتيب بـه ۳/۰۵ ،۲/۷۵ و۲/۷۲ تغييـر يافتـه و سپس pH تقريبا ثابت باقي ماند(شکل ۶).

با بررسي تغييرات pH طي اکسيداسيون محلـول حـاوي $2,4\text{-}DCP=100\ mg/L$ ، مـشاهده گرديـد کمتـرين pH محلـــول اکـــسيد شـــده در نتيجـــه استفـــاده از غلظـــت $H_2O_2=75\ mg/L$ و غلظت $Fe=10\ mg/L$ حاصل مي گردد. از آنجايي که بيشترين کاهش COD محلول اوليه نيـز در ايـن غلظت H_2O_2 و Fe به دست آمـده اسـت؛ پـس مـي تـوان نتيجه گيري نمـود کـه کـاهش pH نـشان دهنـده پيـشرفت اکسيداسيون محلول بـوده و بـا اسـتفاده از انـدازه گيـري pH مي توان سيستم اکسيداسيون بوسيله فنتون را کنترل نمود .

بهبـود قابليـت تجزيـه پـذيري انـواع ترکيبـات آلـي از طريـق اکسيداسيون با فنتون تا کنون موضوع تحقيقات متعـددي بـوده است. در اينجا به چند نمونه از اين تحقيقات اشاره مي شود: تجزيه پذيري نيتـرو فنـل کـه کمتـر از ۲ % اسـت در صـورت اکـــسيداسيون بـــا فنتـــون بـــه حـــدود ۶۰ % مـــي رســـد (Ma et al. 2000).

اکسيداسيون پارا کلرو فنل بوسيله فنتون در صورت تنظيم pH در دامنه ۲ تا ۴ به خوبي مي تواند اين ترکيب مقاوم را بـه موادي کاملا قابل تجزيه تبديل نمايد (Bum et al. 1999).

اکسيداسيون چندين ترکيـب آلـي کلرينـه بوسـيله فنتـون مشخص نمود که در غالب موارد افزايش غلظـت آب اکـسيژنه موجب بهبود تجزيه پذيري بوده است و سرعت واکنـشها نيـز بـــا افـــزايش غلظـــت آهـــن قابـــل افـــزايش مـــي باشـــد (Chamarro et al. 2001).

از تحقيقات فوق مشخص مـي گـردد کـه اکـسيداسيون ترکيبات آلي کلر دار بويژه انواع آروماتيک بوسيله فنتون غالبـا با جداسازي اتمهاي کلر از حلقه صورت مـي گيـرد و کـاهش سميت و بهبود تجزيه پذيري ترکيبات باقي مانـده نيـز عمـدتا ناشي از همين قضيه مي باشد.

در کشور ما نیز تحقیق 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 **COD** ، **BOD_5** 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 **COD** ، **BOD_5** 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**

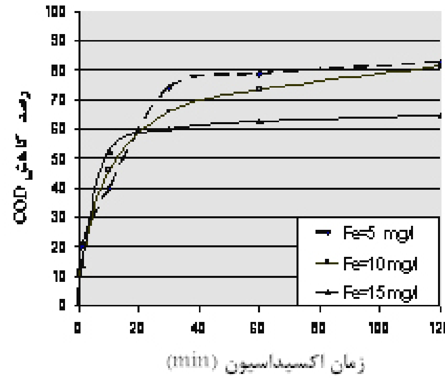
زمان اکسیداسیون min	Fe=15 mg/L											
	H_2O_2=50 mg/L				H_2O_2=75 mg/L				H_2O_2=100 mg/L			
	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$
۰	۶۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۶۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	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

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**

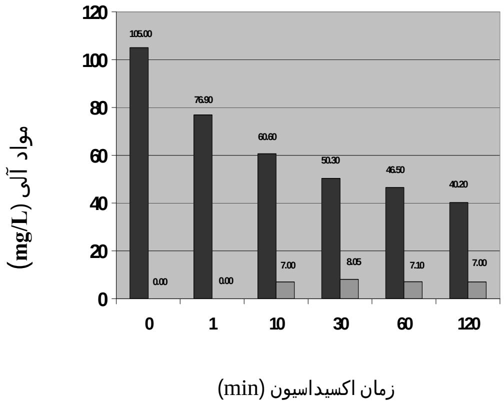
زمان اکسیداسیون min	Fe=10 mg/L											
	H_2O_2=50 mg/L				H_2O_2=75 mg/L				H_2O_2=100 mg/L			
	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$
۰	۱۰۵/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۰۵/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	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**

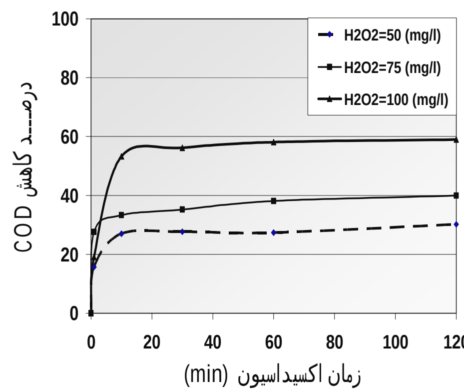
زمان اکسیداسیون min	Fe=15 mg/L											
	H_2O_2=50 mg/L				H_2O_2=75 mg/L				H_2O_2=100 mg/L			
	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$	COD mg/L	درصدکاهش COD	BOD_5 mg/L	$\frac{BoD_5}{COD}$
۰	۱۰۵/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۰۵/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	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



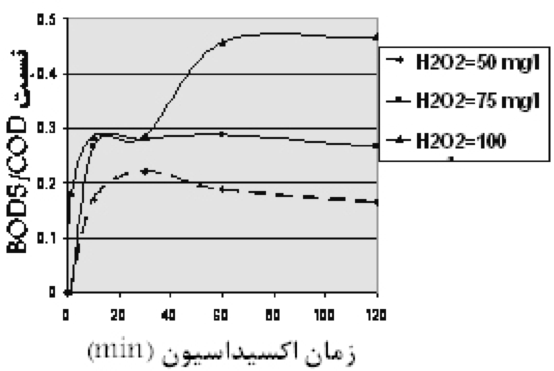
شکل۱ - تاثیر غلظت Fe(II) در کاهش COD ناشي از مقدار H_2O_2=50 mg/L در غلظت ثابت 2,4-DCP=50 mg/L



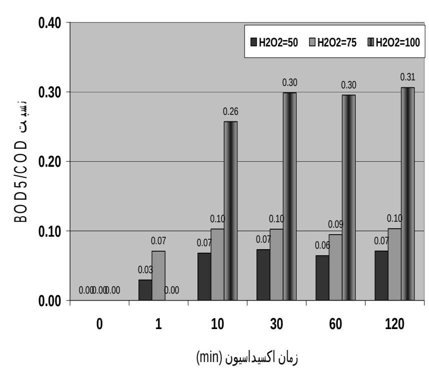
شکل۲ - تغییرات مقادیر COD و BOD_5 محلول حاوي 2,4-DCP=100 mg/L در زمانهاي مختلف و مقادیر اولیه H_2O_2=75(mg/L) و Fe=10(mg/L)



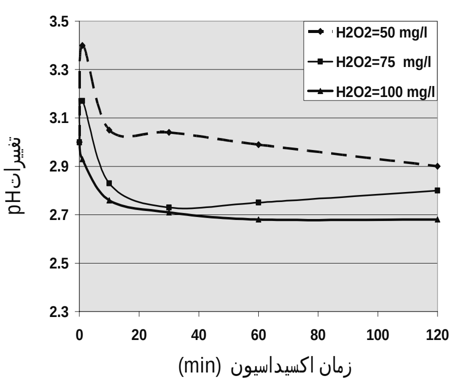
شکل ۳ - تاثیر غلظت H_2O_2 در کاهش COD ناشي از مقدار 2,4-DCP=100 mg/L در غلظت ثابت Fe(II)=15 mg/L



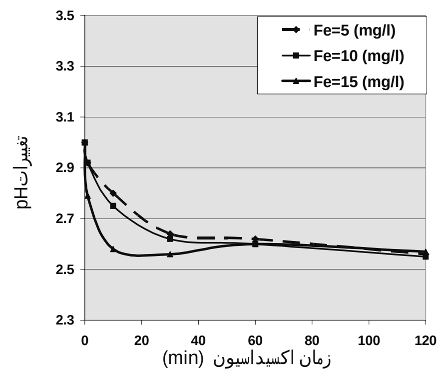
شکل ۴ - تغییرات قابلیت تجزیه بیولوژیکي محلول حاوي 2,4-DCP=50 mg/L در اثر تغییر مقدار H_2O_2 و غلظت ثابت Fe=15 mg/L



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



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