

بهبود قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیک ۲، ۴، ۶ تری کلروفنل با استفاده از فرایند اکسیداسیون فنتون

دکتر علیرضا مصداقی نیا^۱، دکتر مهرداد فرخی^۲، دکتر سیمین ناصری^۱، دکتر احمدرضا یزدان بخش^۳

Title: Biodegradability enhancement of 2,4,6 trichlorophenol (TCP) by fenton's oxidation process.

Authors: Mesdaghinia AR, (PhD); Farrokhi M, (PhD); Nasser S, (PhD); Yazdanbakhsh AR, (PhD).

Introduction: Several reports have indicated that chlorophenols are toxic chemicals and recalcitrant to biodegradation. Advanced oxidative processes (AOPs) are one of the most effective processes for degradation of persistent compounds. Since the mineralization of recalcitrant compounds by AOPs often requires long reaction time and strong dose of oxidant, combination of this process with biological one is considered as one efficient and economic method.

Methods: In this work treatment of 2,4,6 TCP wastewater by Fenton's is oxidation in batch reactor and combination of Fenton reaction with activated sludge for removal of TCP in continues mode were studied.

Results: Initial concentration of 2,4,6 TCP was 0.6 mM and in pH = 3, $[H_2O_2] = 1.8 \text{ mM}$ $[Fe^{2+}] = 0.6 \text{ mM}$ 99% of TCP was degraded in first minute after the reaction was started COD analysis indicated that TCP did not mineralize because COD reduction was only < 37%. Chloride ion increasing from 0 mg/L to 40mg/L, PH decreasing from 3 to 2.74 and UV_{215} absorbance decreasing from 3.2 to 0.6 indicated that generated intermediates toxicity reduced and biodegradability enhanced. Pilot study of Fenton's oxidation / activated sludge integration for treatment of 2,4,6 TCP wastewater showed that intermediates in effluent from Fenton reactor (operating at $[H_2O_2] / [Fe^{2+}] = 3$, $[H_2O_2] / [TCP] = 3$, pH=3, reaction Time = 1hr $[TCP]_0 = 120 \text{ mg/L}$ aqu COD $\cong 150 \text{ mg/L}$). Degraded by Activated sludge process and COD reduction were ~ 75%. Increasing of aeration Time from 6 hr to 18 hr has no significant effect on removal efficiency ($p=0.005$). Increasing of concentration of TCP has no significant effect on removal efficiency ($p=0.005$). Increasing of glucose into the aeration tank caused that COD removal efficiency increased from 75% to 92%.

Conclusion: Results from this study indicated that fenton's oxidation process is an effective method for biodegradability Enhancement of 2,4,6 TCP and generated intermediates from fenton's oxidation of 2,4,6 TCP are easily Biodegradable compounds.

Keywords: 2,4,6 trichlorophenols, Fenton's oxidation, activated sludge, integrated system.

۱- گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت انستیتو تحقیقات بهداشتی و مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۲- گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان

۳- گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهیدبهشتی

چکیده:

مقدمه: گزارشات متعددی وجود دارد که نشان می‌دهد کلروفنل‌ها ترکیبات سمی بوده و در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم می‌باشند. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته یکی از موثرترین فرایندها در تجزیه ترکیبات مقاوم می‌باشند. از آنجاکه معدنی شدن کامل ترکیبات مقاوم توسط این روش نیاز به زمان واکنش طولانی و غلظت بالای ماده اکسیدکننده دارد، لذا به نظر می‌رسد تلفیق آن با یک روش بیولوژیک اقتصادی‌تر باشد.

روش کار: بررسی تجزیه ۶،۴،۲ تری کلروفنل توسط محلول فنتون در سیستم بسته و بررسی کارایی سیستم تلفیقی اکسیداسیون فنتون/لجن فعال در سیستم پیوسته در حذف ۶،۴،۲ تری کلروفنل در مقیاس پایلوت مورد مطالعه قرار گرفت.

نتایج: ۶،۴،۲ تری کلروفنل با غلظت اولیه ۰/۶ mM در pH=۳ و با غلظت H_2O_2 برابر با ۱/۸ mM و غلظت Fe^{2+} برابر ۰/۶ mM و بالاتر و با نسبت $H_2O_2/Fe^{2+}=3$ ، پس از یک دقیقه واکنش ۹۹٪ کاهش را نشان داد. کاهش COD نشان داد که با وجود حذف تقریباً کامل تری کلروفنل TCP این ترکیب معدنی نشده و به ترکیبات واسطه تبدیل گردیده است. افزایش کلرور از صفر به ۴۰ mg/L، کاهش pH از ۳ به ۲/۷۴، کاهش جذب UV_{215} از ۳/۲ به ۰/۶ نشان داد که ترکیبات واسطه دارای اثرات سمی کمتر و قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیک بیشتری هستند. بررسی کارایی سیستم تلفیقی اکسیداسیون فنتون/لجن فعال در مقیاس پایلوت نشان داد که ترکیبات واسطه تولیدی ناشی از اکسیداسیون فنتون TCP با غلظت اولیه ۱۲۰ mg/L و COD معادل ۱۵۰ mg/L در شرایط $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]=3$, pH= $[H_2O_2]/[TCP]=3$ و زمان اکسیداسیون ۱ ساعت، توسط فرایند لجن فعال با زمان هوادهی ۱۲ ساعت به میزان ۷۵٪ حذف می‌گردند. افزایش زمان هوادهی به ۱۸ ساعت و افزایش غلظت TCP به ۲۴۰ mg/L تأثیری در افزایش راندمان حذف فرایند لجن فعال نداشت ($p=0.005$). افزودن گلوکز به میزان ۵۰٪ COD ورودی به مخزن هوادهی موجب بهبود کارایی فرایند لجن فعال گردید به طوریکه کارایی حذف از ۷۵٪ به ۹۲٪ افزایش یافت.

نتیجه گیری: نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که فرایند اکسیداسیون فنتون روش مؤثری برای بهبود قابلیت تجزیه پذیری ۶، ۴، ۲ تری کلروفنل می‌باشد و ترکیبات واسطه حاصله از اکسیداسیون فنتون ۶، ۴، ۲ تری کلروفنل در گروه ترکیبات زودتجزیه پذیر قرار دارند.

گل واژگان: ۶،۴،۲ تری کلروفنل، اکسیداسیون فنتون، لجن فعال، بهبود تجزیه پذیری بیولوژیک.

مقدمه:

زمینی و با شسته شدن خاکهای آلوده، موجب آلودگی منابع آب می‌گردند (۲).

یکی از سمی‌ترین و مقاومترین کلروفنل‌ها ۶،۴،۲ تری کلروفنل^۱ می‌باشد که دارای کاربردهای صنعتی مختلفی نظیر افت کش‌ها، گندزداها، حفاظت چوب، چرم، فیبر و ... می‌باشد و همچنین به عنوان محصولات جانبی ناشی از فرایند سفیدسازی در صنعت چوب و کاغذ و کلرزی آب حاوی فنل نیز تولید می‌گردد (۳).

برخی سموم نظیر لیندان، هگزاکلروبنزن توسط برخی گیاهان، جانوران یا میکروارگانیسم‌ها قابل متابولیسم شدن به تری کلروفنل می‌باشند (۴).

برای دستیابی به توسعه پایدار، توجه به مدیریت محیط زیست اجتناب ناپذیر است. از این رو تهیه و تدوین و اجرای برنامه‌های مؤثر و در عین حال اقتصادی در راه رسیدن به اهداف بهداشت عمومی و حفاظت از محیط زیست امری لازم و ضروری است. یکی از مسائل مهمی که سلامت محیط‌های اکولوژیکی آبی را تهدید کرده و سلامت انسان را به خطر می‌اندازد، ترکیبات مقاوم و سمی هستند که توسط فاضلاب‌های صنعتی وارد محیط زیست می‌گردند (۱).

کلروفنل‌ها از این دست ترکیبات هستند که از طریق فاضلاب‌های صنعتی مانند چوب و کاغذ، سموم کشاورزی، الوار، داروسازی، نظامی و ... وارد محیط شده و با نشت به آبهای زیر

¹ - 2,4,6 Trichlorophenol

هدف از این تحقیق بررسی کارایی یک سیستم تلفیقی (اکسیداسیون فنتون / لجن فعال) در تجزیه فاضلاب حاوی ۶،۴،۲ تری کلروفلن می‌باشد.

این تحقیق با این فرض طراحی و برنامه‌ریزی گردید که تری کلروفلن را که کارایی حذف آن در سیستم معمول لجن فعال با دو روز هوادهی تقریباً صفر است (۱۰) با استفاده از یک مرحله اکسیداسیون فنتون، $Fe^{2+} + H_2O_2$ به صورت ناقص که نیاز به زمان واکنش طولانی و غلظت ماده اکسید کننده بالا نداشته باشد، اکسید کرده و به ترکیبات واسطه تبدیل نمود و سپس این ترکیبات واسطه را با استفاده از یک سیستم لجن فعال معمولی تجزیه کرد.

روش کار:

به منظور تعیین شرایط بهینه اکسیداسیون ۶،۴،۲ تری کلروفلن توسط محلول فنتون آزمایشات اکسیداسیون در سیستم بسته^۱ صورت گرفت. بدین صورت که فاضلاب حاوی 6,4,2 TCP با غلظت ۱۲۰ mg/l به صورت مصنوعی تهیه گردید. برای تهیه محلول حاوی TCP پس از وزن کردن مقدار مشخص از این ترکیب با استفاده از ترازوی حساس، در حجم معینی از آب مقطر تخلیه گردیده و به مدت ۲۴ ساعت در تاریکی و در ظرف دربسته تکان داده می‌شد و پس از آن جهت آزمایشات اکسیداسیون فنتون مورد استفاده قرار می‌گرفت. برای انجام آزمایشات اکسیداسیون فنتون از مکعب‌های ۱/۵ لیتری شیشه‌ای که توسط فویل آلومینیوم روکش شده بودند استفاده گردید. بدین صورت که حجم یک لیتر از فاضلاب ۶،۴،۲ TCP به داخل راکتور اکسیداسیون تخلیه گردیده و pH آن توسط اسید سولفوریک ۰/۱ نرمال از ۶-۶/۲ روی ۳ تنظیم می‌شد. سپس مقدار مورد نظر Fe^{2+} به صورت سولفات فرو آبدار^۲ به محلول اضافه شده و راکتور اکسیداسیون در زیر یک دستگاه همزن مجهز به الکتروموتور با تعداد دور ۲۰۰ - ۱۲۰ RPM قرار می‌گرفت. برای جلوگیری از خوردگی دستگاه همزن از پروانه‌ها و شفت استیل استفاده گردیده، همچنین با سه لایه پوشش رنگ اپوکس پروانه و شفت در برابر خوردگی محافظت می‌گردید. با افزودن مقدار مورد نظر پراکسید هیدروژن و استارت دستگاه همزن الکتریکی، واکنش فنتون آغاز شده و با یک عدد زمان سنج، زمان واکنش ثبت می‌گردید. پس از تکمیل شدن زمان

کلروفلن‌ها به شدت توسط رسوبات رودخانه‌های پذیرنده جذب می‌شوند و لذا با ورود به منابع آب و جذب در رسوبات کف برای مدت‌های طولانی در محیط پایدار باقی می‌مانند، به طور مثال برای حذف ۹۵٪ تری کلروفلن توسط فرایندهای طبیعی تقریباً به ۴ سال زمان نیاز است (۵).

هر چند که تمام شاخص‌ها سمیت ۶،۴،۲ تری کلروفلن نظیر LD_{50} ، LC_{50} برای حیوانات آزمایشگاهی بالاتر از ۱۷۵ppb می‌باشد که بیشتر از متوسط غلظت معمول آن در محیط زیست است، ولی به علت خاصیت تجمعی و تغلیط آن در بافت زنده اثرات سمی مزمن ناشی از قرار گرفتن در معرض غلظتهای کم این ترکیب بسیار مهم می‌باشد. به طور مثال فاکتور تغلیط در بافت ماهی قزل آلا ۱۰۰۰ و در صدف خوراکی برابر با ۷۸ می‌باشد (۶).

برخی مطالعات در سالهای اخیر نشان می‌دهند که ۶،۴،۲ تری کلروفلن می‌تواند موجب بروز سرطان در جوندگان گردیده و اختلالات کروموزومی بوجود آورد و همچنین ارتباط معنی‌داری بین سرطان خون، سرطان لنف و سندرم سرطان بافت نرم در انسان، با این ترکیب مشاهده گردیده است (۷).

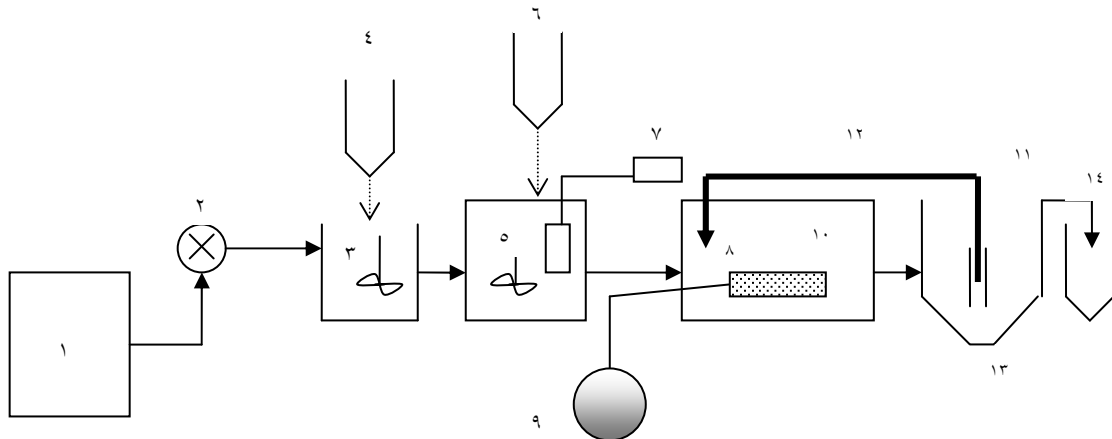
اثرات مخرب بر روی کبد، کلیه، سیستم اعصاب مرکزی، سیستم تولید مثل، توسط این ترکیب نیز از سالها پیش معلوم گردیده است و آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان این ترکیب را در گروه B₂ طبقه بندی کرده است (۷).

با توجه به اثرات سمی حاد و مزمن این ترکیب و با توجه به استانداردهای تخلیه فاضلاب، حذف این ترکیبات قبل از ورود به محیط زیست ضروری می‌باشد. با توجه به محدودیت‌های روش‌های بیولوژیکی تصفیه فاضلاب‌های حاوی کلروفلن‌ها نظیر کارایی بسیار پایین، نیاز به رقیق‌سازی غلظت‌های بالا، زمان تصفیه بسیار طولانی و ... استفاده از سایر فرایندهای تصفیه که موجب تجزیه کامل آنها گردد و نه فقط آنها را از فاز وارد فاز دیگر نمایند (نظیر فرایندهای جذب سطحی، انعقاد و ته نشینی و ...) مورد توجه قرار گرفته‌اند (۸).

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته با تولید رادیکال هیدروکسیل به عنوان یک اکسید کننده قوی در تجزیه کامل و معدنی شدن کلروفلن‌ها قابل کاربرد می‌باشند. با این حال معدنی شدن آلایندهای مقاوم با این روش اغلب نیاز به زمان تصفیه طولانی و غلظت بالای ماده اکسید کننده دارد که موجب افزایش بسیار شدید هزینه‌های تصفیه می‌گردد و اکثراً ترکیبات واسطه‌ای طی این فرایند تولید می‌شوند که از تجزیه ترکیبات اولیه ممانعت می‌نمایند (۹).

¹ - Batch

² - $FeSO_4 \cdot 7H_2O$



شکل ۱- Experimental Setup

۱: مخزن فاضلاب مصنوعی TCP 2,4,6 به حجم ۹۰ Lit از جنس پلی اتیلن، ۲: پمپ انتقال فاضلاب خام از نوع دوزینگ پمپ، ۳: راکتور اکسیداسیون فنتون از جنس شیشه با روکش آلومینیوم و با حجم های ۱/۵، ۲/۵، ۳/۵ لیتر، ۴: مخزن تزریق آب اکسیژنه به حجم ۳ لیتر از جنس شیشه پیرکس با روکش آلومینیومی، ۵: مخزن خنثی سازی از جنس پلی اتیلن به حجم ۳ لیتر با همزن الکتریکی با دور ۵۰-۴۰، ۶: منبع تزریق مواد مغذی و سود به حجم ۳ لیتر از جنس شیشه پیرکس، ۷: دستگاه اندازه گیری pH، ۸: حوض هوادهی به حجم مفید ۲۱ لیتر از جنس فولاد ضدزنگ با پوشش اپوکسی، ۹: کمپرسور تولید هوا، ۱۰: Diffuser هوا، ۱۱: حوض ته نشینی به حجم ۱۵ لیتر از جنس فولاد ضدزنگ با پوشش اپوکسی، ۱۲: خط برگشت لجن، ۱۳: پمپ انتقال لجن برگشتی از نوع Air Lift Pump، ۱۴: مخزن جمع آوری فاضلاب تصفیه شده به حجم ۱۰ لیتر از جنس شیشه پیرکس

زمان هوادهی ۱۲ ساعت و میزان برگشت لجن برابر با فاضلاب ورودی مورد بهره برداری قرار گرفت. هوای مورد نیاز توسط یک دستگاه کمپرسور هوای فشرده تأمین می گردید و میزان هوای ورودی به حدی بود که اختلاط کامل حاصل گردد. با این حال اکسیژن محلول در حوض هوادهی به طور مرتب اندازه گیری می گردید بطوریکه همواره ۲/۵ الی ۳ میلی گرم در لیتر اکسیژن محلول وجود داشت. شکل شماره ۱ سیستم پایلوت تلفیقی به کار رفته را به همراه ملزومات آن نشان می دهد.

برای اندازه گیری تری کلروفنل از دستگاه گاز کروماتوگرافی Philips pu4410 با دتکتور FID و روش استخراج مایع- مایع استفاده گردید. استخراج توسط متیلن کلراید و از ۱۰۰ میلی لیتر نمونه انجام می گرفت و میزان تزریق ۱۰ میکرو لیتر بود.

برای اندازه گیری COD از روش تقطیر برگشتی استفاده گردید. pH و اکسیژن محلول توسط دستگاه pH متر و DO متر Orion(A20) اندازه گیری شد. جذب UV₂₁₅ توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر Philips pu8700 اندازه گیری گردید. برای اندازه گیری کلرور روش آرژانومتتری به کار گرفته شده و برای تعیین MLVSS از روش صاف سازی توسط صافی فایبر گلاس و سوزاندن در ۵۵۰ درجه سانتی گراد و توزین استفاده گردید.

واکنش مورد نظر دستگاه همزن خاموش شده و با استفاده از سود ۰/۱ نرمال محلول خنثی می شد. برای از بین بردن رادیکال های آزاد موجود احتمالی پس از پایان واکنش از تیوسولفات سدیم استفاده می گردید. پس از اتمام واکنش نمونه جهت آزمایش pH، کلرور، COD، TCP و جذب UV₂₁₅ آماده می گردید. هر کدام از آزمایشات اکسیداسیون ۳ بار تکرار گردید. پس از کسب نتایج حاصل از مرحله اکسیداسیون فنتون در سیستم بسته، راکتور اکسیداسیون فنتون در سیستم پیوسته و در شرایط زیر مورد بهره برداری قرار گرفته و خروجی راکتور اکسیداسیون که حاوی ترکیبات واسطه ناشی از ۲، ۴، ۶ TCP بود وارد یک سیستم لجن فعال در مقیاس پایلوت گردید تا قابلیت تجزیه پذیری این ترکیبات واسطه به عنوان تنها منبع سوسترای ورودی به سیستم لجن فعال مورد ارزیابی قرار بگیرد.

pH=3
 $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]=3$
 $[H_2O_2]/[TCP]=3$
 زمان اکسیداسیون = ۱ ساعت

سیستم لجن فعال مورد استفاده دارای حوض هوادهی به حجم ۲۱ لیتر و حوض ته نشینی به حجم ۱۲ لیتر بود که با

TCP تجزیه شده و به ترکیبات واسطه تبدیل شده‌اند. برای

انتخاب شرایط مناسب برای تلفیق با سیستم بیولوژیکی نسبت‌های بالای ۳ به علت اینکه COD را با راندمان بالای ۸۰ درصد کاهش می‌دادند و COD خروجی از آنها برای تأمین رشد میکروبی سیستم لجن فعال کافی نبود کنار گذاشته شدند و نسبت‌های H_2O_2/TCP کمتر از ۲ به علت اینکه TCP خروجی از آنها دارای غلظتی در حدود 27 mg/L بود و اثرات بازدارنده و سمی بر جمعیت میکروبی داشت انتخاب نگردیدند. لذا ادامه ارزیابی شرایط بهینه تلفیق در دو نسبت H_2O_2/TCP برابر با ۲ و ۳ انجام گردید.

نمودار ۲ - اثر اکسیداسیون فنتون TCP بر کاهش COD در نسبت‌های مختلف $[H_2O_2]/[TCP]$ و زمان‌های اکسیداسیون مختلف $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 3, pH = 3$

نمودار ۳ نشان می‌دهد که pH فاضلاب پس از واکنش فنتون کاهش می‌یابد که این کاهش pH را می‌توان بر تشکیل ترکیبات واسطه با خاصیت اسیدی نسبت داد. بیشترین کاهش pH مربوط به نسبت $[H_2O_2]/[TCP] = 3$ می‌باشد که پس از $1/5$ ساعت واکنش در حدود 0.27 واحد کاهش را نشان می‌دهد. همانطور که از نمودار ۴ - الف- پیدا است میزان جذب UV_{215} به عنوان کل ترکیبات فنلی نشان می‌دهد که واکنش فنتون به ویژه در نسبت H_2O_2/TCP برابر با ۳ موجب کاهش ترکیبات فنلی گردیده و ترکیبات واسطه با ساختمان غیر حلقوی تشکیل گردیده‌اند به طوری که میزان جذب UV_{215} که رابطه مستقیم با غلظت ترکیبات فنلی دارد (۸) از $3/2$ به کمتر از $0/6$ کاهش می‌یابد.

کلیه آزمایشات انجام گرفته در این تحقیق بر اساس روش‌های موجود در چاپ پانزدهم کتاب استاندارد متد انجام گرفته است (۱۱).

برای مقایسه کارایی سیستم تلفیقی در شرایط مختلف بهره‌برداری از t-test توسط نرم‌افزار SPSS استفاده گردید.

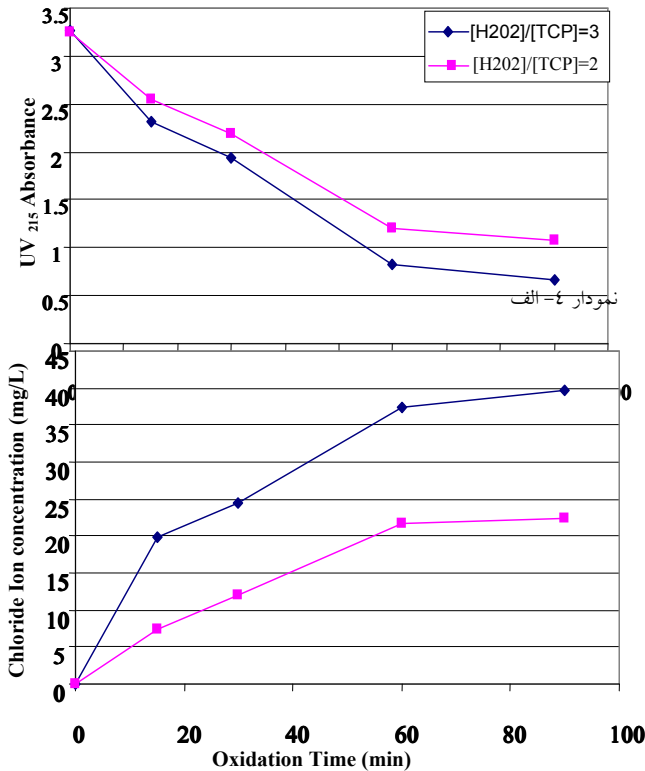
یافته‌ها:

نتایج حاصل از اکسیداسیون 6.42 تری کلروفلن توسط محلول فنتون نشان داد افزایش غلظت H_2O_2 در نسبت H_2O_2/Fe^{2+} برابر با ۳ موجب افزایش کارایی حذف می‌گردد. به طوریکه حذف TCP از 77% در نسبت H_2O_2/TCP برابر با ۱ به بیشتر از 99% درصد در نسبت H_2O_2/TCP برابر با 10 می‌رسد و کارایی حذف از زمان 15 دقیقه تا 2 ساعت در هیچکدام از نسبت‌های مختلف تفاوت قابل ملاحظه‌ای نداشته است. همچنین با افزایش غلظت H_2O_2 از $1/8 \text{ mM}$ به بالا نیز کارایی حذف افزایش قابل ملاحظه‌ای نشان نمی‌دهد، که علت آن همانطور که اشاره شد مربوط به اثرات رقابتی و مضمحل کننده رادیکال، ترکیبات واسطه تولیدی است (نمودار ۱).

نمودار ۱ - اثر زمان تماس و نسبت $[H_2O_2]/[TCP]$ در کارایی اکسیداسیون فنتون $TCP_{2.4.6}$

نمودار شماره ۲ میزان کاهش COD ناشی از TCP را توسط فرآیند اکسیداسیون فنتون نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌گردد در نسبت‌های H_2O_2/TCP برابر با ۲ و ۳ پس از ۲ ساعت زمان واکنش، میزان کاهش COD علی‌رغم کاهش بسیار زیاد TCP، بسیار اندک بوده و فقط به ترکیب 35% و 37% بوده است. لذا معلوم می‌گردد که در این شرایط بخش عمده‌ای از

نمودار ۴-ب نشان می‌دهد که میزان یون کلرور در فاضلاب افزایش یافته است و این بدین معنی است که کلرزدایی از ترکیب مورد نظر صورت گرفته و در نتیجه محصولات جانبی با



نمودار ۴-ب

نمودار ۴-الف - تغییرات میزان جذب UV₂₁₅ به عنوان کل ترکیبات فنلی طی واکنش اکسیداسیون فنتون TCP. نمودار ۴-ب - میزان تولید یون کلرور طی واکنش اکسیداسیون فنتون TCP، (pH = 3, [H₂O₂]/[Fe²⁺] = 3)

افزایش کارایی فرآیند لجن فعال در حذف ترکیبات واسطه ناشی از اکسیداسیون TCP 6,4,2 توسط محلول فنتون، نشان داد که کارایی فرآیند لجن فعال، زمانی که ۵۰٪ COD ورودی به صورت فاضلاب حاوی گلوکز باشد، در همان روز سوم بهره‌برداری از سیستم از ۷۸٪ به حدود ۹۰٪ می‌رسد به طوریکه COD خروجی از سیستم به کمتر از ۱۰ میلی‌گرم در لیتر کافی می‌یابد (نمودار ۵).

نمودار ۳ - تغییرات pH پس از اکسیداسیون فنتون در زمان واکنش‌های مختلف و نسبت‌های مختلف [H₂O₂]/[TCP]

ماهیت کلرینه کمتر تولید شده‌اند. حداکثر یون کلرور تولیدی ۴۰ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد که اثرات رقابتی آن در مضمحل کردن رادیکال هیدروکسیل قابل چشم‌پوشی است.

نتایج حاصل از تجزیه بیولوژیکی ترکیبات واسطه تولیدی توسط پایلوت لجن فعال نشان می‌دهد که ترکیبات واسطه ناشی از اکسیداسیون فنتون ۲، ۴، ۶ تری کلروفلن با کارایی تقریباً ۷۵٪ بر حسب COD توسط فرآیند لجن فعال حذف می‌گردند به طوری که COD فاضلاب ورودی از ۱۱۰ mg/L در خروجی به کمتر از ۲۵ mg/L در خروجی کاهش می‌یابد و سیستم لجن فعال پس از ۲۰ روز به شرایط پایدار می‌رسد (جدول ۱).

با افزایش زمان هوادهی از ۱۲ ساعت به ۱۸ ساعت و همچنین افزایش غلظت TCP از ۱۲۰ mg/L به ۲۴۰ mg/L هرچند که شرایط پایدار سیستم حفظ گردید ولی تغییر معنی‌داری در کارایی حذف COD توسط فرآیند لجن فعال مشاهده نگردید (p=0.005).

بررسی تأثیر یک ماده زود تجزیه‌پذیر (گلوکز) بر روی

جدول ۱ - تغییرات COD در راکتور لجن فعال تلفیقی با اکسیداسیون فنتون (زمان هوادهی ۱۲ ساعت)

زمان (روز)	COD _{in} (mg/L)	COD _{out} (g/l)
۱	۱۱۶	۹۱
۵	۱۱۷	۷۱
۸	۱۱۴	۸۱
۱۰	۱۱۲	۶۹
۱۲	۱۱۸	۶۸
۱۶	۱۱۲	۵۴
۱۸	۱۱۵	۵۱
۲۱	۱۱۸	۳۱
۲۳	۱۰۴	۲۸
۲۶	۱۰۹	۲۶
۳۴	۱۰۹	۲۳
۳۶	۱۱۱	۲۲
۳۹	۹۹	۲۱
۴۲	۱۰۴	۲۴
۴۵	۱۱۹	۲۸
۴۶	۱۰۷	۲۴
۴۸	۱۱۲	۲۲
۵۲	۱۱۲	۲۶
۵۷	۹۸	۲۵

واسطه تولیدی دارای ماهیت کلرینه کمتری بوده و ترکیبات فنلی کمتری در بین آنها وجود دارد و همچنین دارای خاصیت اسیدی می‌باشند و لذا چنین نتیجه‌گیری می‌گردد که ترکیبات واسطه تولیدی دارای اثرات سمی کمتر و قابلیت تجزیه‌پذیری بیشتری هستند.

بررسی میزان تجزیه ترکیبات واسطه توسط سیستم بیولوژیکی لجن فعال نشان داد که این ترکیبات با کارایی در حدود ۷۵٪ در این فرایند بیولوژیکی حذف می‌شوند و حضور یک ماده زود تجزیه پذیر موجب بهبود کارایی حذف این ترکیبات در لجن فعال می‌گردد.

عدم افزایش کارایی سیستم لجن فعال از ۷۵٪ به بالا و همچنین عدم تأثیر افزایش زمان هوادهی بر افزایش کارایی حذف COD را می‌توان به دو دلیل دانست. اول اینکه تجزیه سوبسترای حاصل از اکسیداسیون فنتون از سینتیک واکنش‌های درجه صفر تبعیت می‌کند که این امر طبق مدل موناخ زمانی قابل قبول است که غلظت سوبسترا به حد کافی بالاتر از K_s باشد و با توجه به COD ورودی به سیستم چنین امری بعید به نظر می‌رسد.

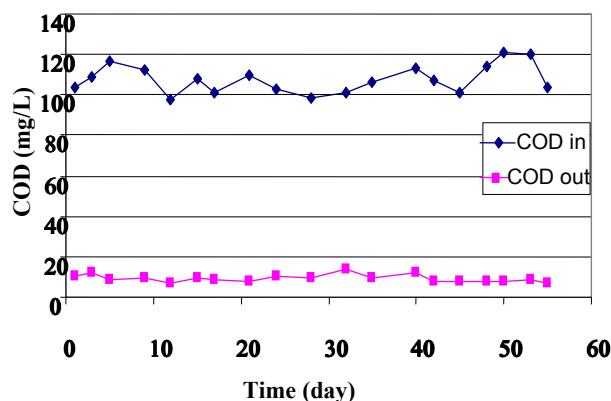
دوم اینکه شاید واقعاً نتوان سینتیک تجزیه میکروبی مخلوطی از ترکیبات واسطه که در شرایط اکسیداسیون فنتون TCP بوجود آمده‌اند را با مدل‌های ساده تفسیر کرد. زیرا که در این مخلوط ترکیبات مختلف، ممکن است ترکیبات دیر تجزیه پذیرتر در این شرایط از فاضلاب حذف نشده و خود را به صورت COD در خروجی فرایند نشان می‌دهند.

با مشاهده عدم تغییر کارایی سیستم با افزایش غلظت TCP استدلال دوم قوت بیشتری می‌گیرد. هر چند که باید اثر بازدارندگی احتمالی، افزایش غلظت TCP خروجی از راکتور اکسیداسیون را بر روی جمعیت میکروبی، فراموش نکرد.

با بهبود کارایی حذف در اثر افزودن گلوکز دو موضوع را می‌توان نتیجه‌گیری کرد. اول اینکه ترکیبات واسطه ناشی از اکسیداسیون فنتون در فرایند لجن فعال از تجزیه یک ماده زود تجزیه‌پذیر ممانعت نکرده و اثر بازدارنده بر تجزیه آن ندارند.

دوم اینکه ماده زود تجزیه پذیر، نظیر گلوکز موجب بهبود تجزیه‌پذیری ترکیبات واسطه تولیدی در مرحله اکسیداسیون می‌گردد.

هر چند که نمی‌توان میزان حذف COD ناشی از گلوکز را از میزان حذف ناشی از ترکیبات واسطه تفکیک کرد. ولی حتی اگر میزان حذف گلوکز را ۱۰۰٪ در نظر بگیریم که معمولاً چنین



نمودار ۵ - تغییرات COD مخلوط TCP و گلوکز در راکتور لجن فعال تلفیقی با اکسیداسیون فنتون (زمان هوادهی ۱۲ ساعت)

بحث و نتیجه‌گیری:

با توجه به اثرات سمی حاد و مزمن کلروفنل‌ها بر انسان اثرات زیست محیطی این ترکیبات و با توجه به استانداردهای تخلیه فاضلاب‌های صنعتی حذف کلروفنل‌ها از فاضلاب‌ها قبل از تخلیه به محیط زیست الزامی است. عدم کارایی سیستم‌های معمول بیولوژیک در حذف آنها و هزینه‌های بسیار بالای فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی برای تجزیه کامل این ترکیبات موجب گردیده است که امروزه گزینه‌های دیگر تصفیه که موجب تجزیه کلروفنل‌ها گردد و نه فقط آنها را از فاضلاب جدا کرده و وارد فاز دیگری نمایند و منجر به تولید مواد زاید حاوی کلروفنل‌ها گردد، مورد توجه قرار گرفته است.

نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که اکسیداسیون فنتون روش بسیار مؤثری در تجزیه ۶،۴،۲ تری کلروفنل می‌باشد به طوری‌که در چند دقیقه اول واکنش بیش از ۹۹٪ از TCP حذف می‌گردد، ولی آزمایش COD نشان می‌دهد که با وجود کارایی حذف بالای این ترکیب کاملاً تجزیه و معدنی نگردیده است. بلکه به ترکیبات واسطه تبدیل شده است و برای تجزیه کامل و معدنی شدن آن نیاز به غلظت بالای ماده اکسید کننده و زمان طولانی است. این تحقیق نشان داد که علاوه بر pH و نسبت H_2O_2/Fe^{2+} که در مطالعه دیگر به اثبات رسیده

است (۱۲) نسبت H_2O_2/TCP نیز یک پارامتر بسیار مهم در فرایند اکسیداسیون فنتون است. کاهش میزان جذب UV_{215} ، کاهش pH و افزایش یون کلرور، نشان می‌دهد که ترکیبات

حضور آن با ($p=0.005$) معنی دار می باشد و این موضوع با نتایج حاصل از مطالعه هاگبلوم و همکاران مطابقت دارد که اثبات کرده اند حضور گلوکز موجب بهبود تجزیه پذیری پنتاکلروفنل در سیستم بیولوژیکی می گردد (۹).

با توجه به کارایی نسبتاً بالای این روش تلفیقی (اکسیداسیون فنتون / لجن فعال) در حذف تری کلروفنل و با توجه به اثرات سمی غلظت‌های بالای این ترکیب بر روی فرایندهای بیولوژیک، استفاده از این روش که در مقایسه با روش‌های اکسیداسیون شیمیایی تنها اقتصادی تر نیز می باشد، برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی غلظت‌های بالای کلروفنل‌ها پیشنهاد می گردد.

همچنین پیشنهاد می گردد که مطالعات مشابهی در رابطه با سایر ترکیبات مقاوم و سمی و دیگر روش‌های تلفیقی اکسیداسیون و تصفیه بیولوژیکی، صورت پذیرد.

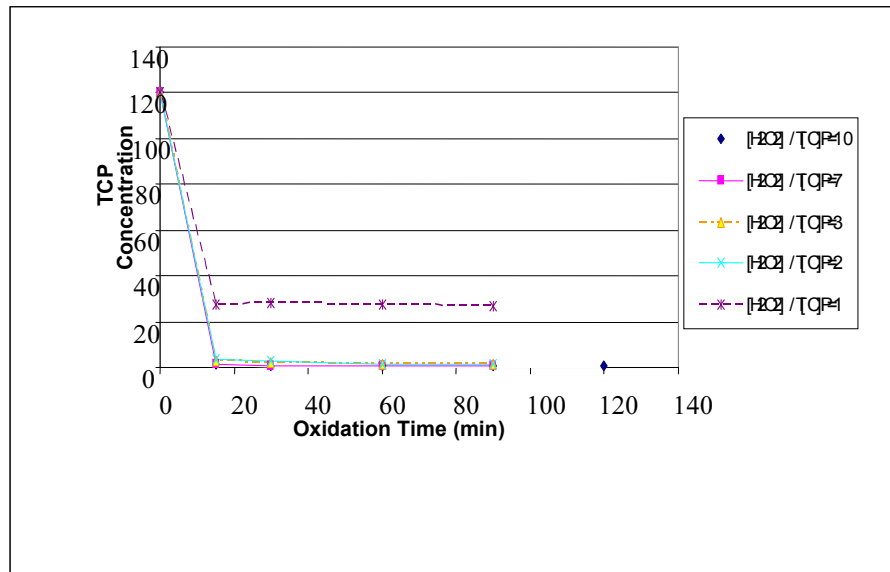
فرضی برای سیستم‌های بیولوژیک درست نیست و با میزان حذف COD ترکیبات واسطه در مرحله قبل (۷۵٪) به نسبت تقسیم کنیم به عدد ۸۶٪ می‌رسیم که از متوسط حذف COD در شرایط فاضلاب مخلوط گلوکز و ترکیبات واسطه (TCP) (۹۲٪) کمتر است. این نشان می‌دهد ترکیبات واسطه تولیدی در مرحله اکسیداسیون فنتون در اثر حضور گلوکز حداقل ۴٪ بیشتر حذف گردیده اند که نشانگر بهبود تجزیه بیولوژیکی آنهاست. که این موضوع اگر سهم کمتر از حذف COD را از ۱۰۰٪ به گلوکز بدهیم که کاری درست نیز می باشد، میزان حذف مربوط به ترکیبات واسطه بیشتر خواهد بود.

اختلاف بین کارایی سیستم تلفیقی با حضور گلوکز و بدون

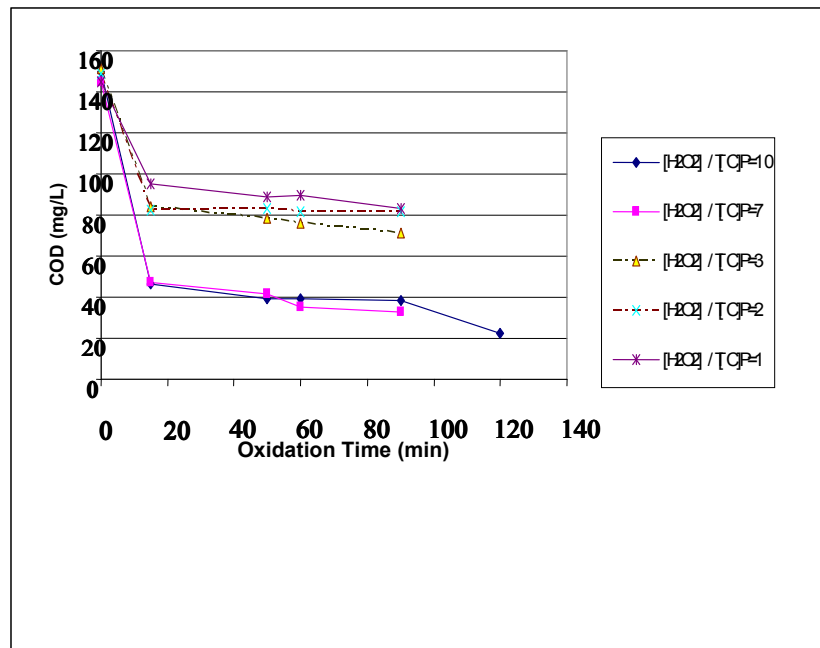
References:

- 1- Eckenfelder WW, England AJ. Innovative biological treatment for sustainable development in the chemical industries. *J Wat Sci Tech* 1998; 38(4-5): 111-20.
- 2- Zeng Y. Pentachlorophenol family pathway Map. 2000. Available at: <http://www.labmed.umn.edu/umbbd/pcp/pcp-map.html>.
- 3- Nemerow LN. Industrial water pollution, origin, characteristics and treatment. Waly Publishing Company Inc; 1978.
- 4- Christodoulato SC, Mohiuddin M. Generalized models for prediction of pentachlorophenol by natural soils. *J Wat Environ Res* 1996; 68(3): 370-8.
- 5- M.colin kiefer, sarunya Hengraprom and Sandra Knutson. Environmental engineering chemistry II: organochlorines: Analysis of the chloroprene group. Clemson university, 1998; 345: 1-11.
- 6- WHO. International Program on Chemical Safety, Environmental Health Criteria 71. Chlorophends. Geneva; 1987: 1-19.
- 7- AWWA. Water Quality and Treatment. 4th ed. New York: McGraw Hill; 1990: 131-45.
- 8- Haggblom M, Salkinogas. Biodegradability of chlorinated organic compounds in pulp bleaching effluents. *J Wat Sci Tech*, 1991; 24(3-4): 161-70.
- 9- Freeman HM.. Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal. 2nd Ed. New York: McGraw Hill; 1998: 7-54.
- 10- Marco A, Esplugas S, Saum G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Wat Sci Tech* 1997; 35(4): 321-7.
- 11- APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water. 15th ed. USA: bub ApHa; 1992.
- 12- Farrokhi M, Mesdaghinia AR, Nasseri S, et al. Oxidation of pentachlorophenol by Fenton reagent. *Iranian Public Health J* 2003; 32: 6-11.

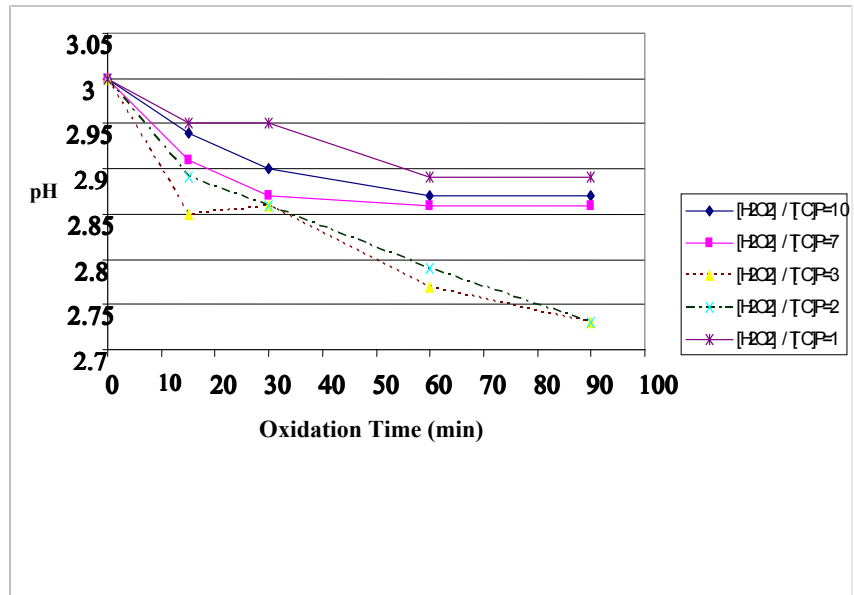
۴۱



نمودار ۱



نمودار ۲ - اثر اکسیداسیون فنتون TCP بر کاهش COD در نسبت های مختلف $[H_2O_2]/[TCP]$ و زمانهای اکسیداسیون مختلف $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 3, pH = 3$



نمودار ۳ - تغییرات pH پس از اکسیداسیون فننون در زمان واکنشهای مختلف و نسبت های مختلف $[H_2O_2]/[TCP]$