

# کارایی فرایند اکسیداسیون فنتون در کاهش آلودگی مواد شوینده از آب

سیدعلیرضا موسوی<sup>۱</sup>      امیرحسین محوی<sup>۲</sup>      علیرضا مصداقی نیا<sup>۲</sup>  
سیمین ناصری<sup>۳</sup>      حمیدرضا هنری<sup>۴</sup>

(دریافت ۸۵/۱۱/۲۱ پذیرش ۸۸/۳/۱۰)

## چکیده

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، همواره منجر به تولید رادیکال‌های بسیار فعال هیدروکسیل می‌گردند که این رادیکال‌ها، پتانسیل بالایی برای اکسیداسیون ترکیبات آلی دارند. یکی از فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی، فنتون است که در آن، یون آهن به‌عنوان کاتالیست در یک محیط اسیدی با اکسیدان وارد واکنش شده و تولید رادیکال هیدروکسیل می‌نماید. این واکنش از نوع واکنش‌های اکسایش-احیا می‌باشد به این ترتیب که یون فلزی، انتقال یک الکترون را می‌پذیرد. کارایی این روش تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله pH، دما، غلظت آهن، پراکسید هیدروژن و زمان واکنش است. در این مطالعه نمونه‌های سنتتیک از سورفکتانت آنیونیک LAS و ABS که هر دو کاربرد وسیع خانگی و صنعتی دارند، تهیه گردید و تأثیر غلظتهای مختلف سولفات آهن و پراکسید هیدروژن در زمان‌های مختلف روی حذف و تصفیه‌پذیری آنها در محلول آبی مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش‌ها در سیستم بسته در دستگاه جار (۲۰۰ دور در دقیقه) و با غلظت اولیه دترجنت آنیونیک ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر با pH ثابت ۳ و دمای آزمایشگاه در زمان‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه انجام شد. نتایج نشان داد افزایش در غلظت اکسیدان و کاتالیست، کارایی حذف را افزایش می‌دهد. در غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> برابر ۷۵۰ میلی‌گرم در لیتر و یون فرو برابر ۱۳۰ میلی‌گرم در لیتر بیش از ۸۶ درصد از LAS و ABS در زمان ۸۰ دقیقه حذف گردید. در همین شرایط طی فرایند اکسیداسیون، COD نمونه‌های ABS از ۴۷۰ میلی‌گرم در لیتر به ۱۸۷ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافت. نسبت BOD<sub>5</sub>/COD در زمان ۶۰ دقیقه در غلظت ۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و ۱۳۰ میلی‌گرم در لیتر یون فرو، ۰/۲۲۵ بهبود یافت. اندازه‌گیری pH بعد از واکنش نشان می‌دهد که pH به‌علت تولید مواد حد واسط اسیدی از ۳ به ۲/۶ کاهش می‌یابد که می‌تواند برای کنترل فرایند مورد بررسی قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** آلودگی، مواد شوینده، فرایند اکسیداسیون فنتون، رادیکال هیدروکسیل.

## Fenton Oxidation Efficiency in Removal of Detergents from Water

Seyed Alireza Mousavi<sup>1</sup>

Amir Hossein Mahvi<sup>2</sup>

Alireza Mesdaghinia<sup>3</sup>

Simin Nasser<sup>3</sup>

Hamid Reza Honari<sup>4</sup>

(Received Feb. 10, 2007 Accepted May. 31, 2009)

### Abstract

Advanced oxidation processes are associated with the production of very active hydroxyle radicals with a high potential for oxidation of organic compounds. One such process is Fenton process which reacts with ferrous ions in acidic media to produce a hydroxyle radical. It is an oxidation-reduction reaction in which the metallic ion accepts the transfer of one electron. A variety of factors such as pH, temperature, reaction time, and ferrous and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations may affect the efficiency of the method. In this study, synthetic solutions of anionic LAS and ABS both having wide household and industrial applications were obtained and used to evaluate the efficiency of Fenton process in the removal and treatability of different concentrations of ferrous and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for a variety of contact times. Experiments were performed with different concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ferrous iron at a constant pH of 3 in a jar test apparatus adjusted at 200 rpm and for different contact times (20, 40, 60, and 80 minutes). Results showed that increase in catalyst and oxidant concentrations increased removal efficiency. At a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration of 750 mg/l and a ferrous ion concentration of 130mg/l, 86% of LAS and ABS was removed in 80 minutes. Under these conditions, Fenton oxidation reduced the COD content of the ABS sample from 470 mg/L to 187 mg/L. The BOD<sub>5</sub>/COD ratio improved by 0.225 for a concentration of 600 mg/L of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 130 mg/L of ferrous ion in 60 minutes. Measurements after the reaction revealed that pH reduced from 3 to 2.6 as a result of acidic intermediaries produced; this can be interesting for reaction control investigations.

**Keywords:** Pollution, Detergent, Fenton, Reagent Hydroxyle Radical.

1. Instructor of Environmental Health Eng., Kermanshah University of Medical Sciences
2. Assist. Prof. of Environmental Health Engineering, Dept of Public Health and the Institute for Public Health Research, Tehran University of Medical Sciences, (Corresponding Author) (+98 21) 88951400, ahmavi@yahoo.com
3. Prof., Dept. of Public Health and the Institute for Public Health Research, Tehran University of Medical Sciences.
4. Instructor of Environmental Health Eng., Dept. of Public Health and the Institute for Public Health Research, Tehran University of Medical Sciences

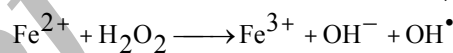
- ۱- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، کارشناس و مدرس دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه
- ۲- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی تهران (نویسنده مسئول) ۸۸۹۵۱۴۰۰ (۰۲۱) ahmavi@yahoo.com
- ۳- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی تهران
- ۴- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، عضو هیئت علمی دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی تهران

بیولوژیکی از فاضلاب جدا نمی‌شوند، مثل ABS<sup>۵</sup> و یا LAS<sup>۶</sup> در غلظت‌های بالا می‌توان با روش‌های مناسب‌تری مانند اکسیداسیون شیمیایی، از فاضلاب جداسازی نمود.

به‌طور کلی مؤثرترین روش زدایش مواد آلی به‌ویژه انواع سنتتیک، اکسیداسیون شیمیایی است [۶، ۱۳ و ۱۴]. بسیاری از سورفکتانت‌های مورد استفاده، قابلیت تجزیه بیولوژیکی نسبتاً پایینی دارند و از طرف دیگر به دلایل اقتصادی، جایگزین نمودن آنها با محصولاتی با قابلیت تجزیه بیولوژیکی در تمامی موارد امکان پذیر نیست. بنابراین روش‌های پیش تصفیه این فاضلابها نیازمند توسعه به نظر می‌رسد [۱۵]. منبع اصلی فاضلاب حاوی دترجنت، صنایع تولید کننده مواد شوینده و پاک کننده و همچنین کاربرد دترجنت‌ها در فرایندهای شستشو است. بار آلودگی فاضلاب این صنایع بستگی به مواد اولیه مصرف شده در تولید دترجنت دارد [۱۶]. ترکیبات مختلف موجود در فاضلاب دترجنت و بار آلودگی بالا، می‌تواند دلیل اصلی بسیاری از مشکلات زیست محیطی ناشی از آنها باشد. در بین سورفکتانت‌ها، انواع آنیونیک آن در تولید مواد شوینده و پاک کننده کاربرد بیشتری دارند [۱۷]. به عقیده بوگان<sup>۷</sup>، گرچه همه دترجنت‌ها توسط عوامل بیولوژیکی تجزیه می‌شوند، اما سرعت تجزیه آنها بستگی به ساختمان شیمیایی مولکول دارد. به طوری که شاخه‌دار بودن گروه آلکیل، سرعت اکسیداسیون را به تأخیر می‌اندازد [۱۸]. آلکیل بنزن سولفونات شاخه‌ای به علت داشتن شاخه‌های جانبی و همچنین کربن نوع سوم، قابلیت تجزیه بیولوژیکی بسیار پایینی دارد. لذا با روش‌های متداول تصفیه، به‌طور کامل حذف نمی‌شود و با ورود به آب‌های پذیرنده مشکلات خاص زیست محیطی از جمله مسمومیت آزیان، آلودگی آب‌های زیرزمینی و ایجاد کف را به‌وجود می‌آورد [۱۹].

امروزه تلفیق فرایندهای تصفیه شیمیایی و بیولوژیکی به‌عنوان یک روش اقتصادی در تصفیه فاضلاب‌های حاوی ترکیبات مقاوم، مطرح است و از این فرایندهای شیمیایی می‌توان به‌منظور افزایش تجزیه‌پذیری بیولوژیکی فاضلابها به‌عنوان پیش تصفیه استفاده نمود [۲۰]. پاپا دو پولوس و همکاران<sup>۸</sup> نشان دادند فاضلاب این صنایع بار آلی بالایی دارد. COD آنها در محدوده ۲۴۰۰ تا ۶۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر و BOD<sub>5</sub> در محدوده ۲۵۰ تا ۶۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر است و نسبت BOD<sub>5</sub>/COD در آنها پایین می‌باشد که نتیجه آن کندی تصفیه بیولوژیکی خواهد بود [۲۱]. غلظت‌های زیاد دترجنت در حدود ۳۰ ppm و بالاتر می‌تواند از طریق کاهش سرعت تنفس باکتری‌ها و ممانعت در واکنش‌های آنزیمی سبب

اکسیداسیون پیشرفته برای اکسیداسیون ترکیبات آلی و غیر آلی کاربرد دارد. گلزه<sup>۱</sup> این فرایندها را به‌عنوان فرایندهایی که همراه با تولید رادیکال‌های بسیار فعال هیدروکسیل می‌باشند و پتانسیل بالایی برای اکسیداسیون ترکیبات آلی دارند، تعریف نمود [۲۱]. به خاطر ظرفیت اکسایش بالای رادیکال‌های هیدروکسیل (۲/۸ولت)، در اغلب فرایندهای اکسایش پیشرفته، رادیکال OH<sup>•</sup> با روش‌های مختلف تولید می‌شود که با تلفیق آنها می‌توان علاوه بر افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل، سرعت اکسیداسیون را بهبود بخشید [۳، ۴ و ۵]. یکی از فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی که در تصفیه آب و فاضلاب کاربرد دارد، فرایند فنتون است که در سالهای اخیر به‌دلیل تولید و مصرف آلاینده‌های سمی و دیر تجزیه‌پذیر کاربرد بیشتری پیدا کرده است [۶]. اخیراً مکانیسم اکسیداسیون فنتون که بر اساس تولید رادیکال هیدروکسیل توسط یون آهن به‌عنوان کاتالیست در یک محیط اسیدی می‌باشد، کشف شده است. این واکنش از نوع واکنش‌های اکسایش- احیا می‌باشد که در آن یون فلزی یک الکترون را منتقل می‌کند [۷]. وایس<sup>۲</sup> و وبر<sup>۳</sup> اولین واکنش پیشنهادی را به‌صورت زیر ارائه نمودند [۶ و ۸].



باتوجه به اینکه pH پایین، برای ننگ داشتن یون آهن به‌صورت محلول مهم است در مطالعاتی که سدلاک<sup>۴</sup> و دیگر محققان از نظر تأثیر pH بر فرایند فنتون انجام داده‌اند محدوده ۳ تا ۴ بهترین دامنه برای استفاده از فرایند فنتون پیشنهاد شده است [۴ و ۹]. میزان اکسیداسیون مشخصاً به مقدار H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> مصرفی بستگی دارد. در بیشتر موارد، تجزیه ترکیبات به CO<sub>2</sub> و آب لازم نیست و تبدیل آنها به ترکیبات حد واسط کفایت می‌کند که نتیجه آن، کاهش مصرف اکسیدان است [۱۰]. با توجه به اینکه پراکسید هیدروژن یک عامل اصلی و تأثیر گذار در فرایند فنتون است و تولید رادیکال هیدروکسیل نتیجه حضور آن است و همچنین رادیکال هیدروکسیل دارای طبیعت نامشخصی در اکسیداسیون مواد آلی است، لذا ضروری به نظر می‌رسد که بر طبق تست‌های آزمایشگاهی، اقدام به تعیین مقدار غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و به‌دست آوردن نسبت بهینه پراکسید هیدروژن به ماده آلی گردد [۱۱ و ۱۲]. تکنولوژی‌های اتخاذ شده برای حذف مواد آلی، متعدد بوده و انتخاب آنها باید باتوجه به خواص مواد آلی موجود در فاضلاب صورت گیرد. مواد آلی غیر قابل تجزیه بیولوژیکی یا دیر تجزیه‌پذیر را که در فرایندهای

<sup>1</sup> Glaze

<sup>2</sup> Wise

<sup>3</sup> Weber

<sup>4</sup> Sedlakd

<sup>5</sup> Anionic Alkyl Benzene Sulfonate

<sup>6</sup> Linear Alkyl Benzene Sulfonate

<sup>7</sup> Bagan

<sup>8</sup> Papadopoulos et al.

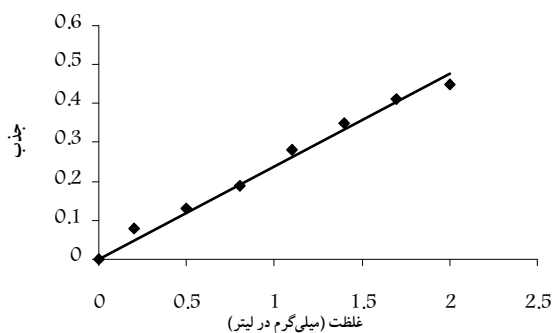
۸۰ دقیقه در نظر گرفته شد. تعداد نمونه‌ها با توجه به رابطه آماری حد اشتباه برآورد (دقت) با سطح اطمینان ۹۵ درصد، s برآوردی از انحراف معیار نتایج آزمایش‌ها که با توجه به مطالعات مشابه مقدار ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر به دست آمده است و میزان دقت (d) یا حداکثر خطای مجاز می‌باشد که  $\pm 0/2$  میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شده است، محاسبه گردید.

نمونه‌های سنتتیک دترجنت LAS و ABS با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه و COD و BOD<sub>5</sub> اولیه آنها اندازه‌گیری شد. سپس نمونه‌ها در دستگاه جار مدل فیپس اند برد<sup>۱</sup> قرار گرفت. pH در حدود ۳ تنظیم گردید. مقدار مورد نظر اکسیدان اضافه شد و نمونه‌ها در ۲۰۰ دور در دقیقه قرار داده شدند (جدول ۱). پس از انجام اکسیداسیون، نمونه‌ها با سود ۱ نرمال خنثی‌سازی و pH آنها در محدوده ۷ تا ۸ تنظیم گردید و بعد از یک ساعت قرار دادن در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، از مایع رویی برای انجام آزمایش‌های MBAS، COD، BOD<sub>5</sub> و تعیین غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به روش بیان شده در کتاب استاندارد متد چاپ ۱۹۹۸ برداشت می‌شد. غلظت دترجنت آنیونی به روش استاندارد MBAS و با استفاده از اسپکتروفتومتر پرکین المر<sup>۳</sup> مدل لمبادا ۲۵<sup>۴</sup> تعیین گردید.

جدول ۱- مشخصات دستگاه جار برای اکسیداسیون فنتون

دور در دقیقه دستگاه	۲۰۰
جنس همزن	استین لس استیل با پوشش مقاوم در برابر خوردگی
حجم نمونه	۱ لیتر

برای اندازه‌گیری غلظت دترجنت آنیونیک به روش استاندارد MBAS، نمونه‌هایی از محلول استاندارد با غلظتهایی در محدوده ۰/۲ تا ۲ میلی‌گرم در لیتر تهیه و جذب آنها در طول موج ۶۵۲ نانومتر اندازه‌گیری شد و منحنی کالیبراسیون آن مطابق شکل ۱ رسم گردید [۲۸].



شکل ۱- منحنی کالیبراسیون به منظور اندازه‌گیری غلظت دترجنت آنیونی در طول موج ۶۵۲ نانومتر

1 PHIPPS and BIRD  
2 Methylene Blue Active Substances  
3 Perkin Elmer  
4 Lambada 25

کاهش سرعت تجزیه و در نتیجه کاهش سرعت حذف اکسیژن خواهی بیوشیمیایی گردد [۲۲ و ۲۳]. دترجنت‌های سنتتیک ABS و LAS به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی که دارند با کاهش انتقال اکسیژن می‌توانند گاهی ۳۰ تا ۴۰ درصد راندمان سیستم لجن فعال را پایین آورند [۲۴]. روشهای انتخابی برای تصفیه این گونه فاضلابها باید علاوه بر کاهش بار آلودگی، مواد کف‌زا را نیز حذف نمایند. بنابراین روشهای پیش تصفیه فاضلاب سورفکتانت‌ها با توجه به تصفیه‌پذیری بیولوژیکی پایین آنها مورد نیاز است [۲۳]. تحقیقات دهه‌های گذشته نشان می‌دهند که تجزیه‌پذیری سورفکتانت‌های مقاوم به‌وسیله تصفیه با از ناسیون و روشهای فتوشیمیایی افزایش می‌یابد اما این روشها پر هزینه هستند. یکی از روشهای اکسیداسیون پیشرفته که کاراتر و هزینه پایین‌تری دارد، فرایند اکسیداسیون با فنتون است [۱۵]. در گذشته مطالعات متعددی در خصوص بررسی کارایی اکسیداسیون پیشرفته در حذف و یا افزایش تصفیه‌پذیری انواع فاضلابها انجام گرفته است [۵، ۲۵ و ۲۶]. اما به‌منظور کاهش دترجنت‌های آنیونی در محلول آبی و یا افزایش تصفیه‌پذیری بیولوژیکی فاضلابهای حاوی دترجنت، این فرایندها (به‌خصوص فرایند فنتون) کمتر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۵ و ۲۷]. لذا در این مطالعه کارایی فرایند فنتون در حذف و بهبود تصفیه‌پذیری بیولوژیکی دترجنت‌های آنیونی در محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا تأثیر غلظتهای مختلف اکسیدان در زمان‌های مختلف بر روی نمونه‌های سنتتیک حاوی دترجنت بررسی و در انتها زمان‌های مناسب و غلظت بهینه اکسیدان تعیین گردید. نتایج به‌دست آمده اطلاعات مناسبی را در خصوص مبانی به‌کارگیری این روش تصفیه بیان می‌نماید.

## ۲- مواد و روشها

این تحقیق به‌منظور بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون فنتون در کاهش آلودگی مواد شوینده از آب به روش تجربی - مداخله‌ای در مقیاس آزمایشگاهی در دو مرحله انجام گرفت. در مرحله اول با توجه به مطالعات سالهای گذشته و همچنین طی یک مطالعه دامنه یابی که بر روی نمونه‌های سنتتیک با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر انجام گرفت، غلظتهای مناسب از پر اکسید هیدروژن و یون فرو برای انجام مطالعه به‌شرح زیر انتخاب گردید:

$$H_2O_2(mg/L) = 150, 300, 600, 750$$

$$Fe^{2+}(mg/L) = 10, 40, 70, 100, 130$$

زمان در انجام فرایندهای شیمیایی از دو نظر اهمیت دارد: یکی در مصرف مواد شیمیایی و دیگری هزینه ساخت تأسیسات؛ لذا لازم است زمان بهینه واکنش مشخص گردد. در این پژوهش با توجه به تحقیقات گذشته، زمان اکسیداسیون برابر با ۶۰، ۴۰، ۲۰ و

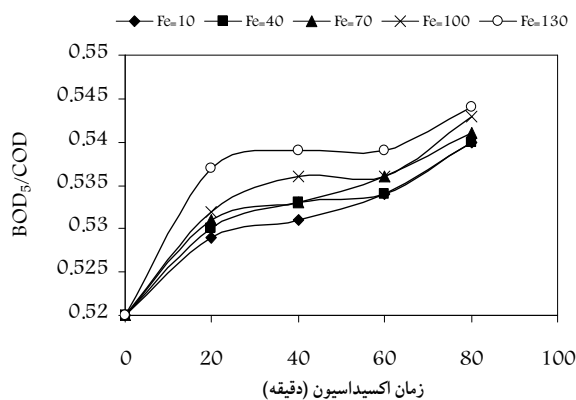
در آزمایش‌هایی که انجام شد، عوامل مداخله کننده‌ای مانند  $H_2O_2$  در تعیین مقدار COD تداخل نمود و غلظت آن را بیشتر از مقدار واقعی نشان داد [۲۹]. لذا اقدام به اندازه‌گیری پر اکسید هیدروژن از طریق تیتراسیون با پرمنگنات پتاسیم  $0.03$  نرمال و تصحیح COD در نمونه‌ها گردید. لازم به توضیح است که هر میلی‌گرم در لیتر  $H_2O_2$  برابر  $0.27$  میلی‌گرم در لیتر COD است. با روشهای مختلف سعی شد قبل از اندازه‌گیری پارامترهای شیمیایی،  $H_2O_2$  باقی‌مانده حذف گردد به این ترتیب که ابتدا pH نمونه‌ها در ۸ تنظیم شد، سپس نمونه‌ها با در پوش مناسب در دمای  $50$  درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. در این تحقیق برای تهیه نمونه‌های سنتتیک از الکیل بنزن سولفونات با فرمول شیمیایی  $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$  محصولی از شرکت ACROS ORGANIC آمریکا استفاده شد. سپس با استفاده از نرم‌افزار Excel تجزیه و تحلیل آماری نمونه‌ها انجام گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

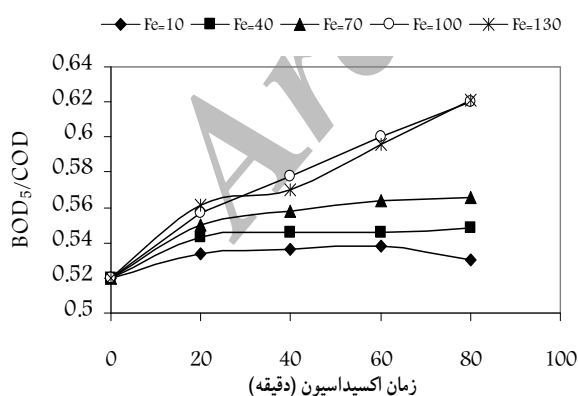
#### ۳-۱- اثر پراکسید هیدروژن در کارایی فرایند فنتون

جدولهای ۲ تا ۵ اثر غلظت پراکسید هیدروژن را بر حذف دترجنت‌های آنیونیک LAS و ABS نشان می‌دهد. با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن مطابق دیگر مطالعات انجام شده، میزان تجزیه افزایش می‌یابد [۳۰-۳۲]. کارایی حذف و تجزیه در غلظت  $150$  میلی‌گرم در لیتر پراکسید هیدروژن برای نمونه‌های LAS و ABS به ترتیب  $31/9$  و  $33/3$  درصد است. در صورتی که تحت شرایط ثابت در غلظت  $750$  میلی‌گرم در لیتر پراکسید هیدروژن، کارایی حذف برای انواع دترجنت به‌کار گرفته شده در این مطالعه  $85$  و  $86/8$  درصد می‌باشد. مطابق جدول ۵، فرایند فنتون در زمان  $80$  دقیقه، غلظت  $750$  میلی‌گرم در لیتر پراکسید هیدروژن و  $130$  میلی‌گرم در لیتر آهن فرو، مقدار COD را برای نمونه‌های LAS و ABS به ترتیب برابر  $58$  و  $62/2$  درصد کاهش می‌دهد.

شکل‌های ۲ و ۳ نشان می‌دهد فرایند فنتون باعث افزایش نسبت  $BOD_5/COD$  می‌شود. طی این فرایند بر اساس شکل ۳ نسبت  $BOD_5/COD$  از  $0.52$  به  $0.62$  بهبود یافته است که افزایش مختصری در تجزیه‌پذیری بیولوژیکی برای نمونه‌های LAS را نشان می‌دهد. مطابق جدول ۴، طی اکسیداسیون در زمان  $60$  دقیقه با غلظتهای  $750$  و  $130$  میلی‌گرم در لیتر برای  $H_2O_2$  و  $Fe^{2+}$ ، قابلیت تجزیه بیولوژیکی ABS از صفر به  $0.37$  افزایش می‌یابد. در مطالعه ساز و همکاران<sup>۱</sup> نسبت مناسب  $H_2O_2/LAS$  به‌عنوان یکی از پارامترهای مهم مطرح و مورد بررسی قرار گرفته است و



شکل ۲- راندمان بهبود نسبت  $BOD_5/COD = 0.52$  نمونه‌های LAS در غلظت  $150 \text{ mg/L}$  پراکسید هیدروژن



شکل ۳- راندمان بهبود نسبت  $BOD_5/COD = 0.52$  نمونه‌های LAS در غلظت  $750 \text{ mg/L}$

<sup>2</sup> Sheng H. Lin et al.

<sup>1</sup> Sanz et al.

### ۳-۲- اثر کاتالیست (FeSO<sub>4</sub>)

نشان داد مناسب ترین pH ۳، می باشد [۳۰]. بالا بودن pH باعث تشکیل هیدرات آهن و تولید گونه های فریک می شود که خود باعث تجزیه سریع H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به اکسیژن و آب شده و رادیکال OH<sup>-</sup> ایجاد نمی گردد. اما در بخش اسیدی چون بخش محلول یون فرو بیشتر است و همچنین در این بخش قدرت اکسید کنندگی رادیکال هیدروکسیل بیشتر است، سرعت تجزیه پراکسید هیدروژن بر اثر ذرات ریز جامد که سطح ویژه زیادی دارند افزایش می یابد. بازها نیز تجزیه آن را تسریع می کنند. ولی بر عکس اسیدها تا حدی موجب پایداری پراکسید هیدروژن می شوند [۲].

### ۳-۴- اثر زمان واکنش

جدولهای ۲ تا ۵ اثر زمان اکسیداسیون بر کارایی فرایند را نشان می دهد. با افزایش زمان از ۲۰ دقیقه به ۸۰ دقیقه، روند حذف MBAS افزایش داشته است، به طوری که در زمان ۲۰ دقیقه با غلظت ۷۵۰ میلی گرم در لیتر H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، کارایی حذف ۶۱/۴ درصد می باشد؛ در صورتی که در همین غلظت از H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و زمان ۸۰ دقیقه کارایی حذف، ۸۶/۸ درصد می باشد. همچنین با توجه به اینکه در اکثر مطالعات غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر از LAS برای تجزیه بیولوژیکی بدون مشکل اعلام شده است، طبق جدول ۴، زمان ۶۰ دقیقه رسیدن به این غلظت را فراهم می آورد، لذا در این زمان با توجه به غلظت مناسب از پراکسید هیدروژن و یون فرو کاهشی در حدود ۷۴/۹ درصد در غلظت دترجنت مشاهده می گردد. زمان مورد نیاز برای اکسیداسیون در فرایند فنتون بستگی به غلظت کاتالیزور، اکسیدان، غلظت آلاینده دارد. برای مثال اکسیداسیون فنل در غلظتهای کمتر از ۲۵۰ میلی گرم در لیتر به ۳۰ تا ۶۰ دقیقه زمان نیاز دارد. برای بیشتر فاضلابهای با بار آلی بالا، زمان اکسیداسیون ممکن است چندین ساعت باشد که در این صورت انجام فرایند در مراحل مختلف مناسب تر است [۸].

جدولهای ۲ تا ۵ نشان می دهد غلظت آهن هم از نظر افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل و هم از نظر ایجاد پدیده انعقاد، در کاهش غلظت دترجنت های آنیونیک مؤثر است [۳۰]. این نتایج نشان می دهد هنگامی که غلظت یون فرو ۱۰ میلی گرم در لیتر است، کارایی حذف در نمونه های LAS تنها ۴ درصد می باشد؛ در صورتی که با افزایش غلظت یون فرو به ۱۳۰ میلی گرم در لیتر، کارایی حذف تقریباً ۲۰ درصد افزایش می یابد. در مطالعه یونگ-اوکیم و همکاران<sup>۱</sup> که بر روی کارایی فرایند فنتون به عنوان پیش تصفیه در تصفیه فاضلاب رنگی انجام گرفت، از دو سیستم بسته و پیوسته برای تعیین مقدار اکسیدان مورد نیاز نسبت به مقدار بار آلی برای اکسیداسیون مناسب استفاده گردید. در سیستم بسته در غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> برابر ۳۰۰۰ میلی گرم در لیتر و نسبت مولی Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> برابر ۰/۱ مقدار COD از ۱۵۰۰ به ۷۲۰ میلی گرم در لیتر کاهش یافت. در سیستم پیوسته نسبت مولی Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> از ۱/۱ به ۰/۳ افزایش داشت، ولی افزایش کارایی حذف COD در این نسبت مشاهده نشد [۳۴].

### ۳-۳- اثر pH

در این مطالعه اثر pH بر کارایی حذف مواد شوینده مورد بررسی قرار نگرفت. اما برای کنترل واکنش اکسیداسیون در تمام نمونه ها بعد از واکنش، pH تعیین مقدار گردید. نتایج نشان داد بعد از اکسیداسیون، pH کاهش و به حدود ۲/۶ می رسد. این کاهش ناشی از تولید اسیدهای آلی حاصل از تجزیه مواد آلی می باشد. در مطالعات مختلف بهترین محدوده pH برای استفاده از فرایند فنتون ۳-۴ عنوان شده است [۲، ۹ و ۳۱]. در مطالعه علی آبادی و همکاران کارایی فرایند فنتون در pHهای مختلف (۱/۵، ۲، ۲/۵، ۳، ۳/۵ و ۴) در تصفیه پساب روغن زیتون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج

<sup>1</sup> Young-okim et al.

جدول ۲- درصد حذف LAS، ABS و COD و بهبود نسبت BOD<sub>5</sub>/COD در زمان واکنش ۲۰ دقیقه تحت تاثیر فرایند فنتون

۷۵۰		۶۰۰		۳۰۰		۱۵۰		پراکسید هیدروژن (میلی گرم در لیتر)
۱۳۰	۱۰	۱۳۰	۱۰	۱۳۰	۱۰	۱۳۰	۱۰	Fe <sup>2+</sup> (میلی گرم در لیتر)
۶۰	۲۴	۵۹/۷	۲۳/۹	۳۱	۶/۷	۲۳/۷	۴	LAS (۲۰۰ میلی گرم در لیتر)
۴۱/۶	۱۴/۶	۳۴/۴	۱۱/۸	۲۲	۴/۴	۱۵/۳	۱/۹	COD (۴۵۷ میلی گرم در لیتر)
۰/۵۶۱	۰/۵۳۴	۰/۵۴۶	۰/۵۳۳	۰/۵۴	۰/۵۳	۰/۵۳۷	۰/۵۲۹	BOD <sub>5</sub> /COD (۰/۵۲)
۶۱/۴	۲۶/۳	۵۷/۶	۲۴/۸	۳۲	۶/۱	۲۴/۷	۳/۸	ABS (۲۰۰ میلی گرم در لیتر)
۴۳/۲	۱۵/۴	۳۶/۳	۱۳/۴	۲۲/۳	۴/۶	۱۷/۵	۲/۶	COD (۴۷۰ میلی گرم در لیتر)
۰/۲۲	۰/۰۲۹	۰/۱۶۰	۰/۰۲۸	۰/۰۵۸۵	۰	۰/۰۴۲	۰	BOD <sub>5</sub> /COD

جدول ۳- درصد حذف LAS و ABS و COD، و بهبود نسبت BOD<sub>5</sub>/COD در زمان واکنش ۴۰ دقیقه تحت تاثیر فرایند فنتون

۷۵۰		۶۰۰		۳۰۰		۱۵۰		پراکسید هیدروژن (میلی گرم در لیتر)
۱۳۰	۱۰	۱۳۰	۱۰	۱۳۰	۱۰	۱۳۰	۱۰	Fe <sup>2+</sup> (میلی گرم در لیتر)
۷۴/۹	۲۸/۷	۶۸/۹	۲۷	۴۱/۷	۹/۷	۲۷/۶	۷/۸	LAS (۲۰۰ میلی گرم در لیتر)
۴۶/۶	۱۷	۳۸/۹	۱۵/۷	۲۵/۸	۷/۳	۱۹/۵	۳/۳	COD (۴۵۷ میلی گرم در لیتر)
۰/۵۷	۰/۵۳۶	۰/۵۴۸	۰/۵۳۶	۰/۵۴۹	۰/۵۳۴	۰/۵۳۹	۰/۵۳۱	BOD <sub>5</sub> /COD (۰/۵۲)
۷۵/۶	۳۱/۲	۶۸	۲۸/۶	۴۲	۹/۲	۲۷/۴	۷/۸	ABS (۲۰۰ میلی گرم در لیتر)
۴۷	۱۷	۱۹/۱	۱۶/۴	۲۵/۸	۷/۷	۱۹/۵	۴/۶	COD (۴۷۰ میلی گرم در لیتر)
۰/۲۹	۰/۰۳۳	۰/۱۸۲	۰/۰۳۲	۰/۰۷۸	۰	۰/۰۴۴	۰	BOD <sub>5</sub> /COD

جدول ۴- درصد حذف LAS، ABS، COD، و بهبود نسبت BOD<sub>5</sub>/COD در زمان واکنش ۶۰ دقیقه تحت تاثیر فرایند فنتون

۷۵۰		۶۰۰		۳۰۰		۱۵۰		پراکسید هیدروژن (میلی گرم در لیتر)
۱۳۰	۱۰	۱۳۰	۱۰	۱۳۰	۱۰	۱۳۰	۱۰	Fe <sup>2+</sup> (میلی گرم در لیتر)
۷۹/۶	۲۹	۷۴/۹	۲۸/۹	۴۸/۶	۱۱	۳۰/۸	۹/۴	LAS (۲۰۰ میلی گرم در لیتر)
۵۱/۶	۱۸/۷	۴۳/۹	۱۶/۸	۳۰/۹	۹/۸	۲۲	۴/۴	COD (۴۵۷ میلی گرم در لیتر)
۰/۵۹۶	۰/۵۳۸	۰/۵۴۵	۰/۵۳۸	۰/۵۵	۰/۵۳۶	۰/۵۳۹	۰/۵۳۴	BOD <sub>5</sub> /COD (۰/۵۲)
۸۱/۵	۳۳/۱	۷۶/۵	۳۲/۵	۵۱	۱۱/۸	۳۱/۲	۱۰	ABS (۲۰۰ میلی گرم در لیتر)
۵۳/۹	۱۹/۲	۴۴/۴	۱۷/۸	۳۱/۶	۹/۶	۲۲	۵/۸	COD (۴۷۰ میلی گرم در لیتر)
۰/۳۷	۰/۰۴۴	۰/۲۲۴	۰/۰۴۳	۰/۱۳۱	۰	۰/۰۵۸	۰	BOD <sub>5</sub> /COD

جدول ۵- درصد حذف LAS، ABS، COD، و بهبود نسبت BOD<sub>5</sub>/COD در زمان واکنش ۸۰ دقیقه تحت تاثیر فرایند فنتون

۷۵۰		۶۰۰		۳۰۰		۱۵۰		پراکسید هیدروژن (میلی گرم در لیتر)
۱۳۰	۱۰	۱۳۰	۱۰	۱۳۰	۱۰	۱۳۰	۱۰	Fe <sup>2+</sup> (میلی گرم در لیتر)
۸۵	۳۱/۸	۸۱/۸	۳۰/۴	۵۲/۷	۱۳/۷	۳۱/۹	۱۱	LAS (۲۰۰ میلی گرم در لیتر)
۵۸/۲	۱۹/۵	۴۸/۷	۱۷/۲	۳۴/۷	۱۲	۲۴	۷/۹	COD (۴۵۷ میلی گرم در لیتر)
۰/۶۲۱	۰/۵۳۸	۰/۵۴۸	۰/۵۴۲	۰/۵۵۵	۰/۵۴۴	۰/۵۴۴	۰/۵۴	BOD <sub>5</sub> /COD (۰/۵۲)
۸۶/۸	۳۴/۶	۸۳/۶	۳۳/۲	۵۳	۱۵	۳۳/۳	۱۱/۷	ABS (۲۰۰ میلی گرم در لیتر)
۶۰/۲	۲۰/۲	۴۸/۷	۱۸/۹	۳۵/۲	۱۲/۳	۲۴/۶	۸	COD (۴۷۰ میلی گرم در لیتر)
۰/۴۷	۰/۰۴۶	۰/۲۶۹	۰/۰۴۴	۰/۱۵۲	۰	۰/۰۸۰	۰/۰۱۵	BOD <sub>5</sub> /COD

#### ۴- نتیجه گیری

حذف مواد شوینده با فرایند فنتون تحت تاثیر عوامل مختلفی از جمله غلظت اکسیدان، کاتالیست، غلظت آلاینده و همچنین زمان واکنش می باشد. این سه عامل به علت افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل و همچنین زمان مناسب واکنش با ماده آلی، در کارایی فرایند مؤثر هستند. از جمله دیگر عوامل محدود کننده pH و دما می باشد که در اثر عدم کنترل، نتایج مناسبی به دست نمی آید، لذا برای حذف تداخل آنها بر اساس مطالعات گذشته، بهترین دما و pH برای انجام این مطالعه در نظر گرفته شد. برای حذف و افزایش

تجزیه پذیری بیولوژیکی نمونه های سنتتیک ABS و LAS از فرایند فنتون استفاده گردید که نتیجه آن، کارایی مناسب این روش در حذف دترجنت های LAS و ABS بود. همچنین این فرایند ارتقای مناسبی را در تجزیه پذیری بیولوژیکی نمونه های سنتتیک ABS نشان داد. در این مطالعه، فرایند فنتون برای غلظت بالای دترجنت در محلول آبی (مثل پسابهای صنعتی) به کار گرفته شد، در حالی که در مطالعات گذشته کمتر به آن توجه شده و کارایی این فرایند بیشتر بر روی غلظتهای پایین دترجنت (فاضلابهای خانگی) بررسی شده بود.

## ۵- پیشنهادات

- ۱- استفاده از سولفات آهن در این مقدار پرهزینه است لذا بازیابی سولفات آهن در این سیستم ضروری است.
- ۲- برای کاهش بیشتر دترجنت آبیونی و بار آلی می‌توان از یک سیستم فنتون دو مرحله‌ای استفاده نمود که در این روش، بعد از فرایند فنتون یک مرحله انعقاد به‌کار گرفته می‌شود.
- ۳- در صورت عدم دستیابی به استانداردهای خروجی، می‌توان از این فرایند برای تصفیه‌نهایی پساب تصفیه‌خانه فاضلاب استفاده کرد.

با توجه به مبانی فرایند فنتون که در مقدمه به آن اشاره شد و نتایج به‌دست آمده در این تحقیق، ضروری به نظر می‌رسد که آزمایش‌ها برای هر نوع فاضلاب سنتتیک و واقعی حاوی مواد سمی و غیرقابل تجزیه به‌عنوان پیش تصفیه و یا تصفیه نهایی تکرار شود تا مبانی طراحی فرایند دقیقاً مشخص گردد. ضمناً موارد زیر برای توجیه بهتر کاربرد فرایند فنتون پیشنهاد می‌گردد:

## ۶- مراجع

- 1- Munter, R. (2001). "Advanced oxidation processes-current status and prospects." *Proc. Estonian Acad. Sci Chem.*, 50 (2), 59-80
- 2-Kestioglu, K., Yonar, T., and Azbar, N. (2005). "Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes(AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent." *J. Process Biochemistry*, 40 (7), 2409-2416.
- 3- Bergendahl, J., and O'shaughnessy, J. (2004). "Application of advanced oxidation for waste treatment." *Presented at the new England water Environment Association Annual Conference*, Boston.
- ۴- موحدیان عطار، ح.، رضایی، ر. (۱۳۸۵). "بررسی کارایی فناوری اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته (AOPs) در تجزیه رنگزای پلی‌آزوی مستقیم با فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>." *فصلنامه علمی- پژوهشی آب و فاضلاب*، ۵۹، ۷۵-۸۳.
- 5-Chan, K.H., and Chu, W. (2007). "Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine." *J. Chemosphere*, 51 (4), 305-311.
- 6-Momani, F. (2003). "Combination of photo - oxidation processes with biological treatment." Ph.D. Thesis, Universitat de Barcelona.
- 7- Sutherson, S.S. (2002). *Natural and enhanced remediation system*, 1<sup>st</sup> Ed., Lewis publisher, New York.
- 8- Reference library peroxide applications, industrial wastewater.(2005). "Fenton's reagent-iron-catalyzed hydrogen peroxide." <[http://www.H2O2.com/applications/industrial wastewater/bodcod.html](http://www.H2O2.com/applications/industrial%20wastewater/bodcod.html)> (6/26/2005).
- 9- Sedlak, D. (1991). "Aqueous oxidation of polychlorinated biphenyl's by hydroxyl radical." *Environ. Sci., Tech.*, 25(8), 1419-1427.
- 10- Reference library peroxide applications, industrial wastewater. (2005). "BOD and COD reduction-using hydrogen peroxide." <[http://www.H2O2.com/applications/industrial wastewater/bodcod.html](http://www.H2O2.com/applications/industrial%20wastewater/bodcod.html)> (6/26/2005).
- 11-Marco, A. E., and Splugus, G. S. (1997). "How and why combined chemical and biological processes for waste watertreatment." *Wat. Sci. Tech.*, 35 (4), 321-327.
- 12-Ostra, M., Ubide, C., and Zuriarrain, J. (2007). " Interference modeling, experimental design and pre-concentration steps in validation of the fentons reagent for pesticides determination." *J. Analytica Chemical*, 584, 228-235.
- 13- Tchobanoglous, G., and Burton, F. (2003). *Wastewater engineering treatment and reuse*, 4<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill Metcalf and Eddy, New York.
- 14- Water Environment Federation. (1994). *Pretreatment of industrial wastes*, manual of practice No. FD-3, Alexandria, Va.
- 15- Lin, S. H., and Lin C. M. (1999). "Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation." *Wat. Res.*, 33 (7), 1735-1741.
- 16-Torbeno, M., and Hello, B.B. (2001). *Environmental and health assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products*, Environmental Proj. Danish, EPA, No.615, Denmark.

- 17- Fauser, P., and Sqrnsen, P.B. (2001). *Phthalates, nonylphenols and LAS in Roskilde wastewater treatment plant*, Fate modeling based on measured concentrations in wastewater and sludge, ministry of Environmental and Energy, National Environmental Research Institute, Roskilde, Danish Environmental Protection Agency (DEPA), Net Technical Report No354.
- 18- Srinivasarao, C., Herbert, E.A., and Steren, K.D. (1994). "Effects and fate of anionic surfactants used in household cleaning products." *Journal of Environmental Engineering*, 10 (3), 1091-1097.
- ۱۹- محمدحسینی، ن.، و زینالی دانالو، م. (۱۳۸۰). *شوینده‌ها و محیط زیست، پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی ایران، تهران.*
- ۲۰- صادقی، م.، مصدقی نیا، ع.، بادکوبی، ا.، و نبی‌زاده، ر. (۱۳۸۵). "افزایش تجزیه پذیری بیولوژیکی محلولهای مائی متیل ترشیری بوتیل‌اتر (MTBE) به وسیله اکسیداسیون پیشرفته." *فصلنامه علمی- پژوهشی آب و فاضلاب*، ۵۸، ۵۴-۶۱.
- 21-Papadopoulous, A., and Savvides, C. (1997). "An assessment of the quality and treatment of detergent wastewater." *Wat. Sci. Tech.*, 36 (2-3), 377-381.
- ۲۲- دهقانی، م. ه. (۱۳۸۰). *راهنمای بهداشت محیط بیمارستان، چاپ اول، انتشارات نخل، تهران.*
- 23-Schroder, F.R., and Schmitt, M.U. (2001). "The effects of wastewater treatment on elimination of anionic surfactants." *Surfactants, Waste Manage*, 12 (19), 125-131.
- ۲۴- محوی، ا. ح.، هنری، ح. ر.، و موسوی، س. ع. (۱۳۸۴). "مخاطرات زیست محیطی ناشی از صنایع شوینده و پاک کننده در ایران." *فصلنامه پژوهشی دانشکده بهداشت یزد (طلوع بهداشت)*، ۴ (۱)، ۵۰-۵۷.
- 25-Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F., and Alvarez, P.M. (2000). "Continuous flow integrated chemical (ozone) – activated sludge system treating combined agroindustrial- domestic wastewater." *J. Environmental Progress*, 19, 28-35.
- 26-Adams, C.D., Spitzer, S., and Cowan, R.M. (1996). "Biodegradation of nonionic surfactants and effects of oxidative pretreatment." *J. Environ. Eng*, 122, 477- 483.
- 27- Sanz, J., Lombranda, J. I. L., and deluis, A. (2003). "Ultraviolet-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of surfactants." *Environ. Chem. Lett. Springer – Verlag*, 1, 32-37.
- 28-WEF, APHA, AWWA. (1998). *Standard methods for examination of water and wastewater*, 20 Ed., Washington D.C.
- ۲۹- رضایی، ع.، قانعیان، م. ت.، هاشمیان، س. ج.، موسوی، غ.، و غنی زاده، ق. (۱۳۸۷). "بررسی اثر مداخله‌ای پرسولفات پتاسیم و پر اکسید هیدروژن در میزان اکسیداسیون مورد نیاز شیمیایی." *فصلنامه علمی- پژوهشی آب و فاضلاب*، ۶۶، ۷۷-۸۱.
- ۳۰- علی‌آبادی، م.، فاضل، ش.، وهاب‌زاده، ف. (۱۳۸۵). "کاربرد عملیات اسید کراکینگ با فرایند فنتون." *فصلنامه علمی- پژوهشی آب و فاضلاب*، ۵۷، ۳۰-۳۶.
- 31-Deng, Y., and Englehardt, J. D. (2006). "Treatment of landfill leachate by the fenton processes." *Water Res.*, 40 (20) 3683-3694.
- 32-Lopez, A., Pagaño, M., Volpe, A., and Di Pinto, A.C. (2004). "Fentons pre-treatment of mature landfill leachate." *Chemosphere*, 54 (7) 1005-1010.
- 33-Sheng, H. L., and Cho., C. L. (1997). "Fenton process for treatment of desizing wastewater." *Wat. Res.*, 31 (8), 2050-2056.
- 34- Kim, Y. O., Nam, H. U. K., and Park, Y. R. (2004). "Fenton oxidation process control suing oxidation-reduction potential measurement forpigment wastewater treatment." *Korean J. Chem. Eng.*, 21 (4), 801-805.