



بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون فنتون در حذف فنل از فاضلاب سنتتیک

نویسندگان: سمیه گل باز^۱ احمد جنیدی جعفری^۲ روشنگ رضائی کلانتری^۳

۱. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی البرز

۲. نویسنده مسئول: دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران

تلفن تماس: ۰۹۳۶۷۲۵۴۵۳۵ Email: Ahmad_jonidi@yahoo.com

۳. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران

چکیده

مقدمه: فنل یکی از هیدروکربن های آروماتیک است که در پساب صنایعی مانند ساخت مواد شیمیایی، پالایشگاه نفت و پتروشیمی وجود دارد. سمیت بالا و اثرات سوء آن بر سلامتی موجودات زنده، دلیلی بر ضرورت کنترل غلظت این آلاینده در طبیعت است. هدف اصلی این مطالعه، بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون فنتون در حذف فنل از فاضلاب سنتتیک است.

روش بررسی: این تحقیق یک مطالعه تجربی می باشد. در مقیاس آزمایشگاهی و در سیستم بسته، اثر pH، مقادیر بهینه Fe^{2+} و H_2O_2 ، زمان تماس و غلظت های مختلف فنل بر راندمان حذف آن بررسی شد. فنل در نمونه های آزمایش توسط دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارکرد بالا، مجهز به آشکارساز UV-Visible سنجش شد.

یافته ها: نتایج نشان دادند، فنل با غلظت اولیه $1/6 \text{ mM/L}$ در شرایط بهینه $pH=3$ ، $Fe^{2+}=0/09 \text{ mM/L}$ ، $H_2O_2=5/9 \text{ mM/L}$ ($Fe^{2+}/H_2O_2=0/015$) بعد از مدت زمان ۱۵ دقیقه، حدود ۹۷٪ حذف شد. افزایش غلظت اولیه فنل از $1/6$ به $3/7 \text{ mM/L}$ ، موجب کاهش راندمان حذف از ۹۷ به ۷۵٪ شد. نسبت بهینه $Fe^{2+}/H_2O_2/phenol=0/01$ بود.

نتیجه گیری: در نتیجه، این روش می تواند به عنوان گزینه ای مناسب در حذف فنل جهت دستیابی به استانداردهای زیست محیطی مد نظر قرار گیرد.

واژه های کلیدی: اکسیداسیون پیشرفته، فنتون، فنل، فاضلاب صنعتی

این مقاله برگرفته از پایان نامه دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی تهران است.

طلوع بهداشت

دو ماهنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال سیزدهم

شماره: دوم

خرداد و تیر ۱۳۹۳

شماره مسلسل: ۴۴

تاریخ وصول: ۱۳۹۱/۹/۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۲/۱۲

امروزه آلودگی محیط زیست از مسائل مهمی است که جوامع بشری با آن روبرو هستند. رشد روز افزون فعالیتهای صنعتی از یک سو و عدم رعایت الزامات زیست محیطی از سوی دیگر سبب شده است تا طی چند دهه اخیر، مقادیر زیادی از آلاینده ها وارد محیط شوند. در گذشته، انجام عملیات مقدماتی (مانند رقیق سازی) بر روی پساب جهت رفع مشکلات موجود کافی به نظر می رسید، اما پیشرفت سریع صنایع و تنظیم قوانینی سخت از سوی مجامع داخلی و بین المللی، صاحبان صنایع را مجبور به حل مشکلات فاضلاب خود نموده است.

یکی از مهمترین آلاینده های سمی موجود در فاضلاب صنعتی، فنل است که در پساب صنایع ساخت رزین، پلاستیک، چسب، لاستیک، آهن، فولاد، آلومینیوم، کاغذ، سموم حشره کش، معادن زغال سنگ، ساخت مواد شیمیایی، پالایشگاه نفت، پتروشیمی، سرامیک، صنایع رنگ، گندزدایی اتاق عمل وجود دارد (۱-۵). با توجه به حلالیت فنل و پایداری آن در محیط زیست، این ترکیب می تواند مدت زمان طولانی در محیط باقی بماند و در طبیعت بسیار سمی است و اثرات سوء آن بر سلامتی انسان از تحریک مخاط و سوزش و سوختگی های پوستی تا مسمومیت های سیستماتیک همراه با کاهش فشار خون، افزایش ضربان قلب و کما متغیر است (۶). بنابراین، استانداردهایی جهت تخلیه پساب های این صنایع به محیط وضع شده است. غلظت مجاز فنل در آب های آشامیدنی بر طبق استانداردهای USEPA برابر با (mg/L)



۰/۰۰۵ و در ایران غلظت مجاز فنل جهت تخلیه به آب های سطحی برابر با (mg/L) ۱ می باشد (۱،۶). با توجه به اثرات نامطلوب این آلاینده، روش های مختلفی جهت حذف آن از فاضلاب بکار می رود که عبارتند از: استفاده از هیدروژن پراکساید، پرمنگنات، ازن زنی، کلر، دی اکسید کلر، UV، ازن زنی در حضور UV، فتوکاتالیست ها، روش الکتروشیمیایی، استخراج با حلال، جذب سطحی با کربن فعال، استفاده از فرایندهای غشایی (۷، ۵-۲). کاربرد برخی از فرایندهای حذف این آلاینده از فاضلاب های صنعتی به دلیل هزینه بالای تصفیه، نیاز به تصفیه اضافی، تشکیل فراورده های جانبی خطرناک و کارایی پایین، دفع لجن و عدم کارایی در غلظت های مختلفی از آلاینده، با محدودیت هایی مواجه می باشند (۷، ۴، ۵، ۲). برای مثال، چون فنل یک ماده سمی است، تصفیه بیولوژیکی آن در غلظت های بالا مشکل می باشد (۱). در سالهای اخیر، فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی پیشرفته مانند اکسیداسیون فتوکاتالیست، ازن زنی، التراسوند، اکسیداسیون فنتون و فتو فنتون جهت تصفیه فاضلاب های حاوی مواد غیر قابل تجزیه بیولوژیک یا مواد سمی و همچنین در فاضلاب هایی با غلظت های بسیار بالای آلاینده پیشنهاد شده اند (۹، ۸). در این میان عامل فنتون به دلیل مزیت هایی از جمله قدرت بالای اکسیداسیون، اکسیداسیون سریع، ارزان بودن نسبی، کاهش مصرف انرژی به دلیل خاصیت کاتالیزوری آهن و آسان بودن بهره برداری و نگهداری، یکی از موثرترین فرآیندها برای حذف آلاینده های آلی از محلول های آبی به شمار



نیم لیتری پوشانده شده توسط فویل آلومینیوم استفاده گردید. به علت اهمیت تاثیر pH تنها بر حذف فنل، pH محلول حاوی ۱/۶ میلی مول بر لیتر فنل، توسط سود و اسیدسولفوریک ۱ نرمال در محدوده بین ۳ تا ۱۱ تنظیم شد و پس از طی ۶۰ دقیقه، نمونه گیری جهت سنجش فنل باقیمانده انجام شد. آزمایشات فنتون با توجه به یافته ها در pH = ۳ انجام شد و با استفاده از روش یک پارامتر در زمان (one factor at a time)، تاثیر Fe^{2+} (۰/۱۸ تا ۰/۴۵ میلی مول)، H_2O_2 (۱/۵ تا ۱۹/۴ میلی مول)، زمان تماس (۵ تا ۹۰ دقیقه)، تاثیر غلظت اولیه فنل (۰/۵ تا ۳/۷ میلی مول) بر راندمان حذف فنل بررسی شد. بدین صورت که مقادیر مورد نظر سولفات آهن (II) هفت آب و پراکسید هیدروژن (ذکر شده در بالا)، به محلول اضافه شد و راکتور بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد. پس از گذشت زمان مورد نظر، آنالیز باقیمانده فنل در نمونه های آزمایش توسط دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارکرد بالا (دستگاه HPLC)، ساخت انگلستان (شرکت CECIL)، مدل ۴۱۰۰، مجهز به آشکارساز UV-Visible در طول موج ۲۷۰ نانومتر انجام گردید. شرایط جداسازی فنل در دستگاه HPLC با پمپ مدل CE4100 از منبع علمی استخراج شد (۲۱). آنالیز و جداسازی روی ستون C18 با قطر داخلی (mm) $4/2 \times 250$ و قطر ذرات پرکننده ۵ میکرون انجام شد. فاز حامل مورد استفاده حاوی متانول و بافر استات آمونیوم با pH=۴ (۳۰:۷۰، v/v) می باشد. نمونه ها قبل از تزریق به دستگاه توسط فیلتر سر سرنگی ۰/۴۵ با جنس استات سلولز صاف گردید، تا ذرات موجود در آن به صورت کامل حذف شوند. مقادیر قرائت شده،

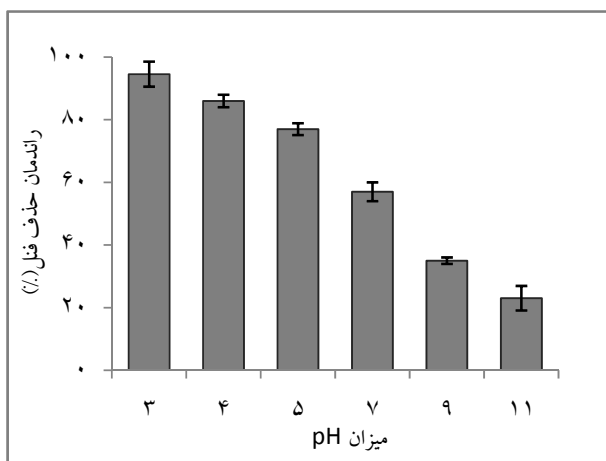
می رود (۱۰). عامل فنتون ترکیبی از نمک های آهن دو ظرفیتی و پراکسید هیدروژن است که در pH اسیدی بکار گرفته می شود. اساس فرآیند فنتون تجزیه H_2O_2 در محیط اسیدی توسط یون آهن دو ظرفیتی (به عنوان کاتالیست) و تولید رادیکال های هیدروکسیل است (۱۱). تحقیقات مختلفی در زمینه بررسی کارایی فرآیند فنتون در تصفیه پسابهای حاوی ترکیبات آلی و سمی انجام گرفته است که می توان به بررسی کارایی فنتون در تخریب فنل از فاضلاب های شور (۱۲)، راندمان معدنی شدن و حذف فنل در فرآیند فنتون (۱۳)، تجزیه فنل توسط واکنش ناهمگن فنتون (۱۴) و تخریب ترکیبات هم خانواده آن مانند ۴-نیتروفنل (۱۵)، ۲، ۴، ۶ تری کلروفنل (۱۶)، ۴-کلروفنل و ۲-دی کلروفنل (۱۷) اشاره کرد. همچنین فرآیند اکسیداسیون فنتون در حذف برخی عناصر سمی (۱۹، ۱۸، ۱۰) و در برخی موارد به عنوان پیش تصفیه قبل از فرآیند بیولوژیک (۲۰) موثر می باشد. هدف از این مطالعه تعیین شرایط بهینه فرآیند فنتون در حذف فنل با مطالعه تاثیر پارامترهای مختلف از جمله اثر pH، مقادیر بهینه Fe^{2+} و H_2O_2 ، زمان تماس و غلظت های مختلف فنل بود.

روش بررسی

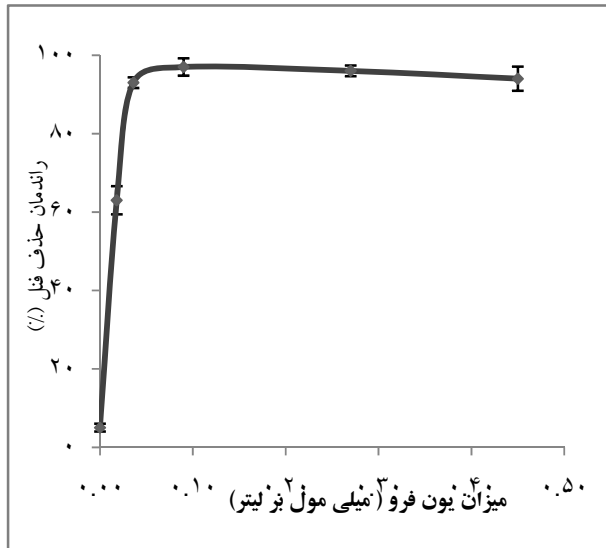
این تحقیق یک مطالعه تجربی می باشد که به منظور حذف فنل با استفاده از فرآیند فنتون طراحی و در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت سیستم بسته انجام شد. در طی انجام فرآیند اکسیداسیون فنتون اثر pH، مقادیر بهینه Fe^{2+} و H_2O_2 ، زمان تماس، تاثیر غلظت اولیه فنل بر راندمان حذف این آلاینده از فاضلاب سنتتیک مورد مطالعه قرار گرفت. جهت انجام آزمایشات از بشرهای یک و



بر لیتر، در شرایط غلظت ثابت ۵/۹ میلی مول پراکسید هیدروژن و $\text{pH} = 3$ ، موجب افزایش کارایی حذف فنل می گردد.



شکل ۲: راندمان حذف فنل بر حسب pH در فرایند اکسیداسیون فنتون (غلظت اولیه فنل برابر با $1/6 \text{ mM/L}$ ، $\text{H}_2\text{O}_2 = 5/9 \text{ mM/L}$ ، $\text{Fe}^{2+} = 0/27 \text{ mM/L}$ و زمان واکنش ۶۰ دقیقه)

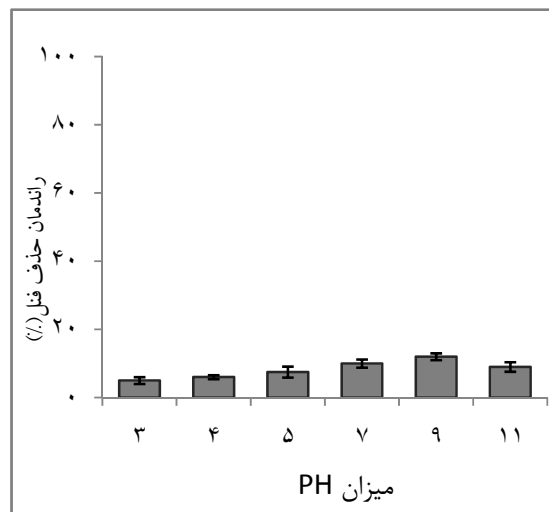


شکل ۳: راندمان حذف فنل در مقادیر مختلف یون آهن (II) بر حسب میلی مول بر لیتر (در شرایط $\text{pH} = 3$ ، $\text{H}_2\text{O}_2 = 5/9 \text{ mM/L}$ ، غلظت اولیه فنل برابر با $1/6 \text{ mM/L}$ و زمان برابر با ۶۰ دقیقه)

در منحنی کالیبراسیون فنل قرار داده شد و غلظت فنل هر نمونه محاسبه گردید. لازم به ذکر است که جهت کاهش خطا و بالا رفتن دقت، آزمایشات ۲ بار تکرار شد.

یافته ها

آزمایشات تاثیر pH به تنهایی بر حذف فنل نشان داد که بیشترین حذف فنل به ترتیب در $\text{pH} = 9$ معادل ۱۲٪ و کمترین حذف در $\text{pH} = 3$ معادل ۵٪ در مدت زمان ۶۰ دقیقه بوده است (شکل ۱).



شکل ۱: تاثیر pH به تنهایی بر راندمان حذف فنل (غلظت اولیه

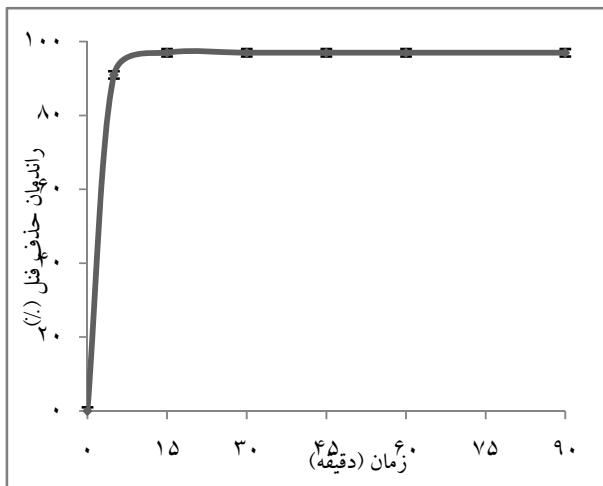
فنل برابر با $1/6 \text{ mM/L}$ و زمان برابر با ۶۰ دقیقه)

نتایج آزمایشات اولیه برای تعیین مناسب جهت فرایند اکسیداسیون فنتون در شکل (۲) نشان داد که بالاترین راندمان حذف فنل در $\text{pH} = 3$ معادل ۹۷٪ بود و در pHهای بالاتر (بخصوص بالاتر از ۱۱)، راندمان حذف فنل بسیار کم شد.

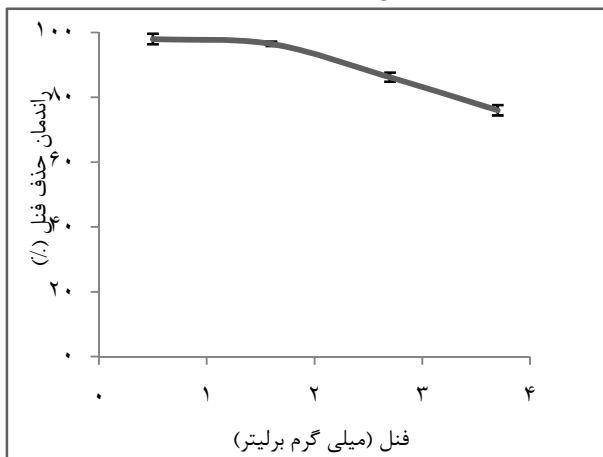
اثرات H_2O_2 و Fe^{2+} بر راندمان حذف فنل توسط فرایند فنتون در شکل های ۳ و ۴ نشان داده شده است. همانطور که شکل (۳) نشان می دهد، افزایش غلظت یون فرو از ۰/۱۸ به ۰/۰۹ میلی مول



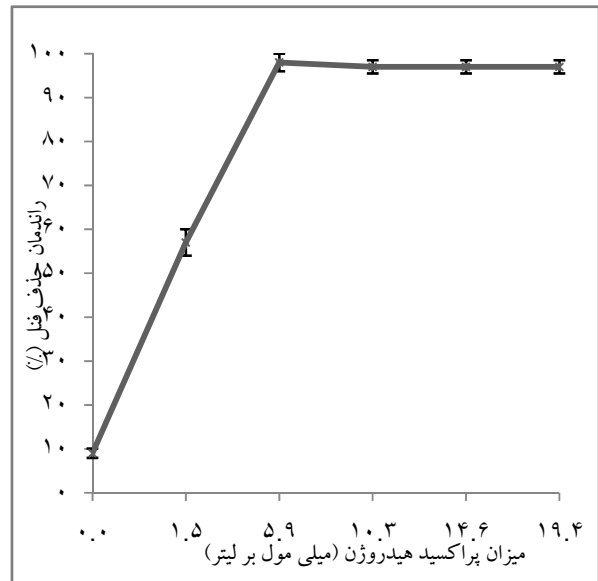
میلی مول بهترین راندمان حذف معادل ۹۷٪ مشاهده شد. همچنین در شکل ۷، کروماتوگراف نمونه های فاضلاب حاوی mM/L ۱/۶ فنل (قسمت الف) و غلظت فنل بعد از حذف توسط شرایط بهینه انجام فنتون (قسمت ب) توسط دستگاه HPLC نشان داد شده است.



شکل ۵: راندمان حذف فنل بر حسب زمان واکنش در فرایند فنتون (در شرایط $\text{pH}=3$ ، $\text{Fe}^{2+}=0.09 \text{ mM/L}$ ، $\text{H}_2\text{O}_2=5/9 \text{ mM/L}$ ، غلظت اولیه فنل برابر با $1/6 \text{ mM/L}$)



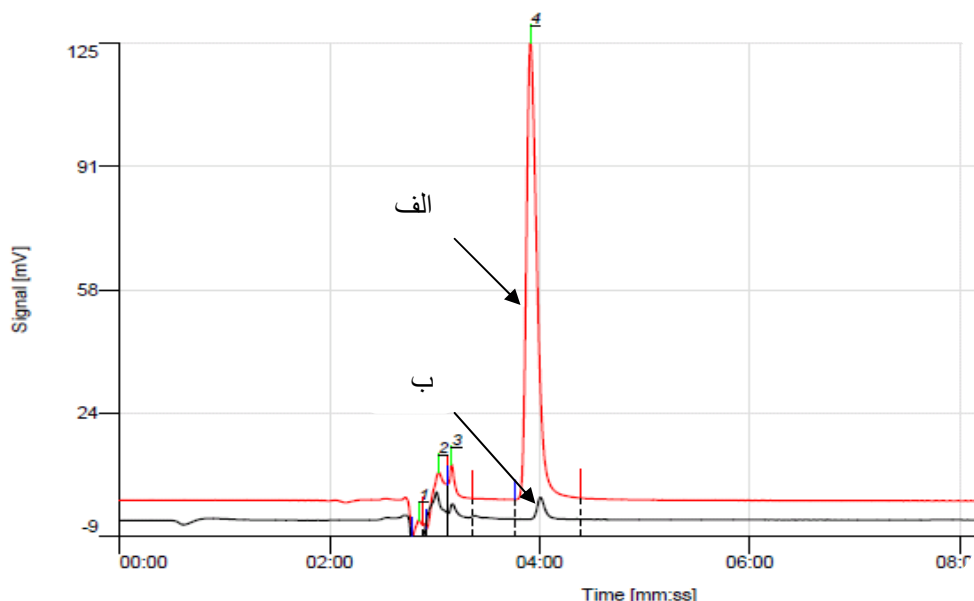
شکل ۶: راندمان حذف فنل بر حسب مقادیر مختلفی از غلظت اولیه فنل (میلی مول بر لیتر) (در شرایط $\text{pH}=3$ ، $\text{Fe}^{2+}=0.09 \text{ mM/L}$ ، $\text{H}_2\text{O}_2=5/9 \text{ mM/L}$ ، زمان واکنش برابر با ۱۵ دقیقه)



شکل ۴: راندمان حذف فنل در مقادیر مختلف پراکسید هیدروژن (میلی مول بر لیتر) (در شرایط $\text{pH}=3$ ، $\text{Fe}^{2+}=0.09 \text{ mM/L}$ ، غلظت اولیه فنل برابر با $1/6 \text{ mM/L}$ و زمان برابر با ۶۰ دقیقه)

بطوری که حذف فنل از ۶۳٪ در $\text{Fe}^{2+}=0.02 \text{ mM/L}$ به بیش از ۹۷٪ در $\text{Fe}^{2+}=0.09 \text{ mM/L}$ می رسد. اما با افزایش این نسبت، راندمان حذف فنل کمی کاهش می یابد. شکل (۴) نیز نشان می دهد، کارایی حذف فنل در اثر افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از ۱/۵ به ۵/۹ میلی مول، در شرایط غلظت ثابت 0.09 mM/L یون فرو و $\text{pH}=3$ ، افزایش می یابد. بطوریکه حذف فنل از ۵۷٪ در $\text{H}_2\text{O}_2=1/5 \text{ mM/L}$ به بیش از ۹۷٪ در $\text{H}_2\text{O}_2=5/9 \text{ mM/L}$ می رسد. همچنین راندمان حذف فنل با افزایش این میزان، کاهش قابل ملاحظه ای نمی یابد.

شکل های ۵ و ۶، تاثیر زمان و غلظت اولیه آلاینده بر راندمان حذف فنل توسط فرایند فنتون در شرایط بهینه حاصل از مراحل قبل را نشان می دهد. در زمان ۱۵ دقیقه و غلظت اولیه فنل برابر با ۱/۶



شکل ۷: کروماتوگراف نمونه های فاضلاب حاوی فنل توسط دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارکرد بالا (دستگاه HPLC الف) غلظت اولیه فنل (ب) غلظت فنل بعد از حذف توسط شرایط بهینه انجام فنتون

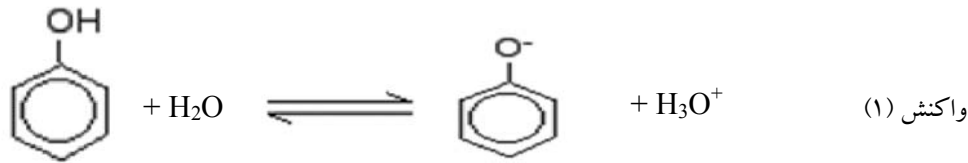
بحث و نتیجه گیری

مولکولهای آب باند شود و پایدار گردد و سبب کاهش فراریت فنل در این pHها شود. بنابراین بیشترین حذف فنل در محدوده مولکولی (pH = ۹) صورت می گیرد و به همین دلیل بیشترین اثرات سمی این ترکیب از طریق تماس پوستی یا خوراکی ایجاد می شود (۲۴).

آزمایشات تاثیر pH بر راندمان حذف فنل توسط فرایند فنتون نیز نشان داد که بهترین راندمان حذف فنل در pH = ۳ حدود ۹۷٪ و در pH های بالاتر از ۷، کمتر از ۵۷٪ بود (شکل ۲). فرایند اکسیداسیون فنتون در pH = ۳ به دلیل حلالیت کامل یون Fe^{2+} و پایداری زیاد H_2O_2 و Fe^{2+} در این pH، به خوبی انجام می شود (۱۱).

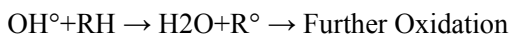
عملکرد و راندمان فرایند فنتون به عوامل زیادی همچون pH، غلظت آهن، نوع آهن (نمک های فرو یا فریک، پودر آهن)، غلظت پراکسید هیدروژن، و زمان واکنش بستگی دارد (۲۲). بنابراین در این مطالعه سعی شد تا شرایط بهینه این فرایند از طریق انجام آزمایشات بدست آید.

آزمایشات تاثیر pH به تنهایی بر حذف فنل نشان داد که بیشترین حذف فنل به ترتیب در pH = ۹ معادل ۱۲٪ و کمترین حذف در pH = ۳ معادل ۵٪ بوده است (شکل ۸-۴). با توجه به اینکه ثابت اسیدیته فنل (pKa) برابر با ۹/۹ می باشد (۲۳)، بنابراین در محیط هایی با pH < ۹، فنل با از دست دادن یون هیدروژن از عامل OH، تبدیل به یون فنوکسید می شود (واکنش ۱) که می تواند با



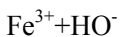
Phenoxide ion

رادیکال های هیدروکسیل (OH°) به ترکیبات آلی (RH) حمله می کنند و آنها را با گرفتن پروتون اکسید و تبدیل به رادیکالهای آلی می کنند که شدیداً فعال بوده و منجر به اکسیداسیون بیشتر آنها می شود (واکنش های ۲ و ۳) (۱۱). مطالعات انجام شده توسط چامارو بر اکسیداسیون فنتون ۴- کلروفنل و ۲-دی کلروفنل نیز نشان داد که سینتیک واکنش با افزایش غلظت Fe^{2+} سریعتر می شود (۱۷).



واکنش (۳)

اما با افزایش غلظت یون فرو از مقداری (۰/۰۹)، راندمان حذف به دلیل ایجاد واکنش های رقابتی و نامطلوب یون فرو با رادیکال های هیدروکسیل در محیط (واکنش ۴) کاهش می یابد (۲۵).



همچنین، نیز و همکارانش در مطالعات خود نشان داد که غلظت آهن بایستی در سطح کاتالیزوری ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 \ll 1$) حفظ

در حالیکه راندمان فرایند در pH های بیشتر از ۳ به علت کاهش حلالیت Fe^{2+} و ناپایداری یون های آهن (۲۵) و در pH کمتر از ۳ نیز به دلیل واکنش آرام یون Fe^{2+} تشکیل شده با H_2O_2 و بیشتر بودن اثر تهاجمی H^+ بر OH° نسبت به OH° (۲۶، ۲۷) کاهش می یابد که در هر دو حالت، کاهش تولید رادیکال های هیدروکسیل، بازدهی فرآیند را کاهش می دهد. نتایج مطالعاتی که محققان بر راندمان حذف ترکیبات هم خانواده فنل (۴- نیتروفنل (۱۵)، ۲، ۴، ۶ تری کلروفنل (۱۶)، ۴- کلروفنل و ۲-دی کلروفنل (۱۷))، تجزیه پذیری شیرابه زباله (۱۰) و همچنین فاضلاب های صنعتی خطر زا (۱۹) با استفاده از عامل فنتون انجام دادند، نیز pH در محدوده ۳ تا ۴ را به عنوان pH بهینه انتخاب نمودند. بنابراین کلیه آزمایشات این تحقیق بر اساس نتایج بدست آمده، در pH=۳ انجام گرفت.

بررسی تاثیر یون Fe^{2+} با در نظر گرفتن غلظت ثابت H_2O_2 بر راندمان حذف فنل (شکل ۳) نشان داد، بهترین راندمان حذف فنل در $\text{Fe}^{2+} = 0.09 \text{ mM/L}$ معادل ۹۷٪ بود. حضور آهن دو ظرفیتی در کنار آب اکسیژنه به علت تولید رادیکال هیدروکسیل منجر به کاهش سریع و ناگهانی غلظت ماده فنل می شود. بدین صورت که



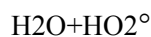
پراکسید هیدروژن از ۱/۵ به ۵/۹ mM/L، بعد از مدت یک ساعت در شرایط غلظت ثابت ۰/۰۹ mM/L یون فرو و pH=۳، افزایش می یابد. بطوریکه حذف فنل از ۵۷٪ در H₂O₂=۱/۵ mM/L به بیش از ۹۷٪ در H₂O₂=۵/۹ mM/L می رسد. همچنین راندمان حذف فنل با افزایش این میزان، با وجود تولید رادیکال های هیدروپراکسیل در غلظت های بالای H₂O₂، کاهش قابل ملاحظه ای نمی یابد. هونگ و همکاران نیز در مطالعه خود نشان دادند که ۴- نیترو فنل در شرایط یون فرو برابر با ۰/۰۹ mM/L و پراکسید هیدروژن معادل ۵ mM/L، بعد از ۲ ساعت حدود ۹۹٪ حذف می شود (۱۵).

بنابراین با توجه به مقادیر بهینه H₂O₂، Fe²⁺، نسبت مولی Fe²⁺/H₂O₂=۰/۰۱۵ به عنوان نسبت بهینه در این مطالعه انتخاب شد. نتایج تحقیقاتی که بر کارایی فنتون بر حذف حشره کش ها، مواد صنعتی خطرزا و تصفیه فاضلاب انجام شد؛ نیز نسبت مولی Fe²⁺/H₂O₂ در محدوده ۰/۱۲ - ۰/۴۶ (۲۰)، ۰/۰۷۷ (۳۱)، ۰/۱ (۱۸) و ۰/۴۰ تا ۰/۱ (۳۰) بود، که تفاوت در نسبت ها به علت غلظت های مختلف و نوع آلاینده ها می باشد. در هر حال بهترین راندمان حذف در نسبت مولی Fe²⁺/H₂O₂ کوچکتر از یک بود.

شکل های ۵ و ۶، تاثیر زمان و غلظت اولیه آلاینده بر راندمان حذف فنل توسط فرایند فنتون در شرایط بهینه حاصل از مراحل قبل را نشان می دهد. نتایج حاصل از این مطالعه (شکل ۵) نشان داد که حذف سریع ماده فنل در ۱۵ دقیقه اول معادل ۹۷٪ بود و بعد از آن تا زمان ۹۰ دقیقه شیب نمودار تقریباً ثابت است. علت آن می تواند تشکیل ترکیبات واسطه متعاقب زمان های طولانی

شود تا از مهار رادیکال های هیدروکسیل (واکنش ۲) و تشکیل هر گونه کواگولاسیون به هنگام Fe²⁺/H₂O₂>>>۲ جلوگیری شود (۱۱، ۲۸). به طوریکه لوپز و کارمن نیز به ترتیب از غلظت های ۰/۵ و ۰/۲۷ میلی مول یون آهن (II) جهت کسب اطمینان از حذف ۴- کلرو ۳- متیل فنل (۲۸) و حذف رنگ (۲۵) توسط فرایند فنتون استفاده کردند. از طرفی، محققان دیگر از نسبت های مولی Fe²⁺/H₂O₂ برابر با ۰/۰۳۳ (۲۹)، ۰/۰۱۸ (۱۵) را جهت حذف مواد آلی توسط فرایند فنتون انتخاب نمودند. که در این مطالعه نیز نسبت مولی Fe²⁺/H₂O₂=۰/۰۱۵ به عنوان نسبت بهینه انتخاب شد. بنابراین با توجه به مطالب ذکر شده، در این مطالعه از مقدار پایین یون فرو (۰/۰۹ میلی مول بر لیتر) به منظور کاهش هزینه استفاده از مواد شیمیایی و نیز کاهش مقدار لجن تولیدی استفاده شد.

تعیین مقدار دقیق پراکسید هیدروژن در فرایند فنتون از اهمیت زیادی برخوردار است؛ زیرا پراکسید هیدروژن در غلظت های بالا، به عنوان رابینده رادیکال های هیدروکسیل (واکنش شماره ۵) عمل می کند و بازدهی فرایند را کمی کاهش خواهد داد (۳۰)، (۱۱).



از طرفی در صورتی که پس از فرایند فنتون از فرایند بیولوژیکی استفاده شود؛ باقیمانده آن به عنوان مهار کننده رشد میکروارگانیسم ها عمل خواهد نمود (۳۰). به همین منظور، همانطور که در شکل (۴) نیز مشاهده می شود، کارایی حذف فنل در اثر افزایش غلظت



۵ کاتالیست آهن می توان حدود ۱/۶ میلی مول فنل (۱۵۰ mg/L) را اکسید نمود. به نظر می رسد با افزایش غلظت فنل، مصرف عامل فنتون افزایش می یابد و در نتیجه با تولید کمتر رادیکال های هیدروکسیل منجر به کاهش راندمان حذف فنل می شود که نشانگر اهمیت میزان فنل، H_2O_2 و Fe^{2+} و تاثیر مستقیم غلظت اولیه فنل بر انتخاب دز مناسب H_2O_2 و یون فرو می باشد. به طور کلی نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که فنل با غلظت اولیه ۱/۶ mM/L در شرایط بهینه pH=۳، mM/L، $Fe^{2+}=۰/۰۹$ ، $H_2O_2=۵/۹$ mM/L، $(Fe^{2+}/H_2O_2=۰/۰۱۵)$ بعد از مدت زمان ۱۵ دقیقه، حدود ۹۷٪ حذف خواهد شد؛ که با توجه به این نتایج و نتایج مطالعات مشابه انجام شده توسط دیگران می توان اظهار نمود که روش اکسیداسیون فنتون روش مناسبی جهت حذف فنل می باشد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه با کد ۸۶۹-P و با عنوان "بررسی فرایند تلفیقی فنتون و ترسیب در حذف همزمان سیانید، فنل و کروم از فاضلاب سنتتیک" مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط در دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران است. نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند که از حمایت های مالی و معنوی این دانشگاه جهت انجام این پژوهش تشکر و قدردانی نمایند.

واکنش باشد که خود به عنوان رقیب ترکیبات اولیه با رادیکال های هیدروکسیل واکنش داده و به عنوان ربا بنده OH عمل می کنند. نیز نیز در تحقیق خود نشان داد که فنل در شرایط نسبت مولی $Fe^{2+}/H_2O_2=۰/۰۲۵$ و در ۱۵ دقیقه توسط فرایند فنتون حذف می گردد (۱۱). کارمن و همکارانش نیز به منظور بررسی تاثیر عامل فنتون در حذف ماده رنگزا با غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، زمان واکنش ۱۵ دقیقه را انتخاب نمودند (۲۵).

مطالعه دکویتروانگ بر حذف فنل با استفاده از فنتون نشان داد که فنل در شرایط $Fe^{2+}=۳۰۰$ mg/L و pH=۳ در مدت زمان ۵ دقیقه حذف خواهد شد. البته به ازای هر میلی گرم فنل، ۳ تا ۴ میلی گرم پراکسید هیدروژن مصرف می شود. تحقیق دیگری نشان داد که اکسیداسیون فنل در غلظت های کمتر از ۲۵۰ mg/L به ۳۰ الی ۶۰ دقیقه زمان نیاز دارد (۳۰). بنابراین در تحقیقات مدت زمان های مختلفی را با توجه به میزان یون فرو مصرفی، غلظت و نوع آلاینده، به عنوان زمان بهینه انتخاب نموده اند.

از طرفی در شکل (۶) مشاهده می شود با افزایش غلظت فنل از ۱/۶ به ۳/۷ میلی مول بر لیتر، درصد راندمان حذف فنل در مقادیر انتخابی یون آهن (II) و H_2O_2 از ۹۷ به ۷۵٪ کاهش می یابد. نسبت بهینه $Fe^{2+}/H_2O_2/phenol=۰/۰۱$ بدست آمد. گزارشی از کاربرد پراکسید هیدروژن در تصفیه فاضلاب نشان داد که با استفاده از ۲۵۰۰ mg/L پراکسید هیدروژن و ۱۲۵ mg/L کاتالیست آهن می توان حدود ۱۰۰۰ mg/L فنل را اکسید نمود (۳۱). در این مطالعه نیز با استفاده از ۲۰۰ mg/L پراکسید هیدروژن و



References

- 1-Jiang H, Fang Y, Fu Y, et al. Studies on the extraction of phenol in wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 2003;101(2):179-90.
- 2-Ma H, Zhang X, Ma Q, et al. Electrochemical catalytic treatment of phenol wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 2009;165(1-3):475-80.
- 3-Kujawski W, Warszawski A, Ratajczak W, et al. Application of pervaporation and adsorption to the phenol removal from wastewater. *Separation and Purification Technology* 2004;40(2):123-32.
- 4-Bódalo A, Gómez E, Hidalgo A, et al. Nanofiltration membranes to reduce phenol concentration in wastewater. *Desalination* 2009;245(1-3):680-6.
- 5- Bi X, Wang P, Jiang H, et al. Treatment of phenol wastewater by microwave-induced $\text{ClO}_2\text{-CuOx/Al}_2\text{O}_3$ catalytic oxidation process. *Journal of Environmental Sciences* 2007;19(12):1510-5.
- 6-Samarghandi M. The removal efficiencies of phenol, Pb, Cd and Cr by means of four treatment methods including chemical, photochemical, electrochemical and combined method [PhD thesis]. Tehran University of Medical Sciences. 2008.
- 7-Palma M, Paiva J, Zilli M, et al. Batch phenol removal from methyl isobutyl ketone by liquid-liquid extraction with chemical reaction. *Chemical Engineering & Processing* 2007;46(8):764-8.
- 8-Meriç S, Kaptan D, Ölmez T. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere* 2004;54(3):435-41.
- 9-Sun J, Sun S, Sun R, et al. Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics sonochemistry* 2007;14(6):761-6.
- 10-Farrokhi M, Kouti M, Mousavi G, et al. The study on Biodegradability Enhancement of landfill leachate by Fenton oxidation. *Journal of Health and Environment* 2009;2(2):114-23. [Persian]
- 11- Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* 2003;98(1-3):33-50.
- 12-Maciél R, Sant'Anna G, Dezotti M.. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere* 2004;57(7):711-9.
- 13-Kavitha V, Palanivelu K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere* 2004;55(9):1235-43.
- 14-Liao Q, Sun J, Gao L. Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe_2O_3 catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2009.
- 15-Ma Y, Huang S, Lin J. Degradation of 4-nitrophenol using the Fenton process. *Water Science and Technology* 2000;42(3-4):155-60.



- 16-Mesdaghinia A, Farokhi M, Nasseris, et al. Biodegradability enhancement of 2,4,6 trichlorophenol (TCP) by fenton's oxidation process. *Hakim Research Journal* 2004;7(2):42-33. [Persian]
- 17-Chamarro E, Marco A, Esplugas S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research* 2001;35(4):1047-51.
- 18-Lipczynska-Kochany E, Kochany J. Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH. *Chemosphere* 2008;73(5):745-50.
- 19-Sayegan J, Nodel T, Natrishams N. Using Fenton in treatment of hazardous industrial wastewater. *Proceedings of the 4th National Congress on Industries research and development centers:2003*. Tehran. [Persian]
- 20-Chen S, Sun D, Chung J. Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment. *Journal of Hazardous Materials* 2007;144(1-2):577-84.
- 21-Szepesy L, Podmaniczky L, Szabenyi I. Group-type separation and determination of phenolic compounds in coal-derived products by HPLC. *Chromatographia* 1987;23(8):579-82.
- 22-Kusic H, Koprivanac N, Bozic A, et al. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: a kinetic study. *Journal of Hazardous Materials* 2006;136(3):632-44.
- 23-Anderson J, Hoffman S, Peters C. Factors influencing reverse osmosis rejection of organic solutes from aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry* 1972;76(26):4006-11.
- 24-Sullivan J, Krieger G. *Clinical environmental health and toxic exposures*. Williams & Wilkins; 2001.
- 25-Rodrigues C, Madeira L, Boaventura R. Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design. *Journal of Hazardous Materials* 2009;164(2-3):987-94.
- 26-Barbusi ski K, Majewski J. Discoloration of Azo Dye Acid Red 18 by Fenton Reagent in the Presence of Iron Powder. *Polish Journal of Environmental Studies* 2003;12(2):151-5.
- 27-Jozwiak W, Mitros M, Kaluzna-Czaplinska J, et al. Oxidative decomposition of Acid Brown 159 dye in aqueous solution by H₂O₂/Fe²⁺ and ozone with GC/MS analysis. *Dyes and pigments*. 2007;74(1):9-16.
- 28-Lopez A, Mascolo G, Detomaso A, et al. Temperature activated degradation (mineralization) of 4-chloro-3-methyl phenol by Fenton's reagent. *Chemosphere* 2005;59(3):397-403.
- 29-Kuši H, Lon ari Boži A, Koprivanac N. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization. *Dyes and pigments* 2007;74(2):380-7.
- 30-Gholampour A, Mesdaghinia A, Vaezi F. Enhancement of 2, 4-dichlorophenol biodegradability by advanced oxidation with Fenton reagent [Ph.D thesis]. Tehran University of Medical Sciences. 2005.
- 31-Pontius F. *Water quality and treatment*. New York: McGraw-Hill; 1990.



The Evaluation of Fenton Process Efficiency to Remove Phenol from Synthetic Wastewater

Golbaz S (M.Sc)¹, Jonidi Jafari A(Ph.D)², Rezaei Kalantary R (Ph.D)³

1.M.Sc in Environmental Health Engineering, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

2. Corresponding Author: Associate professor, Department of Environmental Health Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

3. Associate professor, Department of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Abstract

Introduction: Phenol is one of the aromatic hydrocarbons that exist in wastewater of various industries such as manufacturing chemicals, oil refinery and petrochemical industries. Because of its high toxicity and undesirable effect on organisms, its concentration control is essential in nature. The main objective of this study was to evaluate the efficiency of the Fenton oxidation process for the removal of phenol from synthetic wastewater.

Methods: This is an experimental study. At the laboratory scale and in a batch system, the effect of pH, the optimal values of Fe^{2+} and H_2O_2 , exposure time and different concentrations of phenol on the removal efficiency of phenol was studied. In the samples, Phenol was measured by high-performance liquid chromatograph equipped with UV-Visible detector.

Results: The results indicated that phenol with initial concentration of 1.6 mM/L in optimal conditions of pH = 3, Fe^{2+} = 0.09 mM/L and H_2O_2 = 5.9 mM/L ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ = 0.015) was removed about 97% after 15 minutes. Increasing initial concentrations of phenol from 1.6 to 3.7 mM / L caused a decrease in removal efficiency from 97 to 75%. The optimum ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Phenol}$ was 0.01.

Conclusion: This method can be used as a suitable alternative option for the removal of phenol to meet environmental standards.

Keywords: Advance oxidation, Fenton, Phenol, Industrial wastewater.