

ارزیابی کارایی فرایند فنتون در حذف کروم، COD و کدورت از فاضلاب صنایع آبکاری

محمد دانش پژوه^۱

سمیه موسوی^۲

حسین جعفری منصوریان^۳

محمد ملکوتیان^۱

پذیرش ۹۰/۱۰/۱

دریافت ۹۰/۱/۳۰

چکیده

استفاده وسیع از فلزات سنگین و ترکیبات آنها توسط صنایع، منجر به تخلیه مقادیر زیادی از این آلاینده‌ها به آبهای پذیرنده شده است. در صورتی که این آلاینده‌ها وارد محیط شوند باعث ایجاد مخاطرات بهداشتی می‌شوند. کروم یکی از مهم‌ترین فلزات سنگینی است که حضور آن در محیط‌های آبی نگرانی بزرگی به دلیل سمیت بالا در غلظت‌های پایین و قابلیت تجمع در بافت‌های ارگانیک‌ها ایجاد کرده است. هدف از این مطالعه ارزیابی کارایی فرایند فنتون در حذف کروم از فاضلاب صنایع آبکاری به‌عنوان آلاینده اصلی و مؤثر در حذف COD و کدورت بود. پژوهش از نوع توصیفی-مقطعی بوده که در بازه زمانی ۳ ماهه سوم سال ۸۹ انجام گردید. نمونه‌برداری از حوضچه متعادل‌سازی فاضلاب صنعت آبکاری واقع در شهرک صنعتی خضراء شهرستان کرمان انجام گرفت. جمع تعداد نمونه‌ها ۱۱۰ بود. نمونه‌ها بعد از آماده‌سازی در شرایط مختلف (تنظیم pH در مقادیر ۲، ۵، ۷، افزودن H_2O_2 با درصد وزنی ۳۰ درصد در غلظت‌های ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰، ۲۵۰۰ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و Fe^{2+} در غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۸۰۰، ۱۶۰۰ و ۳۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در مدت زمان‌های واکنش ۱۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفتند. تمام آزمایش‌ها بر اساس روش‌های مندرج در کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش آب و فاضلاب انجام گردید. نتایج نشان داد بیشترین میزان حذف کروم در pH برابر ۵، نسبت بهینه H_2O_2/Fe^{2+} برابر ۲۰۰۰/۸۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان واکنش ۱۰ دقیقه حاصل شد که برابر با ۹۹/۷ درصد بود. بالاترین بازدهی حذف COD در pH برابر ۲، نسبت بهینه H_2O_2/Fe^{2+} برابر ۲۵۰۰/۱۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان واکنش ۶۰ دقیقه به‌دست آمد که به‌میزان ۶۸ درصد حاصل شد. حداکثر حذف کدورت نیز در pH برابر ۷، نسبت بهینه H_2O_2/Fe^{2+} برابر ۱۵۰۰/۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان واکنش ۱۰ دقیقه حاصل شد که برابر با ۹۷/۶ درصد بود. نتایج به‌دست آمده با نتایج مطالعاتی همچون تجزیه میکروسبستین LR با استفاده از فرایندهای فنتون و فوتوفنتون، قابلیت تصفیه فاضلاب آموکسیلین با ترکیب فرایندهای استخراج و اکسیداسیون فنتون و اسمز معکوس، فرایند سونوالکتروفنتون به‌عنوان یک تکنولوژی جدید برای تخریب آلاینده‌های آلی در آب، اکسیداسیون RDX و HMX توسط فنتون و کاهش COD و حذف روی از فاضلاب صنعت ابریشم مصنوعی با استفاده از ترکیبی از فرایند الکتروفنتون و ترسیب شیمیایی همخوانی دارد. با توجه به نتایج حاصل شده از پژوهش، فرایند فنتون یک فرایند مؤثر در حذف آلاینده‌هایی همچون کروم، COD و کدورت از فاضلاب‌های صنایع آبکاری بوده و می‌تواند جایگزین مناسبی از نظر کارایی برای سایر روش‌های حذف این آلاینده‌ها از فاضلاب باشد.

واژه‌های کلیدی: فرایند فنتون، فلز سنگین، کروم، فاضلاب آبکاری

Performance Evaluation of Fenton Process to Remove Chromium, COD and Turbidity from Electroplating Industry Wastewater

Mohammad Malakootian¹
Somaye Moosavi²

Hossein Jafari Mansoorian²
Mohammad Daneshpazhoh⁴

(Received Apr. 18, 2011 Accepted Dec. 21, 2011)

Abstract

Extensive use of heavy metals and their compounds in industrial processes and products have lead to discharging a large amount of pollutants (e.g. Chromium) into water sources and aquatic environment. These pollutants cause a variety of human and environmental effects including health problems. There is serious concern regarding the presence of Chromium in marine environment as it causes severe toxic effects on microorganisms and ecosystem. The purpose of this study was to evaluate the efficiency of Fenton process in the removal of chromium from electroplating industry wastewater, as a major and effective pollutant for COD and turbidity

1- Prof. of Environmental Health Research Center and Dept. of Environmental Health Eng., Kerman University of Medical Sciences, Kerman (Corresponding Author) (+98 0341) 3205074 m.malakootian@yahoo.com
2- Faculty Member of Public Health, Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan
3- Grad. BS. of Environmental Health, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman
4- BS. of Applied Chemistry, School of Pharmacy, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

۱- استاد مرکز تحقیقات بهداشت محیط و گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان (نویسنده مسئول) ۳۲۰۵۰۷۴ (۰۳۴۱) m.malakootian@yahoo.com
۲- عضو هیئت علمی مرکز تحقیقات ارتقای سلامت و دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان
۳- دانش‌آموخته کارشناسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان
۴- کارشناس شیمی کاربردی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

removal. This is a descriptive study, cross-sectional in nature, and was conducted within a period of three months in 2010. Wastewater samples were taken from a balancing pond located in an electroplating industry in Khazra' industrial city of Kerman. Almost 110 samples were delivered to the laboratory for analyses. Collected samples were investigated under different conditions (pH levels of 2,5,7, adding H₂O₂ with 30% weight at concentrations of 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 mg/L as well as Fe²⁺ with concentrations of 100, 200, 400, 800, 1600 and 3200 mg/L) and various reaction times of 10, 30 and 60 minutes. All experiments were based on the Standard Methods for Examination of Water & Wastewater. The highest Chromium removal (99.7%) was obtained at pH of 5.0, optimum ratio of H₂O₂/Fe²⁺ = 800/2000 mg/L and the reaction time of 10 minutes. The maximum efficiency COD removal (68%) was obtained at pH of 2.0, optimum ratio of H₂O₂/Fe²⁺ = 1600/2500 mg/L and the reaction time of 60 minutes. The maximum efficiency for Turbidity removal (97.6%) was obtained at pH of 7.0, optimum ratio of H₂O₂/Fe²⁺ = 400/1500 mg/L and the reaction time 10 minutes. Our findings are in line with the results of previous studies such as Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes, Feasibility study of treatment of amoxicillin wastewater with a combination of extraction, Fenton oxidation and reverse osmosis, Sono-electro-Fenton process a novel hybrid technique for the destruction of organic pollutions in water, Fenton oxidation of RDX and HMX and Reduction of COD and removal of Zn²⁺ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. According to the results of this study, the Fenton process is an effective way to remove pollutants such as chromium, COD and turbidity from the wastewater of electroplating industries, and can be replaced by other methods of pollutant removal from wastewater.

Keywords: Fenton Process, Heavy Metals, Chromium, Electroplating Industry Wastewater.

۱- مقدمه

استفاده وسیع از فلزات سنگین و ترکیبات آنها توسط صنایع مدرن منجر به تخلیه مقادیر زیادی از این آلاینده‌ها به آبهای پذیرنده شده است. در صورتی که این آلاینده‌ها وارد محیط شوند خطرهای بهداشتی به دنبال خواهند داشت [۱ و ۲]. در میان فلزات سنگین، کروم یکی از مهم‌ترین فلزات سنگینی است که به طور گسترده در بسیاری از فرایندهای صنعتی از جمله صنعت آبکاری مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳-۵]. یون کروم موجود در فاضلاب صنعت آبکاری به دو شکل است: کروم سه ظرفیتی (Cr³⁺) و کروم شش ظرفیتی (Cr⁶⁺) که خود به دو شکل دی کرومات و کرومات است. فرم Cr⁶⁺ آن ۵۰۰ برابر سمی‌تر از Cr³⁺ است. حضور کروم در محیط‌های آبی نگرانی بزرگی به دلیل سمیت بالا در غلظتهای پایین و قابلیت تجمع در بافتهای ارگانسیم‌ها ایجاد کرده است [۶ و ۷]. اثرات عمده یون‌های فلزی کروم بر روی کبد، کلیه، معده و ارگان‌های تنفسی همراه با اثرات هموفیلی، درماتیت و تحریکات پوستی در اثر تماسهای حاد و مزمن است [۸ و ۹]. حد مجاز کروم در آب آشامیدنی ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر و برای تخلیه فاضلاب صنعتی به آب سطحی ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر است [۱۰-۱۲]. روشهای مختلفی برای حذف کروم از فاضلاب آبکاری وجود دارد که عبارت‌اند از: اسمز معکوس، تبادل یون، ترسیب، الکترودیالیز، جذب، استخراج حلال و ترسیب الکتروشیمیایی [۱۳ و ۱۴]. با این حال این فرایندها به طور کامل رضایت بخش نبوده و معایبی از قبیل تولید لجن و هزینه بهره‌برداری زیاد را به همراه دارند. از این رو یافتن روشهای جایگزین و مؤثر در حذف کروم از فاضلاب این

صنعت امری ضروری و اجتناب ناپذیر است [۱۰، ۱۵ و ۱۶]. یکی از مؤثرترین روشهای جایگزین، فرایند اکسیداسیون پیشرفته^۱ است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در ارتباط با تولید و استفاده از رادیکال آزاد هیدروکسیل (OH) است [۱۷ و ۱۸]. رادیکال هیدروکسیل با دارا بودن پتانسیل اکسیداسیون ۲/۸۷، به عنوان یک اکسیدکننده قوی به ۴ طریق باعث از بین رفتن آلاینده‌ها می‌شود: ۱- اضافه شدن OH به ترکیب آلاینده ۲- جذب هیدروژن ۳- جابه‌جایی الکترون ۴- واکنش میان رادیکال‌های آزاد که منجر به تشکیل ترکیباتی پایدار می‌گردد [۱۹-۲۱]. از میان فرایندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته، استفاده از فرایند فنتون^۲ (H₂O₂/Fe²⁺) به دلیل سهولت اجرا، مدت زمان واکنش کم، بهره‌گیری از فرایند انعقاد و لخته‌سازی، غیر سمی بودن ترکیبات آن، امکان به‌کارگیری آن در مقیاسهای مختلف و ملاحظات اقتصادی، موردی مناسب است [۲۲-۲۴]. عامل فنتون حدود یکصد سال قبل برای اولین بار در سال ۱۸۹۴ توسط هنری جان هورستمن فنتون^۳ اختراع شد ولی مکانیسم آن تا سال ۱۹۳۰ ناشناخته باقی ماند و تا دهه ۱۹۶۰ هیچ استفاده‌ای از این ترکیب برای اکسیداسیون آلاینده‌ها نگردید [۲۵]. بعد از این سالها از این ترکیب برای اکسیداسیون مستقیم مواد آلی مقاوم موجود در فاضلاب شهری و تبدیل مواد غیر قابل تجزیه به مواد قابل تجزیه بیولوژیکی استفاده گردید که نتایج بسیار مطلوبی حاصل شد [۲۶ و ۲۷]. فرایند فنتون که برای تصفیه فاضلاب به‌کار می‌رود شامل ۴

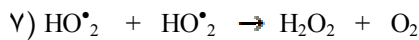
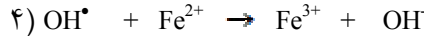
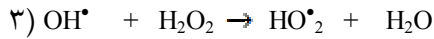
¹ Advanced Oxidation Peroxide (AOP)

² Fenton

³ Henry John Horstman Fenton

مرحله است: ۱- اکسیداسیون ۲- خنثی سازی ۳- انعقاد/لخته سازی ۴- ته نشینی [۲۸ و ۲۹].

مکانیسم تولید رادیکال هیدروکسیل در فرایند فنتون به صورت زیر است [۲۸ و ۳۰]



تحقیقات نشان می دهد که عامل فنتون در تصفیه انواع فاضلابهای صنعتی همانند فاضلاب صنعت روغن نباتی، فاضلاب صنعت داروسازی، فاضلاب کارخانه TNT و فاضلاب صنعت نساجی مؤثر بوده اما تاکنون مطالعات اندکی در مورد حذف فلزات سنگین با استفاده از فرایند فنتون انجام شده است [۱۸، ۲۲، ۲۳ و ۲۷]. با توجه به اهمیت این موضوع، در پژوهش حاضر کارایی فرایند فنتون به عنوان یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در حذف فلز سنگین کروم، COD و کدورت از فاضلاب صنعت آبکاری مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

۲- مواد و روشها

پژوهش از نوع توصیفی-مقطعی بود که در بازه زمانی ۳ ماهه سوم سال ۸۹ انجام گردید. روش تحقیق نیز مبتنی بر انجام بررسی هایی در مقیاس آزمایشگاهی بود.

آزمایشها به صورت ناپیوسته و درون بشرهای ۱۰۰۰ میلی لیتری انجام گرفت. نمونه های فاضلاب از حوضچه متعادل سازی فاضلاب صنعت آبکاری واقع در شهرک صنعتی خضراء شهرستان کرمان تهیه شد که مشخصات آن در جدول ۱ ذکر شده است. غلظت یون کروم توسط دستگاه جذب اتمی^۱ مدل شیمادزو^۲ AA670، غلظت COD توسط دستگاه COD سنج مدل ET108، میزان کدورت توسط دستگاه کدورت سنج مدل 2100N و هدایت الکتریکی (EC) توسط دستگاه هانا مدل HI8819 مطابق با روشهای مندرج در کتاب روشهای استاندارد برای آزمایش آب و فاضلاب انجام گرفت. مواد مورد استفاده ساخت شرکت مرک^۳ آلمان بود. بعد از تنظیم pH محلول بر روی (۷،۵،۲) با استفاده از

¹ Atomic Absorbtion

² Shimadzu

³ Merck

اسیدسولفوریک و سود ۱ نرمال و تنظیم آن با pH متر مدل سانتکس TS-1^۴، مقدار مشخصی Fe²⁺ در غلظتهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۸۰۰، ۱۶۰۰ و ۳۲۰۰ میلی گرم در لیتر با افزودن FeSO₄.7H₂O اضافه شد. سپس محلول H₂O₂ با درصد وزنی ۳۰ درصد و نسبت وزنی به حجمی ۱/۱۳ کیلوگرم در لیتر در غلظتهای ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰، ۲۵۰۰، ۳۰۰۰ میلی گرم در لیتر اضافه گردید. در تمام آزمایشها نمونه ها به وسیله دستگاه جار تست مدل OSK8996 به مدت ۱ دقیقه با سرعت ۱۰۰ rpm مخلوط و پس از آن اختلاط به مدت ۶۰ دقیقه با سرعت ۳۰ rpm ادامه یافت. در فواصل زمانی ۱۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه از محلول رویی به میزان ۵۰ میلی لیتر نمونه برداشته شد. بعد از صاف کردن نمونه برداشته شده به وسیله فیلتر ۰/۴۵ میکرومتر، غلظت کروم، COD و کدورت قرائت گردید. pH نهایی محلول نیز برای تعیین میزان تغییرات pH اولیه اندازه گیری شد.

جدول ۱- مشخصات فاضلاب صنعت آبکاری واقع در شهرک صنعتی خضراء شهرستان کرمان

مقادیر	خصوصیات فاضلاب طبیعی
۱/۹	pH
۱۷/۸ (dS/m)	EC
۳۹۸ (mg/L)	COD
۱۳۰ (mg/L)	کدورت
۲۷۴/۶ (mg/L)	کروم

۳- نتایج و بحث

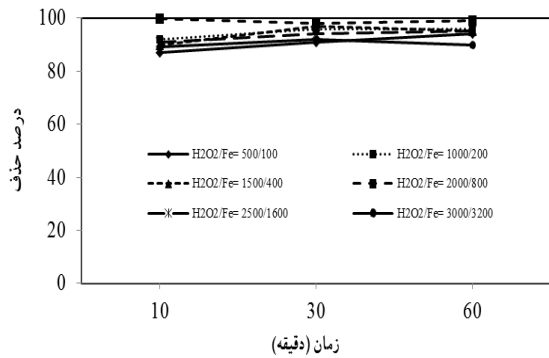
در فرایند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از فنتون اثر pH، غلظت H₂O₂، غلظت FeSO₄ و زمان واکنش بر میزان حذف کروم، COD و کدورت از فاضلاب صنعت آبکاری واقع در شهرک صنعتی خضراء شهرستان کرمان مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱- تأثیر pH

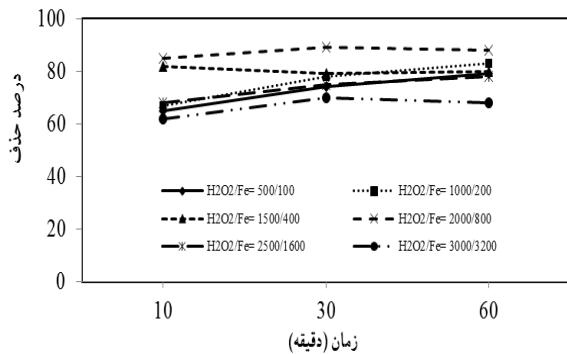
pH یکی از عوامل اصلی تأثیرگذار در راندمان فرایند فنتون در حذف مواد غیر قابل تجزیه است. مقدار pH، تولید رادیکالهای هیدروکسیل و بنابراین کارایی اکسیداسیون را تحت تأثیر قرار می دهد [۲۵، ۳۱ و ۳۲]. شکلهای ۱ تا ۹ اثر pH بر روی نمونه های فاضلاب در طول استفاده از فرایند فنتون را نشان می دهد. همان طور که از شکلهای پیداست حداکثر درصد حذف کروم معادل ۹۹/۷ درصد، COD معادل ۶۸ درصد و کدورت معادل ۹۷/۶ درصد در این مطالعه به ترتیب در pH ۲، ۵ و ۷ اتفاق افتاد. در pHهای اسیدی تشکیل Fe(OH)²⁺ که با H₂O₂ به آرامی واکنش

⁴ Suntext TS-1

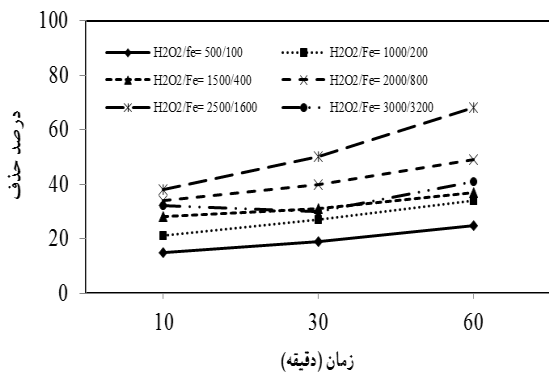
می‌دهد، باعث کاهش مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل شده و در نتیجه بازدهی فرایند کاهش می‌یابد. در pHهای قلیایی نیز Fe^{2+} به Fe^{3+} تبدیل شده و به صورت $Fe(OH)_3$ رسوب می‌کند و از چرخه کاتالیستی خارج می‌شود، در نتیجه کاتالیزور کافی در محیط عمل باقی نخواهد ماند. این مسئله باعث تجزیه H_2O_2 و کاهش بازدهی فرایند می‌شود [۳۳ و ۳۴]. همچنین تحقیقات نشان داده‌اند که پتانسیل اکسایشی رادیکال‌های OH نیز با افزایش pH کاهش می‌یابد [۳۵]. هیدروکسیل نهایی نمونه‌های فاضلاب نیز در تمام نسبت‌ها در پایان آزمایش‌ها اندازه‌گیری شد که در شکل ۱۰ نشان داده شده است. این نتایج با نتایج حاصل از تولید الکتروشیمیایی آن در فرایند اکسیداسیون فنتون توسط کیانگ و همکاران^۱ در سال ۲۰۰۳ در آمریکا، بررسی اکسیداسون RDX و HMX با استفاده از فنتون توسط یوانگ و همکاران^۲ در سال ۲۰۰۲ در آمریکا، بررسی فرایند سونوالکتروفنتون^۳ توسط میمت و همکاران^۴ در سال ۲۰۰۸ در فرانسه، مدل‌سازی سینتیک واکنش الکتروشیمیایی در محیط‌های آبی توسط لیو و همکاران^۵ در سال ۲۰۰۷ در چین و بررسی قابلیت تصفیه فاضلاب آموکسیسیلین با ترکیبی روش استخراج، اکسیداسیون فنتون و اسمز معکوس توسط زانگ و همکاران^۶ در سال ۲۰۰۶ در چین همخوانی دارد [۳۶-۳۹].



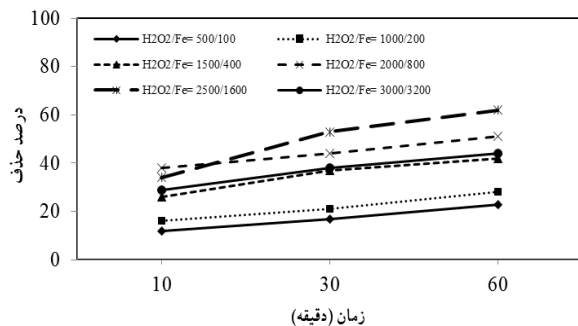
شکل ۲- راندمان حذف کروم در نسبت‌های مختلف H_2O_2/Fe و $pH=5$



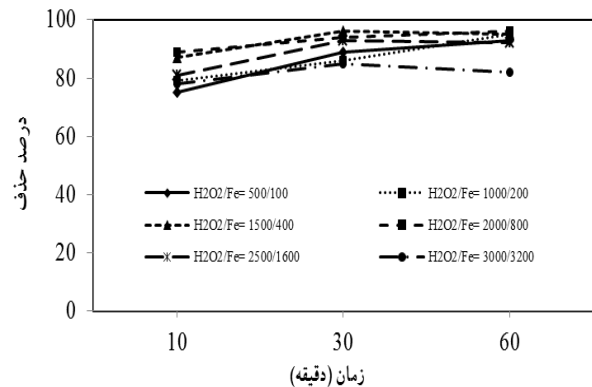
شکل ۳- راندمان حذف کروم در نسبت‌های مختلف H_2O_2/Fe و $pH=7$



شکل ۴- راندمان حذف COD در نسبت‌های مختلف H_2O_2/Fe و $pH=2$

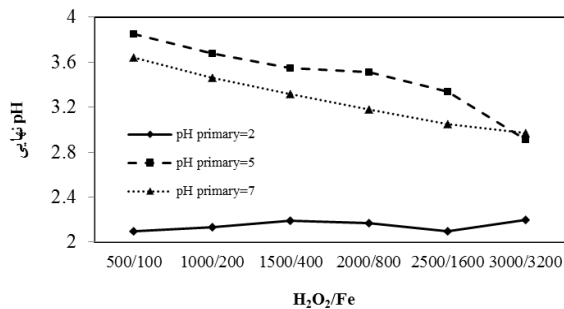


شکل ۵- راندمان حذف COD در نسبت‌های مختلف H_2O_2/Fe و $pH=5$



شکل ۱- راندمان حذف کروم در نسبت‌های مختلف H_2O_2/Fe و $pH=2$

- 1 Qiang et al.
- 2 Kyuang et al.
- 3 Sonoelectro-Fenton process
- 4 Mehmet et al.
- 5 Liu et al.
- 6 Zhang et al.



شکل ۱۰- تغییرات pH در نسبت‌های مختلف H_2O_2/Fe و pH اولیه ۲ و ۵ و ۷

۲-۳- تأثیر غلظت H_2O_2

به‌منظور بررسی اثر غلظت H_2O_2 در بازدهی فرایند، در H_2O_2 غلظت‌های مختلف ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰، ۲۵۰۰ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر به نمونه‌ها اضافه شد. چنانچه در شکل‌های ۱ تا ۹ ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت اولیه H_2O_2 تا ۲۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر درصد حذف کروم، ۲۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر حذف COD و ۱۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر حذف کدورت افزایش یافت که یکی از دلایل این امر افزایش مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی بود. در بالاتر از این غلظت H_2O_2 تأثیر چندانی در حذف این عوامل حاصل نشد و این به علت تجزیه H_2O_2 به اکسیژن و آب، ترکیب رادیکال‌های هیدروکسیل و جلوگیری از تشکیل آنها بود [۴۰] و [۴۱]. نتایج به دست آمده با نتایج حاصل از ارزیابی تصفیه ترکیبی فتوفنتون^۱ و بیولوژیکی برای حذف دیورون و لینورون^۲ از آب توسط فاره و همکاران^۳ در سال ۲۰۰۶ در اسپانیا، جایگزینی فلزات جذب شده بر روی کائولینیت در مدت تصفیه با معرف فتون توسط موناهان و همکاران^۴ در سال ۲۰۰۵ در آمریکا و تجزیه میکروسیستین^۵ LR سمی با استفاده از فرایندهای فتون و فتوفنتون در سال ۲۰۰۴ در مکزیک مطابقت دارد [۴۲-۴۴].

۳-۳- تأثیر غلظت $FeSO_4$

غلظت یون‌های آهن تأثیر بسزایی در بازدهی فرایند فتون دارد. بدون حضور یون‌های آهن، رادیکال‌های هیدروکسیل تشکیل نمی‌شوند بنابراین غلظت یون‌های آهن هم از نظر افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل و هم از نظر ایجاد پدیده انعقاد در کاهش سطح ترکیبات کروم، COD و کدورت مؤثر است [۳۵ و ۴۰].

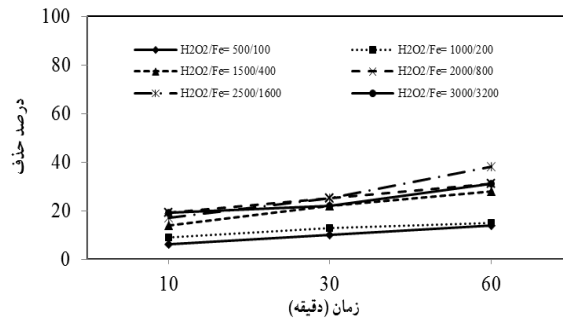
1 Photo-Fenton

2 Diuron and Linuron

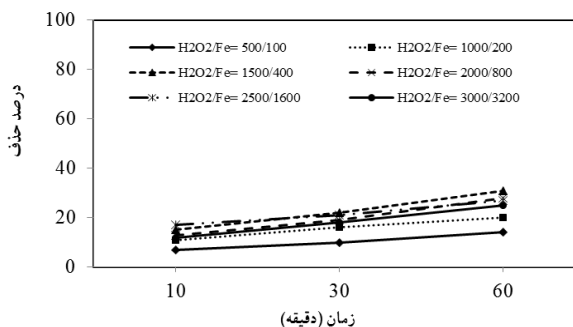
3 Farre et al.

4 Monahan et al.

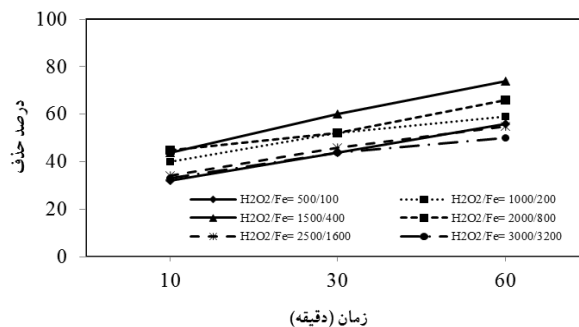
5 Microcystim-LR



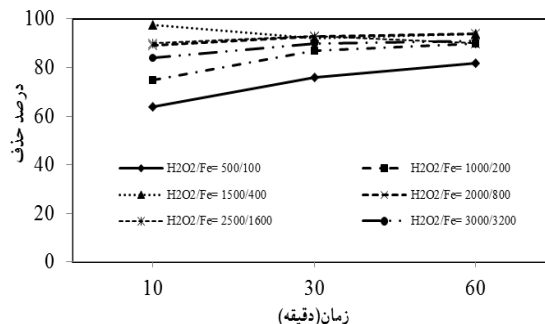
شکل ۶- راندمان حذف COD در نسبت‌های مختلف H_2O_2/Fe و pH=۷



شکل ۷- راندمان حذف کدورت در نسبت‌های مختلف H_2O_2/Fe و pH=۲



شکل ۸- راندمان حذف کدورت در نسبت‌های مختلف H_2O_2/Fe و pH=۵



شکل ۹- راندمان حذف کدورت در نسبت‌های مختلف H_2O_2/Fe و pH=۷

ونگ و همکاران^۵ در سال ۲۰۰۸ در چین و بررسی اثرات شرایط واکنش بر روی کارایی اکسیداسیون در فرایند فنتون توسط کانگ و همکاران^۶ در سال ۲۰۰۰ در کره مطابقت دارد [۵۲-۵۰].

۴- نتیجه گیری

حذف فلزات سنگین از جمله کروم، مواد آلی و کدورت با فرایند فنتون تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله غلظت اکسیدان، کاتالیست، غلظت آلاینده، pH و همچنین زمان واکنش است. این عوامل در تولید رادیکال هیدروکسیل و کارایی فرایند فنتون نقش بسزایی دارند به طوری که بالاتر بودن H_2O_2 باعث شناور شدن لجن و اختلال تصفیه بیولوژیکی بعد از فرایند فنتون، بالاتر بودن آهن فرو منجر به افزایش TDS و EC پساب و نیاز به تصفیه لجن تولیدی، بالاتر بودن pH بیشتر از حد بهینه باعث کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل، تجزیه سریع H_2O_2 به آب و اکسیژن و رسوب آهن فرو با تشکیل ترکیب هیدروفریک و زمان تماس طولانی باعث افزایش هزینه تصفیه می شود.

بیشترین میزان حذف کروم در pH برابر ۵، نسبت بهینه $H_2O_2/Fe^{2+} = 2000/800 \text{ mg/L}$ و زمان واکنش ۱۰ دقیقه حاصل شد که برابر با ۹۹/۷ درصد بود. بالاترین بازدهی حذف COD در pH برابر ۲، نسبت بهینه $H_2O_2/Fe^{2+} = 2500/1600$ و زمان واکنش ۶۰ دقیقه به دست آمد که به میزان ۶۸ درصد حاصل شد. حداکثر حذف کدورت نیز در pH برابر ۷، نسبت بهینه $H_2O_2/Fe^{2+} = 1500/400 \text{ mg/L}$ و زمان واکنش ۱۰ دقیقه حاصل شد که برابر با ۹۷/۶ درصد بود. با توجه به این نتایج، فرایند فنتون یک فرایند مؤثر در حذف آلاینده‌هایی همچون کروم، COD و کدورت از فاضلابهای صنایع آبکاری بوده و می تواند جایگزین مناسبی برای سایر روشهای حذف این آلاینده‌ها باشد.

۵- قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی کرمان و همکاری کمیته تحقیقات بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام شد که به این وسیله تشکر و قدردانی می گردد.

به منظور بررسی تأثیر غلظت یون‌های آهن در این فرایند، غلظت آن در مقادیر ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۸۰۰، ۱۶۰۰ و ۳۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر تنظیم شد. چنانچه در شکلهای ۱ تا ۹ مشاهده می شود بیشترین بازدهی حذف کروم برابر با ۹۹/۷ درصد، COD ۶۸ درصد و کدورت ۹۷/۶ درصد به ترتیب در غلظتهای آهن ۸۰۰، ۱۶۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر اتفاق افتاده است. با افزایش غلظتهای یون آهن از این مقادیر، راندمان حذف کروم، COD و کدورت کاهش یافت که این امر را می توان در تمایل رادیکال‌های هیدروکسیل به انجام واکنش اکسایش-کاهش با Fe^{2+} و H_2O_2 دنبال کرد [۴۵ و ۴۶]. این نتایج با نتایج به دست آمده از مطالعه‌ای با عنوان بهینه‌سازی تصفیه فاضلاب صنعت TNT در برزیل با استفاده از فرایندهای ترکیبی فنتون و آهن صفر ظرفیتی توسط بارتو و همکاران^۱ در سال ۲۰۰۹ در برزیل، اکسیداسون RDX و HMX با استفاده از فنتون توسط زوو و همکاران^۲ در سال ۲۰۰۲ در آمریکا و تصفیه فاضلاب شبیه‌سازی شده صنعتی با استفاده از فرایند فنتون توسط دوپار و همکاران^۳ در سال ۲۰۱۰ در آمریکا همخوانی دارد [۲۳، ۳۷ و ۴۷].

۳-۴- تأثیر زمان واکنش

زمان اکسیداسیون یکی دیگر از پارامترهایی است که بر کارایی فرایند تأثیر می‌گذارد [۲۲ و ۲۳]. به منظور تعیین بهترین زمان و تأثیر آن در فرایند فنتون، آزمایش در زمان‌های مختلف ۱۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه انجام گرفت. همان‌طور که از شکلهای مشخص است بالاترین میزان حذف کروم ۹۹/۷ درصد و کدورت ۹۷/۶ درصد در زمان ۱۰ دقیقه و بالاترین میزان حذف COD معادل ۶۸ درصد در زمان ۶۰ دقیقه حاصل شد. از دقیقه ۱۰ تا آخرین دقیقه آزمایش یعنی ۶۰، بازدهی حذف کروم و کدورت به طور بسیار جزئی کاهش و COD به طور معنی داری افزایش یافت. در واکنش‌های اکسیداسیون شیمیایی پیشرفته با روشهای غیر از فنتون، معمولاً تولید رادیکال هیدروکسیل در محیط به طور مستمر انجام می‌شود اما در واکنش فنتون غلظت بالای از رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل در چند دقیقه اول واکنش تولید می‌شود [۴۸ و ۴۹]. این نتایج با نتایج کسب شده از تصفیه فاضلاب تخمیری با استفاده از فرایندهای ترکیبی انعقاد و فنتون و ته‌نشینی توسط زینگ و همکاران^۴ در سال ۲۰۰۹ در چین، تصفیه فاضلاب نخ ریزی با استفاده از فرایندهای ترکیبی انعقاد و هیدرولیز و فنتون توسط

⁵ Wang et al.

⁶ Kang et al.

¹ Bareto et al.

² Zoh et al.

³ Dopar et al.

⁴ Xing et al.

- 1- Chen, Y., and Gu, G. (2005). "Preliminary studies on continuous chromium(VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process." *Bioresource Technology*, 96(15), 1713-1721.
- 2- Mirbagheri, S.A., and Hosseini, S.N. (2005). "Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse." *Desalination*, 171(1), 85-93.
- 3- Anirudhan, T.S., and Radhakrishnan, P.G. (2007). "Chromium(III) removal from water and wastewater using a carboxylate-functionalized cation exchanger prepared from a lignocellulosic residue." *J. of Colloid and Interface Science*, 316(2), 268-276.
- 4- Fahim, N.F., Barsoum, B.N., Eid, A.E., and Kalil, M.S. (2006). "Removal of chromium(III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste." *J. of Hazardous Materials*, 136(2), 303-309.
- 5- Kumar, P.A., Ray, M., and Chakraborty, S. (2007). "Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel." *J. of Hazardous Materials*, 143(1-2), 24-32.
- 6- Chen, Y., and Gu, G. (2005). "Short-term batch studies on biological removal of chromium from synthetic wastewater using activated sludge biomass." *Bioresource Technology*, 96(15), 1722-1729.
- 7- Mohan, D., Singh, K.P., and Singh, V.K. (2006). "Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth." *J. of Hazardous Materials*, 135(1-3), 280-295.
- 8- Kumar, P.A., Chakraborty, S., and Ray, M. (2008). "Removal and recovery of chromium from wastewater using short chain polyaniline synthesized on jute fiber." *Chemical Engineering Journal*, 141(1-3), 130-140.
- 9- Namasivayam, C., and Sureshkumar, M.V. (2008). "Removal of chromium(VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent." *Bioresource Technology*, 99(7), 2218-2225.
- 10- El-Sikaily, A., EL-Nemr, A., Kaled, A., and Abdel Nehab, O. (2007). "Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon." *J. of Hazardous Materials*, 148(1-2), 216-228.
- 11- Gao, P., Chen, X., Shen, F., and Chen, G. (2005). "Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter." *Separation and Purification Technology*, 43(2), 117-123.
- 12- WEF. (1999). *Standard method for examination of water and wastewater*, 20th Ed, American Public Health Association Publication, Washington, D.C.
- 13- Akbal, F., and Camci, S. (2011). "Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation." *Desalination*, 269 (1-3), 214-222.
- 14- Li, H., Liu, T., Li, Z., and Deng, L. (2008). "Low-cost supports used to immobilize fungi and reliable technique for removal hexavalent chromium in wastewater." *Bioresource Technology*, 99(7), 2234-2241.
- 15- Guan, Q., Wu, D., Lin, Y., Chen, X., Wang, X., Li, C., He, S., and Kong, H. (2009). "Application of zeolitic material synthesized from thermally treated sediment to the removal of trivalent chromium from wastewater." *J. of Hazardous Materials*, 167(1-3), 244-249.
- 16- Jacinto, M.L.J.A.J., David, C.P.C., Perez, T.R., and De Jesus, B.R. (2009). "Comparative efficiency of algal biofilters in the removal of chromium and copper from wastewater." *Ecological Engineering*, 35(5), 856-860.
- 17- Ahmadi, M., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B., Mofarrah, E., and Mehranian, M. (2005). "Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation." *J. of Hazardous Materials*, 123(1-3), 187-195.
- 18- Dantas, T.L.P., Mendonca, V.P., Jose, H.J., Rodrigues, A.E., and Moreira, R.F.P.M. (2006). "Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon." *J. of Chemical Engineering*, 118(1-2), 77-82.

- 19- da Silva, M.R.A., Trov, A.G., and Nogueira, R.F.P. (2007). "Treatment of 1,10-phenanthroline laboratory wastewater using the solar photo-Fenton process." *J. of Hazardous Materials*, 146(3), 508-513.
- 20- Lipczynska-Kochany, E., and Kochany, J. (2008). "Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH." *Chemosphere*, 73(5), 745-750.
- 21- Zhang, G., Ji, S. and Xi, B. (2006). "Feasibility study of treatment of amoxicillin wastewater with a combination of extraction, Fenton oxidation and reverse osmosis." *Desalination*, 196(1-3), 32-42.
- 22- Badawy, M.I., Wahaab, R.A., and El-Kalliny, A.S. (2009). "Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater." *J. of Hazardous Materials*, 167(1-3), 567-574.
- 23- Barreto-Rodrigues, M., Silva, F.T. and Paiva, T.C.B. (2009). "Optimization of Brazilian TNT industry wastewater treatment using combined zero-valent iron and fenton processes." *J. of Hazardous Materials*, 168(2-3), 1065-1069.
- 24- Barreto-Rodrigues, M., Silva, F.T., and Paiva, T.C.B. (2009). "Combined zero-valent iron and fenton processes for the treatment of Brazilian TNT industry wastewater." *J. of Hazardous Materials*, 165(1-3), 1224-1228.
- 25- Bianco, B., Ida, D.M., and Vegli, F. (2011). "Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method." *J. of Hazardous Materials*, 186 (2-3), 1733-1738.
- 26- He, S. L., Wang, L.P., Zhang, J., and Hou, M.F. (2009). "Fenton pre-treatment of wastewater containing nitrobenzene using ORP for indicating the endpoint of reaction." *Procedia Earth and Planetary Science*, 1(1), 1268-1274.
- 27- Khoufi, S., Aloui, F., and Sayadi, S. (2006). "Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion." *Water Research*, 40(10), 2007-2016.
- 28- Pham, T.T.H., Brara, S.K., Tyagia, R.D., and Surampallib, R.Y. (2010). "Influence of ultrasonication and Fenton oxidation pre-treatment on rheological characteristics of wastewater sludge." *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(1), 38-45.
- 29- Pham, T.T.H., Brara, S.K., Tyagia, R.D., and Surampalli, R.Y. (2009). "Optimization of Fenton oxidation pre-treatment for B. thuringiensis - Based production of value added products from wastewater sludge." *J. of Environmental Management*, 91(8), 1657-1664.
- 30- Padoley, K.V., Mudliar, S.N., Banerjee, S.K., Deshmukh, S.C., and Pandey, R. A. (2011). "Fenton oxidation: A pretreatment option for improved biological treatment of pyridine and 3-cyanopyridine plant wastewater." *J. of Chemical Engineering*, 166(1), 1-9.
- 31- Chakinala, A.G., Gogate, P.R., Burgess, A.E., and Bremner, D.H. (2008). "Treatment of industrial wastewater effluents using hydrodynamic cavitation and the advanced Fenton process." *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(1), 49-54.
- 32- Chakinala, A.G., Gogate, P. R., Burgess, A.E., and Bremner, D.H. (2009). "Industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing." *J. of Chemical Engineering*, 152(2-3), 498-502.
- 33- Feng, F., Xua, Z., Li, X., You, W., and Zhen, Y. (2010). "Advanced treatment of dyeing wastewater towards reuse by the combined Fenton oxidation and membrane bioreactor process." *J. of Environmental Sciences*, 22(11), 1657-1665.
- 34- Ghosh, P., Samanta, A.N., and Ray, S. (2011). "Reduction of COD and removal of Zn²⁺ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation." *Desalination*, 266(1-3), 213-217.

- 35- Lin, S.H., and Jiang, C.D. (2003). "Fenton oxidation and sequencing batch reactor (SBR) treatments of high-strength semiconductor wastewater." *Desalination*, 154(2), 107-116.
- 36- Qiang, Z., Chang, J.H., and Huang, C.P. (2003). "Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes." *Water Research*, 37, 1308-1319.
- 37- Kyung, D.Z., and Michael, K.S. (2002). "Fenton oxidation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX)." *Water Research*, 36, 1331-1341.
- 38- Liu, H., Li, X.Z., Leng, Y. J., and Wang, C. (2007). "Kinetic modeling of electro-Fenton reaction in aqueous solution." *Water Research*, 41, 1161-1167.
- 39- Memet, A. O., Ignasi, S., Nihal, O., Stephanie, P., Jean-Luc, L., and Stephane, T. (2008). "Sono-electro-Fenton process: A novel hybrid technique for the destruction of organic pollutions in water." *J. of Electroanalytical Chemistry*, 624, 329-332.
- 40- Gulkaya, I., Surucu, G.A., and Dilek, F.B. (2006). "Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater." *J. of Hazardous Materials*, 136(3), 763-769.
- 41- Mandal, T., Dasgupta, D., Mandal, S., and Datta, S. (2010). "Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process." *J. of Hazardous Materials*, 180(1-3), 204-211.
- 42- Monahan, M., AmyTeel, L., and Watts, R. (2005). "Displacement of five metals sorbed on kaolinite during treatment with modified Fenton's reagent." *Water Research*, 39, 2955-2963.
- 43- JoseFarre, M.A., Domenech, X., and Peral, J. (2006). "Assessment of photo-Fenton and biological treatment coupling for Diuron and Linuron removal from water." *Water Research*, 40, 2533-2540.
- 44- Erick, R.B., Martinez, D., Martinez, E., and Dinyisiou, D.D. (2004). "Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and photo-fenton processes." *Toxicon*, 43, 829-832.
- 45- Ma, X.-J. and Xia, H.-L. (2009). "Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation." *J. of Hazardous Materials*, 162(1), 386-390.
- 46- Mendoza-Marin, C., Osorio, P., and Benitez, N. (2010). "Decontamination of industrial wastewater from sugarcane crops by combining solar photo-Fenton and biological treatments." *J. of Hazardous Materials*, 177(1-3), 851-855.
- 47- Dopar, M., Kusic, H., and Koprivanac, N. (2010). "Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE)." *J. of Chemical Engineering*, 173(2), 267-279.
- 48- Zorpas, A.A., and Costa, C.N. (2010). "Combination of fenton oxidation and composting for the treatment of the olive solid residue and the olive mill wastewater from the olive oil industry in Cyprus." *Bioresource Technology*, 101(20), 7984-7987.
- 49- Yang, Y., Wang, P., Shi, S., and Liu, Y. (2009). "Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater." *J. of Hazardous Materials*, 168(1), 238-245.
- 50- Xing, Z.-P., and Sun, D.-Z. (2009). "Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process." *J. of Hazardous Materials*, 168(2-3), 1264-1268.
- 51- Wang, X., Zeng, G., and Zhu, J. (2008). "Treatment of jean-wash wastewater by combined coagulation, hydrolysis/acidification and Fenton oxidation." *J. of Hazardous Materials*, 153(1-2), 810-816.
- 52- kang, Y.W., and hwang, K.Y. (2000). "Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process." *Wat. Res.*, 34(10), 2786-2790.