

حذف کربن آلی محلول از نمونه‌های آبی توسط فرآیند اکسیداسیون فنتون

حامد بیگلری¹، احمد جنیدی جعفری²، فردوس کرد مصطفی پور³، ادريس بذرافشان³

چکیده

زمینه و هدف: امروزه با توجه به افزایش فعالیت‌های انسانی و زمین‌شناختی، غلظت انواع فرآورده‌های جانبی گندزدای سمی و سرطان‌زای موجود در منابع آب آشامیدنی با پایه آلی، به واسطه واکنش کلر با مواد آلی در این گونه آب‌ها نظیر تری‌هالومتان‌ها به نحو نگران‌کننده‌ای افزایش یافته است؛ لذا در این مطالعه، میزان حذف کربن آلی محلول، توسط فرآیند فنتون از نمونه‌های آبی بررسی شده است.

روش تحقیق: در این مطالعه، راندمان حذف کربن آلی محلول استخراج‌شده از نمونه آب طبیعی، با غلظت‌های اولیه 2، 4 و 8 میلی‌گرم بر لیتر، از نمونه‌های آبی یک لیتری توسط فرآیند فنتون در PHهای 2، 3، 4 و 5 ناشی از اثر افزودن غلظت‌های پراکسید هیدروژن 20، 40، 60 و 80 میلی‌گرم بر لیتر و غلظت‌های یون فرو 4، 8، 12 و 16 میلی‌گرم بر لیتر، در زمان‌های اکسیداسیون 5، 10، 20 و 40 دقیقه با استفاده از دستگاه TOC آنالایزر مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج این مطالعه نشان داد بیشترین راندمان حذف کربن آلی محلول در نسبت 10 به یک پراکسید هیدروژن به یون فرو، PH مساوی 3 و غلظت اولیه 2 میلی‌گرم بر لیتر کربن آلی محلول، در زمان اکسیداسیون 40 دقیقه، حدود 97 درصد می‌باشد. **نتیجه‌گیری:** در مجموع مشخص شد که فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون به خوبی می‌تواند جهت تصفیه آب‌های حاوی کربن آلی محلول استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: کربن آلی محلول، هیومیک اسید، پراکسید هیدروژن، فرآیند فنتون

مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، 1391؛ 19 (1): 70-80

دریافت: 1390/07/26 پذیرش: 1391/01/29

¹ کارشناس ارشد بهداشت محیط و عضو مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

² نویسنده مسؤول؛ عضو هیئت علمی گروه بهداشت محیط و حرفه ای، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

آدرس: تهران - دانشگاه تربیت مدرس - دانشکده پزشکی - گروه بهداشت محیط و حرفه ای

تلفن: 82883563 نمابر: 82883825 پست الکترونیکی: ahmad_jonidi@yahoo.com

³ عضو مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت و عضو هیئت علمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

مقدمه

امروزه استفاده از مواد گندزدا بخصوص مواد باقی مانده بالا در امور تصفیه آب آشامیدنی و حتی تصفیه انواع فاضلابها بسیار مورد توجه می باشند. در این بین می توان به ماده کلر به عنوان یکی از مؤثرترین، کارآمدترین و پرکاربردترین ماده گندزدا، بخصوص در فرایند تصفیه آب آشامیدنی اشاره کرد (1). اما امروزه نگرانی هایی ناشی از افزایش غلظت فرآورده های جانبی گندزداي سمی و سرطانزا از جمله: تری هالومتان ها¹ (THMs)، هالو استیک اسیدها² (HAAs) و هالو استو نیتریل ها³ (HANS)، حاصل از واکنش ماده کلر با کربن آلی موجود در محیط آب آشامیدنی ایجاد شده است (2). در مطالعات مختلف، اثرات نامطلوب بهداشتی از جمله: تشکیل تومور در کبد و کلیه، ناباروری، کاهش تحرک اسپرم و آسیب به جنین⁴، در حیوانات مواجهه یافته با فرآورده های جانبی، مکرر گزارش گردیده است (3). همچنین در بسیاری از مطالعات اپیدمیولوژیک دیگر، اثرات نامطلوب بهداشتی فرآورده های جانبی تری هالومتان ها و هالواستیک اسیدها بر انسان نظیر: اثرات حاد تولید مثلی، سمیت، سرطان زایی و جهش زایی، سرطان مثانه و کولون، اثرات سوء بر تولد و کاهش رشد نوزادان اثبات شده است (4-6)؛ لذا با توجه به اثرات و اهمیت مطالب فوق، سازمان بهداشت جهانی حداکثر مقدار مجاز وجود تری هالومتان ها را در آب آشامیدنی $100\mu\text{g/l}$ و سازمان محیط زیست آمریکا نیز حداکثر مقدار مجاز تری هالومتان ها و هالواستیک ها را در آب آشامیدنی به ترتیب $40\mu\text{g/l}$ و $30\mu\text{g/l}$ تعیین کرده است (7). مواد هیومیکی 90 درصد کربن آلی محیط های آبی و 50 درصد کربن آلی مواد هیومیکی را جزء هیومیک اسید تشکیل می دهد (7)؛ لذا در مطالعه حاضر از جزء هیومیک اسید با توجه به غلظت و اهمیت حضور آن در تشکیل تری هالومتان ها برای ایجاد کربن آلی محلول در نمونه های

آبی استفاده شده است (6). در دهه اخیر، فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی پیشرفته بخصوص فرآیند فنتون، روشی مؤثر برای حذف آلاینده های با پایه آلی تشخیص داده شده اند (8). در فرآیند فنتون، یون های آهن به ویژه فرم فرو، با نقش کاتالیست در یک محیط اسیدی ضمن واکنش با ماده پراکسید هیدروژن، موجب تولید رادیکال های هیدروکسیل با قدرت اکسندگی برابر $2/8$ ولت می گردند (8). از مزایای فرآیند فنتون، سادگی بهره برداری و قابلیت حمل و نقل مواد، عدم سمیت و تصفیه پذیری ساده یون های آهن و تولید محصولات جانبی سمی و خطرناک کمتر، در مقایسه با سایر روش های اکسیداسیون (8) و از معایب آن، ایجاد رنگ و کمپلکس های آلی آهن، ترسیب و گرفتگی منافذ تأسیسات را می توان اشاره کرد (8). در روش فنتون، با انتخاب غلظت های مناسب مواد واکنش دهنده و شرایط تابع آن می توان کلیه مواد آلی را به دی اکسید کربن، آب و نمک های معدنی تبدیل کرد (9). تاکنون در مطالعات گوناگون، حذف آلاینده های مختلف توسط فرآیند فنتون مورد بررسی قرار گرفته است؛ از جمله این مطالعات می توان به مطالعه موسوی و همکارانش در سال 1388 با عنوان بررسی راندمان حذف دترجنت ها از آب توسط فرآیند فنتون (10)، مطالعه ملکوتیان و همکارانش در سال 1389 با عنوان اثر فرآیند فنتون بر تصفیه پذیری شیرابه زباله شهر کرمان (11) و مطالعه فرخی و همکارانش در سال 1388 با عنوان ارتقاء تجزیه زیستی شیرابه اماکن دفن زباله توسط فرآیند فنتون (12)، اشاره کرد. از آنجا که تاکنون در کشور ما مطالعه جامعی در زمینه حذف کربن آلی محلول ناشی از حضور هیومیک اسید استخراج شده از نمونه آب طبیعی توسط فرآیند فنتون صورت نگرفته است؛ لذا این مطالعه با هدف بررسی امکان حذف کربن آلی محلول در غلظت های 2، 4 و 8 میلی گرم بر لیتر توسط فرآیند فنتون از نمونه های آبی، انجام گرفت.

¹ Trihalomethanes² Haloacetic acids³ Haloacetonitriles⁴ Fetotoxicity

روش تحقیق

جمعیت آزمایشگاهی مورد بررسی در این مطالعه تجربی، نمونه های آب سنتتیک با غلظت های معین کربن آلی محلول می باشد. مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه از جمله ناتریوم بی سولفید، هیدروکسید سدیم، اسید پرکلریک، سولفات آهن و پراکسید هیدروژن، همه ساخت شرکت مرک آلمان بودند. غلظت های 2، 4 و 8 میلی گرم بر لیتر کربن آلی محلول، با حل کردن حجم مشخصی از محلول ذخیره mg/l 1000 هیومیک اسید در یک لیتر از آب مقطر خالص تهیه می شدند. هیومیک اسید مورد نیاز از نمونه آب طبیعی استخراج و مورد استفاده قرار می گرفت. برای تهیه آن ابتدا آب خام، قبل از ورود به تصفیه خانه آب شرب شهر زاهدان از سیستم اسمز معکوس مدل (PROS/ 2S) ساخت شرکت Real Soft آمریکا عبور داده می شدند و در دمای کمتر از 4 درجه سانتی گراد به آزمایشگاه انتقال می یافتند. در محیط آزمایشگاه، PH نمونه ها توسط اسید هیدروکلریک غلیظ، به کمتر از یک کاهش داده می شد و به مدت 24 ساعت در دمای 25 الی 27 درجه سانتی گراد اتاق نگاه داشته می شدند. سپس نمونه ها فیلتراسیون شده (فیلتر 0/45 میکرومتری فایبر گلاس) و محلول عبور کرده را 4 مرتبه با قدرت 4000 دور در دقیقه و هر بار به مدت 30 دقیقه سانتریفیوژ کرده و به منظور جداسازی هیومیک اسید از نمونه ها، مجدد فیلتر می شدند. هیومیک اسید باقی مانده بر سطح فیلتر توسط NaOH 0/1 نرمال شسته و جمع آوری می شد. در نهایت محلول حاوی هیومیک اسید غلیظ را پس از انجام عمل انجماد، خشک کرده و هیومیک اسید استخراج شده برای اهداف این مطالعه استفاده گردید. در جدول یک، سایر مشخصات کیفی آب آشامیدنی عنوان شده است (13). نمونه های سنتتیک ساخته شده در طی فرآیند، توسط کاغذ آلومینیومی به منظور عدم عبور نور، پوشیده نگاه داشته می شدند؛ سپس اثر افزودن

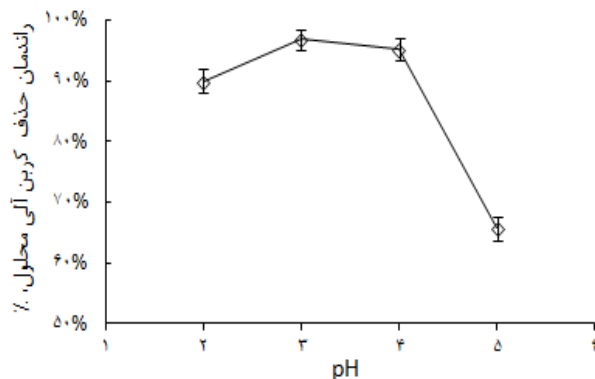
غلظت های نمک آهن 4، 8، 12 و 16 میلی گرم بر لیتر و غلظت های پراکسید هیدروژن 20، 40، 60 و 80 میلی گرم بر لیتر در محدوده PH های 2، 3، 4 و 5 با برداشت نمونه های 10 میلی لیتری در زمان های اکسیداسیون 5، 10، 20 و 40 دقیقه بر حذف کربن آلی محلول حاصل از حضور هیومیک اسید در نمونه های آبی مطالعه شدند. برای تعیین اثر هر یک از پارامترها، نمونه های آماده شده بر روی دستگاه همزن مغناطیسی، با چرخش ثابت 80 دور بر دقیقه قرار می گرفت (8). همچنین پس از برداشت نمونه، نمونه ها سریعاً به ظروف نمونه (شیشه قهوه ای) در بسته حاوی حدود 0/25 گرم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ جهت خنثی شدن اثر وجود احتمالی رادیکال های هیدروکسیل افزوده می شدند (14). در نهایت پس از فیلتراسیون ($0/45\mu\text{m}$ واتمن) نمونه ها، میزان کربن آلی محلول باقی مانده در نمونه های آبی توسط دستگاه سنجش کربن آلی (TOC Analyzer) مدل ANA TOC Series II مطابق با بخش B5310 روش کتاب استاندارد متد تعیین مقدار شدند (15). تنظیم PH های مورد نظر توسط اسید پرکلریک و هیدرواکسید سدیم به ترتیب 0/1 و یک نرمال انجام می گرفت. در تمامی آزمایشات، نمونه شاهد و نمونه تکرار شده وجود داشت و درصد راندمان حذف کربن آلی محلول ($\text{DOC}\%$)، از مقایسه کربن آلی محلول موجود در نمونه شاهد و کربن آلی محلول باقی مانده در نمونه مورد آزمایش مطابق با معادله زیر محاسبه گردید.

$$\text{DOC \%} = \frac{\text{DOC}_0 - \text{DOC}_t}{\text{DOC}_0}$$

جدول 1- پارامترهای کیفی آب خام ورودی به تصفیه‌خانه آب شرب شهر زاهدان

پارامترها	غلظت‌ها			انحراف معیار
	کمینه	میانگین	بیشینه	
UV ¹ 254 (m-1)	0/29	0/49	0/73	0/154
DOC ² (mg/l)	4/72	7/21	10/37	1/91
SUVA ³ (L/mg.m)	5/87	6/82	8/21	0/8
HydroPHilic fraction	1/52	2/70	5/04	1/11
HydroPHobic fraction	2/97	4/51	5/68	1/06
PH	7/50	7/80	8/0	0/15
Total solid	425/60	426/93	490/88	25/28
EC ⁴	665	728/75	798	47/02
NTU ⁵	6/44	10/36	16/30	3/71

1-Ultra violet 2- Dissolved Organic Carbon 3- Specific ultra violet absorption 4- electro conductivity 5-NePHelometric Turbidity Unit



شکل 1- راندمان حذف کربن آلی محلول در pHهای مختلف. زمان اکسیداسیون 40 دقیقه، [DOC]=2mg/l، [H₂O₂]=40mg/l، [Fe⁺²]=4mg/l بود.

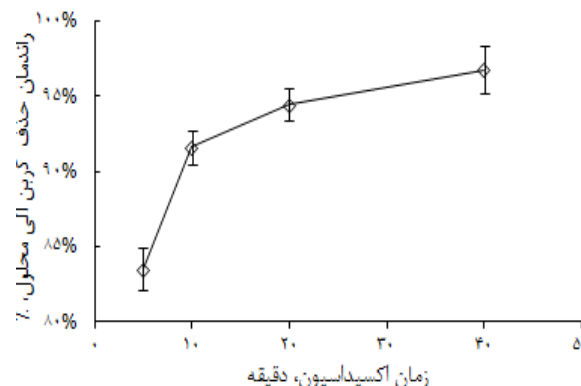
در شکل 2 راندمان حذف کربن آلی محلول در هنگام افزایش زمان اکسیداسیون (از 5 به 40 دقیقه) در غلظت‌های ثابت یون فرو 4mg/l، پراکسید هیدروژن 40mg/l و کربن آلی محلول 2mg/l و PH مساوی 3 نشان داده شده است. بررسی این شکل نشان داد که با افزایش زمان اکسیداسیون از 5 به 40 دقیقه، راندمان حذف پیوسته افزایش یافته است و در زمان اکسیداسیون 40 دقیقه، راندمان حذف حدود 97 درصد و در 5 دقیقه اول واکنش، راندمان حذف حدود 84 درصد می‌باشد.

یافته‌ها

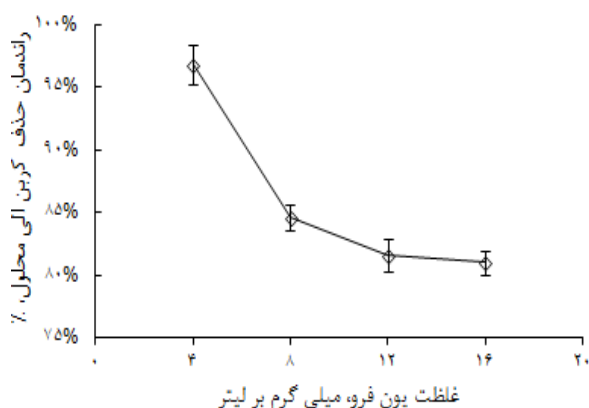
کارایی فرآیند فنتون در حذف انواع آلاینده‌ها به چندین عامل مهم از جمله PH، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت یون فرو و غلظت اولیه ماده آلاینده وابسته می‌باشد (8). در این مطالعه، اثر پارامترهای PH، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت یون فرو، زمان اکسیداسیون و غلظت هیومیک اسید بر کارایی فرآیند فنتون در کاهش غلظت کربن آلی محلول استخراج شده از نمونه‌های آبی طبیعی بررسی شد و نتایج آن در ادامه ارائه شده است.

شکل یک راندمان حذف کربن آلی محلول را در هنگام کاربرد PHهای مختلف در غلظت‌های ثابت کربن آلی محلول اولیه 2mg/l، پراکسید هیدروژن 40mg/l و یون فرو 4mg/l و زمان اکسیداسیون 40 دقیقه را نشان می‌دهد. بررسی این شکل نشان داد که بیشترین راندمان حذف، حدود 97 درصد، در PH بهینه مساوی 3 می‌باشد؛ همچنین این شکل نشان داد که با افزایش PH، راندمان حذف کاهش می‌یابد و در PH مساوی 5، راندمان حذف به کمترین مقدار یعنی حدود 66 درصد می‌رسد. بیشترین راندمان حذف در PH مساوی 3 و سپس مساوی 4 حاصل شد.

مختلف یون فرو در غلظت های ثابت پراکسید هیدروژن 40mg/l، کربن آلی محلول 2mg/l، در زمان اکسیداسیون 40 دقیقه و PH مساوی 3 را نشان می دهد. بررسی این شکل نشان داد که در هنگام استفاده از غلظت پراکسید هیدروژن 40 میلی گرم بر لیتر، غلظت بهینه یون فرو مساوی 4 میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف کربن آلی محلول در بیشترین مقدار خود و حدود 97 درصد می باشد؛ همچنین بررسی شکل 4 نشان داد که در غلظت ثابت پراکسید هیدروژن، افزایش غلظت یون فرو موجب کاهش راندمان حذف کربن آلی



شکل 2- راندمان حذف کربن آلی محلول در زمان های اکسیداسیون مختلف. $[Fe^{+2}] = 4mg/l$, $[H_2O_2] = 40mg/l$, $[DOC] = 2mg/l$, $PH = 3$ بود.

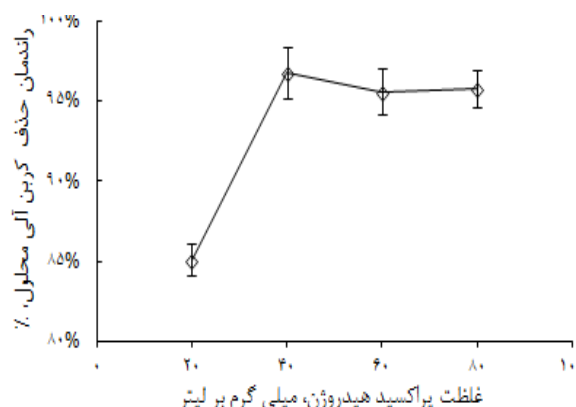


محلول می گردد.

شکل 4- راندمان حذف کربن آلی محلول در غلظت های مختلف یون فرو. زمان اکسیداسیون 40 دقیقه، $[H_2O_2] = 40mg/l$, $[DOC] = 2mg/l$, $PH = 3$ بود.

شکل 5 راندمان حذف کربن آلی محلول در نسبت های وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن به یون فرو، در غلظت ثابت هیومیک اسید 2mg/l، PH مساوی 3 و زمان اکسیداسیون 40 دقیقه که از تقسیم هر متغیر غلظت یون فرو 4، 8، 12 و 16 میلی گرم بر لیتر بر هر یک از متغیرهای غلظت پراکسید هیدروژن 20، 40، 60 و 80 میلی گرم بر لیتر ترسیم شده است را نشان می دهد. بررسی این شکل نشان داد که راندمان حذف تا نسبت 10 افزایش یافته و پس از آن کاهش یافته و تقریباً ثابت شده است. بیشترین راندمان حذف در این شکل در هنگامی که نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن به

شکل 3 راندمان حذف کربن آلی محلول در غلظت های مختلف پراکسید هیدروژن در غلظت ثابت یون فرو 4mg/l، کربن آلی محلول 2mg/l، PH مساوی 3 و زمان اکسیداسیون 40 دقیقه را نشان می دهد. بررسی این شکل نشان داد که با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن، راندمان حذف تا غلظت 40 میلی گرم بر لیتر در حضور 4 میلی گرم بر لیتر یون فرو، افزایش و پس از آن راندمان حذف کاهش می یابد.



شکل 3- راندمان حذف کربن آلی محلول در غلظت های مختلف پراکسید هیدروژن، زمان اکسیداسیون 40 دقیقه، $[DOC] = 2mg/l$, $PH = 3$ ، $[Fe^{+2}] = 4mg/l$ بود.

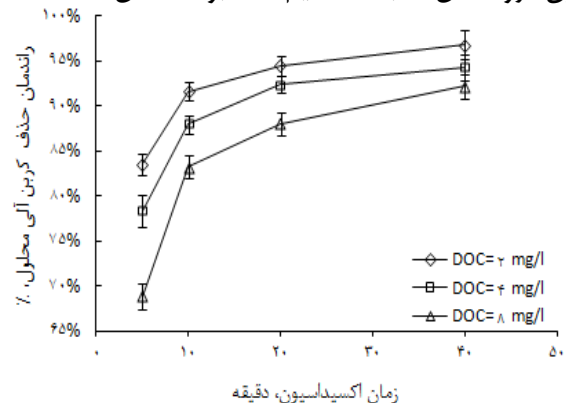
شکل 4 راندمان حذف کربن آلی محلول در غلظت های

بحث

تعیین PH بهینه

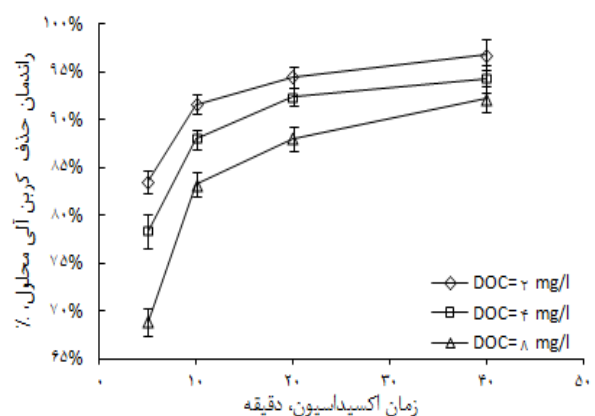
در مطالعات مختلف، اثر پارامتر PH بر عملکرد فرآیند فنتون در حذف آلاینده‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است؛ به طوری که در مطالعه Yanyu و همکارانش با عنوان حذف مواد هیومیک از شیرابه زباله اماکن دفن توسط اکسیداسیون فنتون و انعقاد، گزارش شده است که از PH مساوی 2 به سمت PH مساوی 4، راندمان حذف افزایش یافته و از PH مساوی 4 به سمت 8، راندمان حذف به سرعت کاهش می‌یابد. آنها علت کاهش راندمان حذف را در PH مساوی 2، تشکیل گونه‌های کمپلکس $Fe(H_2O)_6^{+2}$ که واکنش‌پذیری کمی با پراکسید هیدروژن دارند، گزارش کرده‌اند. همچنین آنها علت کاهش راندمان حذف در PH‌های بالاتر از 5 را تبدیل فرم یون فرو به یون فریک و در نتیجه کاهش تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل گزارش کرده‌اند (16). در مطالعه Ho و همکارانش با عنوان هیومیک اسید، واسط میان آهن آزاد شده در فریتین و ارتقاء مایعات پراکسیداسیون در محیط آزمایشگاه، گزارش شده است که بهترین بازه PH برای حذف ترکیبات هیومیکی، 2 تا 6 می‌باشد؛ آنها علت این پدیده را به قابلیت مواد آلی در کاهش آهن سه ظرفیتی به فرم آهن دو ظرفیتی در محیط‌های آبی مرتبط دانسته‌اند (17). در PH‌های اسیدی نسبت به PH‌های قلیایی با توجه به بیشتر بودن غلظت یون فرو و تسریع تجزیه پراکسید هیدروژن، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر می‌باشد. در PH‌های بالاتر از 3، آهن سه ظرفیتی به صورت $Fe(OH)_3$ رسوب کرده و پراکسید هیدروژن نیز رفته رفته به اکسیژن و آب تجزیه می‌شوند. علاوه بر تشکیل کمپلکس‌های آهن دو ظرفیتی، در PH‌های قلیایی و کاهش غلظت یون فرو در محیط قلیایی، از تولید دوباره یون فرو توسط واکنش Fe^{+3} و H_2O_2 نسبت به PH‌های اسیدی‌تر جلوگیری می‌شود (18)؛ همچنین در PH‌های اسیدی اثر تهاجمی H^+ بر $OH^{\bullet}$ بسیار بیشتر از OH^- بر $OH^{\bullet}$ خواهد بود

یون فرو معادل 10 به 1 تنظیم شده بود، حاصل شد.



شکل 5- راندمان حذف کربن آلی محلول در نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن بر یون فرو. زمان اکسیداسیون 40 دقیقه، $PH=3$ ، $[DOC]=2mg/l$ ، $[Fe^{+2}]=4, 8, 12, 16mg/l$ ، $[H_2O_2]=20, 40, 60, 80mg/l$ بود.

شکل 6 راندمان حذف، در غلظت‌های مختلف کربن آلی محلول در غلظت ثابت یون فرو $4mg/l$ ، پراکسید هیدروژن $40mg/l$ و PH مساوی 3 در زمان‌های اکسیداسیون متفاوت را نشان می‌دهد. بررسی این شکل نشان داد که با افزایش غلظت کربن آلی محلول، راندمان حذف کاهش یافته است؛ همچنین بررسی این شکل نشان داد که کاهش راندمان در زمان‌های اکسیداسیون کمتر، به مراتب بیشتر از زمان‌های اکسیداسیون طولانی‌تر است.



شکل 6- راندمان حذف کربن آلی محلول در غلظت‌های اولیه مختلف کربن آلی محلول. $PH=3$ ، $[H_2O_2]=40mg/l$ ، $[Fe^{+2}]=4mg/l$ بود.

کاهش اثر رادیکال های هیدروکسیل در طول زمان اکسیداسیون اشاره شده است (20). در این مطالعه نیز مطابق با نتایج مطالعات فوق مشاهده شد که با افزایش زمان اکسیداسیون نرخ راندمان حذف هیومیک اسید به مراتب کاهش یافته است و مسلماً می توان علت کاهش نرخ راندمان حذف را به تشکیل ترکیبات کربنات و بی کربنات خاموش کننده (Scavenger) رادیکال های هیدروکسیل در طی فرآیند فنتون نسبت داد. در این مطالعه زمان اکسیداسیون 40 دقیقه به عنوان حداکثر زمان اکسیداسیون بهینه معرفی می گردد.

تعیین غلظت پراکسید هیدروژن بهینه

تعیین غلظت بهینه پراکسید هیدروژن از دو جنبه حائز اهمیت می باشد، اول اینکه تهیه پراکسید هیدروژن از منبع خارجی با غلظت بالا موجب افزایش قیمت تمام شده فرآیند می شود، دوم اینکه افزایش بیش از اندازه پراکسید هیدروژن می تواند باعث تشکیل رادیکال کم فعال هیدروکسیل شود و بازده فرآیند اکسیداسیون را کاهش دهد (18). از طرف دیگر باقی ماندن پراکسید هیدروژن در آب موجب افزایش اکسیرژن خواهی شیمیایی (COD) می شود (21). در مطالعات مختلف اثر این پارامتر بر کارایی فرآیند فنتون مورد بررسی قرار گرفته است. از جمله این مطالعات می توان به مطالعه Yanyu و همکارانش در مطالعه با عنوان حذف مواد هیومیک از شیرابه زباله اماکن دفن، توسط اکسیداسیون فنتون و انعقاد شیمیایی اشاره کرد. آنها در مطالعه خود نشان دادند که با افزایش پراکسید هیدروژن از 240 به 320 میلی مولار، راندمان حذف مواد هیومیک تا غلظت مشخصی با توجه به تولید بیشتر رادیکال های هیدروکسیل افزایش و پس از غلظت مشخصی کاهش می یابد (غلظت بحرانی)؛ آنها علت این اتفاق را به خاموش شدن رادیکال هیدروکسیل ناشی از غلظت زیاد پراکسید هیدروژن و افزایش تولید OOH^0 مصرف کننده رادیکال های هیدروکسیل گزارش کرده اند (16). در مطالعه Goslan و همکارانش با عنوان بررسی کاهش مواد آلی طبیعی در منابع آب با استفاده از پرتوتابی فرابنفش و

و نیز در PH های اسیدی، CO_2 نیز به صورت گاز از محیط آب خارج می شود؛ در صورتی که در محیط قلیائی با تشکیل عواملی همچون کربنات ها، موجب از بین رفتن رادیکال های هیدروکسیل می شوند (18). در این مطالعه، بررسی شکل یک نشان داد که راندمان حذف هیومیک اسید به سمت PH مساوی 3 افزایش یافته و به بیشترین میزان خود می رسد و سپس راندمان حذف به سمت PH مساوی 5 کاهش یافته است و این نتایج با نتایج مطالعات فوق مطابقت دارد؛ لذا در این مطالعه PH های مساوی 3، PH بهینه و سپس استفاده از PH های 4، 2 و 5 به ترتیب از راست به چپ، مناسب تر معرفی می گردند.

تعیین زمان اکسیداسیون بهینه

در مطالعات مختلف، اثر زمان اکسیداسیون های مختلف بر کارایی فرآیند فنتون مورد بررسی قرار گرفته است و دامنه زمان اکسیداسیون مناسب بین 30 تا 180 دقیقه گزارش شده است (11). از جمله مطالعه Goslan و همکارانش با عنوان بررسی کاهش مواد آلی طبیعی در منابع آب با استفاده از پرتوتابی فرابنفش و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته نشان داد که با افزایش زمان واکنش، راندمان حذف تا حدی افزایش می یابد و پس از آن اثر ناچیزی بر فرآیند خواهد داشت. آنها در مطالعه خود زمان اکسیداسیون بهینه را 30 دقیقه گزارش کرده اند (19). در این مطالعه بررسی شکل های 2 و 6 نشان داد که با افزایش زمان اکسیداسیون، به مرور راندمان حذف کربن آلی محلول نسبت به زمان اولیه اکسیداسیون کاهش یافته است. در فرآیند فنتون کربن آلی در محیط آبی طی واکنش های اکسیداسیون و احیاء، به کربن معدنی (غیر آلی) از جمله دی اکسید کربن تبدیل می گردد (9)؛ دی اکسید کربن نیز به کربنات و بی کربنات تبدیل شده و موجب خاموش شدن اثر رادیکال های هیدروکسیل می شوند (19). در مطالعه Wang و همکارانش با عنوان، تجزیه هیومیک اسید در محیط آب با استفاده از تابش پرتو فرابنفش و پراکسید هیدروژن نیز به تشکیل کربنات و بی کربنات و

شده است (19)، در غالب این مطالعات گزارش شده است که بدون حضور یون‌های آهن، رادیکال‌های هیدروکسیل به اندازه کافی تشکیل نمی‌شود؛ در حالی که با افزایش غلظت یون فرو، رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر و کافی تولید شده و سرعت و راندمان حذف آلاینده‌های مختلف را افزایش می‌دهد. در برخی از این مطالعات از جمله مطالعه Christine و همکارانش با عنوان حذف مواد آلی طبیعی از آب آشامیدنی توسط فرآیند فنتون و فتو- فنتون نشان دادند که در غلظت ثابت پراکسید هیدروژن، با افزایش یون فرو راندمان حذف مواد آلی افزایش می‌یابد اما بعد از غلظت مشخصی راندمان حذف به طور محسوسی کاهش یافته است. آنها غلظت مناسب پراکسید هیدروژن به یون فرو را به ترتیب 10 به 1 گزارش کردند (22). همچنین در مطالعه Kang و Hwang با عنوان بررسی اثر عوامل مؤثر بر کارایی فرآیند فنتون گزارش شده است که افزایش بیش از اندازه غلظت یون فرو اثر بازدارندگی در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل داشته و موجب کاهش سرعت و بازده تخریب آلاینده هدف می‌شود؛ آنها علت این اتفاق را خاموش شدن (Scavenger) رادیکال‌های هیدروکسیل، ناشی از افزایش بیش حد یون‌های فرو می‌دانند (23). در این مطالعه بررسی شکل 4 نشان داد که راندمان حذف با افزایش غلظت یون فرو از 4mg/l به 16mg/l در غلظت ثابت پراکسید هیدروژن 40mg/l، راندمان حذف کاهش یافته است؛ همچنین بررسی شکل 5 نیز نشان داد که با افزایش نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن بر یون فرو تا نسبت 40 به 4، راندمان حذف به صورت خطی با شیب تند افزایش داشته است و پس از آن به آرامی کاهش یافته است و این نتایج با نتایج مطالعات فوق مطابقت دارد. در این مطالعه غلظت یون فرو معادل 4mg/l و نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن به یون فرو 40 به 4 به ترتیب غلظت و نسبت بهینه معرفی می‌گردند.

تعیین غلظت اولیه کربن آلی محلول بهینه

در مطالعات بسیاری اثر افزایش غلظت اولیه آلاینده بر

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، گزارش شده است که افزایش پراکسید هیدروژن تا حد مطلوبی موجب افزایش راندمان حذف کربن آلی محلول از محیط آب طبیعی می‌شود. آنها در غلظت ثابت یون فرو 28 mg/l، غلظت پراکسید هیدروژن را در گستره 70mg/l تا 70mg/l بررسی کردند و غلظت 68mg/l پراکسید هیدروژن را غلظت بهینه گزارش کرده‌اند (19). در مطالعه Christine و همکارانش با عنوان حذف مواد آلی طبیعی از آب آشامیدنی توسط فرآیند فنتون و فتو- فنتون، گزارش شده است که در غلظت ثابت یون آهن دوزفیتی با افزایش پراکسید هیدروژن، راندمان حذف مواد آلی افزایش می‌یابد اما بعد از غلظت مشخصی، راندمان به طور محسوسی کاهش یافته است، آنها همچنین غلظت مناسب پراکسید هیدروژن به یون فرو را به ترتیب 10 به 1، 20 به 1 و 5 به 1 گزارش کردند (22). در این مطالعه بررسی شکل 3 نشان داد در غلظت ثابت 4mg/l یون فرو، با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن به سمت 40mg/l راندمان حذف افزایش و سپس به سمت غلظت 80mg/l راندمان حذف به آرامی کاهش یافته است و این نتایج با نتایج مطالعات فوق مطابقت دارد. در این مطالعه غلظت 40mg/l پراکسید هیدروژن غلظت بهینه معرفی می‌گردد.

تعیین غلظت یون فرو بهینه

در مطالعات مختلف گزارش شده است که کاربرد جداگانه پراکسید هیدروژن حتی در غلظت‌های بالا، تجزیه ناچیز مواد آلی در محیط‌های آبی را موجب خواهد شد. در مطالعه Goslan و همکارانش با عنوان بررسی کاهش مواد آلی طبیعی در منابع آب با استفاده از پرتوتابی فرابنفش و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، گزارش شده است که با افزایش غلظت اولیه یون فرو تا مقدار 28mg/l در غلظت ثابت 68mg/l، پراکسید هیدروژن موجب افزایش حذف کربن آلی محلول و جذب پرتو فرابنفش می‌گردد؛ در حالی که افزایش بیش از این مقدار، موجب کاهش راندمان حذف کربن آلی محلول و جذب پرتو فرابنفش در منبع آبی مورد مطالعه

غلظت اولیه بهینه کربن آلی محلول، 2 میلی گرم بر لیتر تعیین شد.

نتیجه گیری

در این مطالعه اثر پارامترهای PH، زمان اکسیداسیون، غلظت اولیه هیومیک اسید، غلظت پراکسید هیدروژن و یون فرو بر حذف کربن آلی محلول از نمونه های آبی توسط فرآیند فنتون، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این مطالعه نشان داد که PH و غلظت یون فرو، پارامترهای کلیدی در راهبری فرآیند فنتون می باشند؛ به طوری که بیشترین راندمان حذف حدود 97 درصد در شرایط بهینه PH مساوی 3، نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن به یون فرو 40 به 4، زمان اکسیداسیون 40 دقیقه و در غلظت اولیه 2 میلی گرم بر لیتر کربن آلی محلول، حاصل شد؛ همچنین نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت کربن آلی محلول برای دستیابی به راندمان مناسب، باید زمان اکسیداسیون را افزایش داد. به طور کلی این مطالعه نشان داد که فرآیند فنتون قادر است کربن آلی محلول را با راندمان بالا از نمونه های آبی حذف نماید و موجب پیشرفت راندمان حذف توسط عمل تجزیه این مواد در غیاب رادیکال های هیدروکسیل شود.

تقدیر و تشکر

این تحقیق با حمایت مالی معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی زاهدان با شماره طرح مصوب 2146 انجام گرفت و بدین وسیله از پرسنل محترم معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی زاهدان تشکر و قدردانی می گردد.

کارایی و پتانسیل عملکرد فرآیند فنتون مورد بررسی قرار گرفته است؛ از جمله در مطالعه Al-Ananzeh و همکارانش با عنوان بررسی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، گزارش شده است که با افزایش غلظت آلاینده مورد نظر، این مواد با پراکسید هیدروژن وارد واکنش شده و موجب کاهش قدرت اثر پراکسید هیدروژن می شوند؛ لذا افزایش غلظت اولیه آلاینده هدف در زمان های اولیه اکسیداسیون، راندمان حذف کمتری دربر خواهد داشت (21). در مطالعه Lipczynska و همکارانش با عنوان بررسی اثر مواد هیومیکی بر تصفیه پذیری فاضلاب ها در شرایط PH خنثی و اسیدی، گزارش شده است که افزایش راندمان حذف آلاینده های آلی پس از اینکه رادیکال های هیدروکسیل در محیط حضور ندارند را می توان به این دلیل نسبت داد که مواد آلی در مراحل تجزیه اولیه خود ترکیبات ثانویه ایجاد می کنند که در شکسته شدن حلقه های آروماتیک خود مؤثر واقع شده و با گذشت زمان، موجب ارتقاء راندمان حذف توسط ماده پراکسید هیدروژن می شوند (24). در این مطالعه بررسی شکل 6 نشان داد که راندمان حذف کربن آلی محلول در غلظت های مختلف هیومیک اسید، به مرور با گذشت زمان اکسیداسیون به یکدیگر نزدیک شده اند. شکل 6 نشان داد که با افزایش غلظت اولیه هیومیک اسید با ثابت ماندن کلیه پارامترهای بهینه مورد بررسی در این مطالعه، راندمان حذف از غلظت اولیه 2 به سمت 8 میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید کاهش یافته است؛ زیرا در تمامی محلول ها مقدار H_2O_2 ، Fe^{+2} و PH یکسان بوده و در نتیجه تعداد رادیکال های هیدروکسیل تولید شده نیز در تمام نمونه ها برابر بوده است؛ از این رو راندمان حذف در نمونه کم غلظت بیشتر بوده است و نتایج این مطالعه با نتایج مطالعات فوق مطابقت دارد. در این مطالعه،

منابع:

- 1- Golfinopoulos SK, Nikolaou AD. Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece. Desalination. 2005; 176(1-3): 13-24.
- 2- Richardson SD. Disinfection by products and other emerging contaminants in drinking water. Trends Anal Chem. 2003; 22(10): 666-884.

- 3- Hamidin N, Yu QJ, Connell DW. Human health risk assessment of chlorinated disinfection by-products in drinking water using a probabilistic approach. *Water reaserch*. 2008; 42(13): 3263-74.
- 4- Wright JM, Schwartz J, Dockery DW. The effect of disinfection by-products and mutagenic activity on birth weight and gestational duration. *Environ Health Perspect*. 2004; 112(8): 920-5.
- 5- Wright JM, Schwartz J, Dockery DW. Effect of trihalomethane exposure on fetal development. *Occup Environ Med*. 2003; 60(3): 173-80.
- 6- Simmons JE, Richardson SD, Speth TF, Miltner RJ, Rice G, Schenck KM, et al. Development of a research strategy for integrated technology-based toxicological and chemical evaluation of complex mixtures of drinking water disinfection byproducts. *Environ Health Perspect*. 2002; 110(Suppl6): 1013-24.
- 7- Qin JJ, Oo MH, Kekre KA, Knops F, Miller P. Impact of coagulation PH on enhanced removal of natural organic matter in treatment of reservoir water. *Sep Purif Technol*. 2006; 49(3): 295-8.
- 8- Khodadadi DA, Shahmansouri A, Ganjidost H. Fenton remediation of methyl tertiary butyl ether (MTBE) and effects of reaction conditions on the byproducts formed. *J Water and Waste Water*. 2009; 72: 36-43. [Persian]
- 9- Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J Hazard Mater*. 2003; 98(1-3): 33-50.
- 10- Mousavi SA, Mahvi AH, Mesdaghinia A, Nasseri S, Honari HR. Fenton oxidation efficiency in removal of detergents from water. *J Water and Waste Water*. 2009; 72: 16-23. [Persian]
- 11- Malakootian M, Jafarzadeh M, Haghighifard N, Ahmadian M, Loloei M. Influence of Fenton process on treatability of Kerman city solid waste leachate. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010; 3(2): 123-34. [Persian]
- 12- Farrokhi M, Kouti M, Mousavi GhR, Takdastan A. The Study on biodegradability enhancement of landfill leachate by fenton oxidation. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009; 2(2): 114-23. [Persian]
- 13- Ma H, Allen HE, Yin Y. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and wastewater effluent. *Water Res*. 2001; 35(4): 985-96.
- 14- Georgi A, Schierz A, Trommler U, Horwitz CP, Collins TJ, Kopinke FD. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working PH range. *Appl Catal B. Environ*. 2007; 72(1-2): 26-36.
- 15- Eaton AD. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. Washington DC; 2005.
- 16- Wu Y, Zhou S, Qin F, Peng H, Lai Y, Lin Y. Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation. *Process Saf Environ Protect*. 2010; 88(4): 276-84.
- 17- Ho KJ, Liu TK, Huang TS, Lu FJ. Humic acid mediates iron release from ferritin and promotes lipid peroxidation in vitro: a possible mechanism for humic acid-induced cytotoxicity. *Arch Toxicol*. 2003; 77: 100-9.
- 18- Pignatello JJ, Oliveros E, Mackay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit Rev Environ Sci Technol*. 2006; 36(1):1-84.
- 19- Goslan EH, Gurses F, Banks J, Parsons SA. An investigation into reservoir NOM reduction by UV PHotolysis and advanced oxidation processes. *ChemosPHere*. 2006; 65(7): 1113-9.
- 20- Wang GS, Hsieh ST, Hong CS. Destruction of humic acid in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. *Water res*. 2000; 34(15): 3882-7.
- 21- Al-Ananzeh NM. Oxidation processes: experimental study and theoretical investigations. [Disertation]. Faculty of the Worcester Polytechnic Institute. 2004. pp: 445.
- 22- Murray CA, Parsons SA. Removal of NOM from drinking water: Fenton's and PHoto-Fenton's processes. *ChemosPHere*. 2004; 54(7): 1017-23.
- 23- Kang YW, Hwang KY. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Res*. 2000; 34(10): 2786-90.
- 24- 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.

Abstract

Original Article

Removal of Dissolved Organic Carbon from aqueous solution by Fenton Oxidation Process

Hamed Biglari¹, Ahmad Joneidi Jafari², Ferdous Kord Mostafapour³, Edris Bazrafshan³

Background and Aim: Nowadays, regarding the increased human and geological activities, concentrations of toxic and carcinogenic disinfectant by-products– like Trihalomethanes -which have an organic base, in drinking water sources, has worryingly increased.

Thus, the present study aimed at surveying the amount of dissolved organic carbon (doc) removed from aqueous solution by Fenton process.

Materials and Methods: In this descriptive study, the outcome of removing dissolved organic carbon derived from natural water with initial concentrations 2, 4, and 8 mg/l using one-liter water containers by means of Fenton Process at PHs 2, 3, 4, and 5 due to adding 20, 40, 60, and 80 mg/l of H₂O₂ and Ferrous ions with 4, 8, 12, and 16 mg/l concentrations at oxidation time 5, 10, 20, and 40 minutes was calculated. Finally, the outcome of carbon removal was assessed by means of TOC analyzer.

Results: It was found that the most outcome of dissolved organic carbon removal (about 97%) belonged to 10/1 H₂O₂ and Ferrous ion, while dissolved organic carbon PH was 3 and its initial concentration was 2mg/l and oxidation time was 40 minutes.

Conclusion: Generally speaking, it was confirmed that the improved Fenton Oxidation Process can efficiently be used to refine water containing dissolved organic carbon. The method was found to be highly and relatively fast compared to conventional existing techniques and also, it can be concluded that the Fenton process has the potential to be utilized for the cost-effective removal of DOC from water and wastewater.

Key Words: Fenton process, Hydrogen Peroxide, Humic acid, Dissolved Organic Carbon

Journal of Birjand University of Medical Sciences. 2012; 19 (1):70-80

Received: October 18, 2011 Accepted: April 17, 2012

¹ MSc Environmental health and member of Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan. Iran.

² Corresponding Author, Academic Member of Health department, School of medicine, Tarbiyat modarres University, Tehran, Iran.
ahmad_jonidi@yahoo.com

³ Member of Health Promotion Research Center, Academic Member of Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran.