بررسی تصفیه‌پذیری فاضلاب صنایع تولید فرش و موکت با استفاده از فرآیند فنتون

دکتر حمزه‌علی جمالی [۱] دکتر کاووس دیندارلو [۲]

[۱] استادیار گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی قزوین [۲] استادیار گروه بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی در ارتقای سلامت، دانشگاه علوم پزشکی هرمزگان

مجله طب پیشگیری سال دوم شماره سوم پاییز ۹۴ صفحات ۲۰-۱۰

چکیده

مقدمه: *صنایع تولید فرش و موکت به دلیل مصرف بالای آب، حجم زیادی فاضلاب تولید می‌کند که به دلیل استفاده از رنگ‌های مختلف در فرآیندهای تولیدی، فاضلابی با تصفیه‌پذیری ضعیف تولید می‌گردد که تهدیدی برای محیط زیست است. در این تحقیق، تأثیر فنتون (H_2O_2/Fe^{2+}) در تصفیه فاضلاب رنگی صنعت فرش در شرایط بهره‌برداری مختلف مثل غلظت $FeSO_4$ و H_2O_2، pH اولیه و نسبت H_2O_2/Fe^{2+} مورد بررسی قرار گرفت.*

روش ها: *این مطالعه توصیفی - تحلیلی در یک راکتور Batch انجام گرفت. در این ارتباط، ۷۲ نمونه فاضلاب از کارخانه تولید فرش و موکت جمع‌آوری گردید و اثر متغیرهایی مانند pH، غلظت پراکسید هیدروژن و غلظت سولفات بر تصفیه‌پذیری فاضلاب ارزیابی گردید. سطح بهینه هر متغیر از طریق تکرار آزمایشات و با ضریب اطمینان ۹۵درصد تعیین گردید. آزمایش TOC با استفاده از دستگاه سنجش TOC مدل ANATOC II و سایر آزمایشات بر اساس کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب انجام شد. اطلاعات با استفاده از نرم‌افزار SPSS 16 و Excel تجزیه و تحلیل شد.*

نتایج: *نتایج نشان داد که بهترین pH برای حذف مواد آلی در فرآیند فنتون برابر با ۳ است. در این تحقیق با مصرف g/L ۰/۵ از $FeSO_4$ و ۳۸۵ g/L از H_2O_2 در pH ۳ راندمان حذف COD تا ۹۵٪ بدست آمد. نسبت H_2O_2/Fe^{2+} (gr/gr) برای حذف حداکثر COD بین ۱۹۰ - ۹۵ بدست آمد.*

نتیجه‌گیری: *بر اساس یافته‌های بدست آمده، در فرآیند اکسیداسیون فنتون، مواد آلی موجود در فاضلاب صنعت فرش به خوبی حذف می‌گردند. همچنین علاوه بر تأثیر pH و مقدار مصرف واکنش گرها در فرآیند اکسیداسیون، نقش نسبت H_2O_2/Fe^{2+} بسیار مهم است.*

کلیدواژه‌ها: *فاضلاب صنعتی، تصفیه، رنگ، فرآیند فنتون، اکسیداسیون*

نویسنده مسئول:
دکتر کاووس دیندارلو
مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی در ارتقای سلامت، دانشگاه علوم پزشکی هرمزگان
بندرعباس - ایران
تلفن: ۳۳۳۳۸۵۸۳ ۷۶ ۹۸+
پست الکترونیکی:
kdindarloo@yahoo.com

دریافت مقاله: ۹۴/۵/۲۷ اصلاح نهایی: ۹۴/۶/۱۸ پذیرش مقاله: ۹۴/۷/۲۲

مقدمه:

رنگ‌های سینتتیک که باعث ایجاد تنوع در زندگی روزمره ما شده‌اند، به طور گسترده‌ای در صنایع نساجی به کار می‌روند (۱،۲). حدود ۱۲٪ از این رنگ‌ها همراه با فاضلاب از محیط کارخانه دفع و وارد محیط زیست می‌گردند. در بیشتر موارد این فاضلاب‌ها بدون تصفیه کافی وارد محیط زیست می‌گردند. این فاضلاب‌ها حاوی غلظت بالایی از رنگ‌ها، COD، مواد آلی، پسماندهای آلی مقاوم به تجزیه، فلزات سنگین و غیره هستند بنابراین، قابلیت تصفیه‌پذیری بیولوژیکی این گونه فاضلاب‌ها ضعیف است (۳،٤). ورود این گونه فاضلاب‌ها بدون تصفیه به منابع آب، باعث کاهش اکسیژن محلول آب‌های سطحی و ایجاد اختلال در تعادل اکولوژیکی آبها می‌گردد. همچنین ورود این آلاینده‌ها به منابع آب باعث افزایش سطح آلودگی آنها و حتی غیرقابل مصرف شدن آنها می‌گردد (۵). مطالعات زیادی در

مورد انتخاب تکنولوژی مناسب برای تصفیه این فاضلاب‌ها انجام شده است. یک گروه از این تکنولوژی‌ها، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته هستند. در سالهای اخیر این روش‌ها رشد چشم‌گیری داشته (۹) کاربرد فراوانی پیدا کرده‌اند. بعضی از کاربردهای آنها شامل تجزیه آلاینده‌های آلی و کاهش سمیت، بهبود تصفیه‌پذیری بیولوژیکی به صورت افزایش نسبت BOD/COD و حذف بو و رنگ هستند. در میان آنها، فرآیند فنتون یکی از فرآیندهای مناسب برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی است. بر اساس مطالعات صورت گرفته، این فرآیند برای تصفیه انواع فاضلاب‌ها مثل فاضلاب رنگی صنایع نساجی، تری هالومتانها، فاضلاب پخت چوب پنبه، رنگ سینتتیک نارنجی ۲، پساب ناشی از مصرف رنگ‌های اسیدی و پساب ناشی از تصفیه ثانویه فاضلاب به کار رفته می‌باشند (۸-۶).

نتایج تحقیقات تکین و همکاران نشان داد که این فرآیند ضمن افزایش قابلیت تصفیه بیولوژیکی، نرخ تجزیه مواد آلی آن ۱۰۰ برابر فرآیندهای بیولوژیکی است (۹،۱۰).

تصفیه فنتونی شامل دو مرحله مجزا است. یکی از آنها به نام اکسیداسیون فنتونی که بر مبنای تشکیل رادیکال هیدروکسیل (OH^o) است و دیگری انعقاد فنتونی که عمدتاً ناشی از انعقاد ساده توسط یون فریک است. این مرحله پس از مرحله اکسیداسیون انجام می‌شود (۱۱،۱۲).

چنانچه H_2O_2 به یک سیستم آبی اسیدی قوی که حاوی یک سوبسترای آلی و یون‌های فرو (Fe^{2+}) است، اضافه گردد، در اثر واکنش‌های اکسایش - کاهش، برخی از کمپلکس‌ها شکل می‌گیرند (معادلات ٤-١) (١٤-١٢).

رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده، سوبسترای آلی (RH) که مانند مولکول غیراشباع رنگ مصرفی در صنایع نساجی می‌باشد را مورد تهاجم قرار می دهند:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^0$$
$$K = 70\ M^{-1} s^{-1} \quad (١)$$

$$H^0 + RH \rightarrow H_2O + R^0$$
$$K = 10^9 - 10^{10}\ M^{-1} s^{-1} \quad (٢)$$
$$R^0 + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+} \quad (٣)$$
$$R^+ + H_2O \rightarrow ROH + H^+$$

علاوه بر این واکنش‌ها، بسیاری از واکنش‌های دیگر نیز ممکن است اتفاق بیفتند که شامل واکنش‌های رادیکال - رادیکال یا واکنش H_2O_2 با رادیکال OH^0 هستند (١٤):

$$OH^0 + OH^0 \rightarrow H_2O_2$$
$$OH^0 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^0$$
$$K = 3.3 \times 10^7\ M^{-1} s^{-1} \quad (٦)$$

رادیکال پراکسید (HO_2^0) که در واکنش‌های بالا تولید شده است، می‌تواند سایر اجزاء تشکیل دهنده محلول مثل یون فرو را اکسید نماید (١٥):

$$K = 1.26 \times 10^6\ M^{-1} s^{-1} \quad (٧)$$
$$HO_2^+ + Fe^{2+} \rightarrow O_2 + Fe^{3+} + H^+$$

تجزیه سریع H_2O_2 که اغلب در واکنش‌های فنتون اتفاق می‌افتد، احتمالاً ناشی از ترکیبی از واکنش‌های نشان داده شده در معادلات (١)، (٢)، (٦) و (٧) است. با توجه به این که واکنش (٢) دارای بالاترین ثابت واکنش (K) است، می‌توان گفت که عامل اصلی تجزیه مواد آلی و به خصوص رنگ‌های موجود در فاضلاب صنایع نساجی مانند فرش و موکت، این واکنش می‌باشد. همچنین بایستی توجه داشت که ممکن است در این سیستم، Fe^{2+} به صورت خودکار و مطابق معادله (٨) تولید شده و به عنوان کاتالیزور عمل نماید (١٤).

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^0 \quad (٨)$$

علی‌رغم تأثیر مطلوب واکنش فنتون در تجزیه آلاینده‌های مقاوم، مقدار مصرف ترکیبات مورد نیاز در این فرآیند اکسیداسیونی، عامل مهمی در تعیین امکان اجرای اقتصادی آن محسوب می‌گردد (١٢،١٣).

وجود کارخانجات متعدد نساجی در شهرها و شهرک‌های کشور و حجم بالای آب مصرفی و متعاقباً تولید فاضلاب با بار آلی بالا که در بسیاری از موارد بدون تصفیه یا با تصفیه اندکی وارد محیط زیست می‌گردد، باعث تخریب محیط زیست و آلودگی منابع آب کشور می‌گردند، ضمن اینکه این گروه از صنایع به دلیل استفاده از مواد آلی گوناگون که بسیاری از آنها توسط فرآیندهای زیستی قابل تجزیه نیستند. لذا هدف از انجام این تحقیق بررسی میزان کاهش بار آلی این گونه فاضلاب‌ها با استفاده از فرآیند فنتون و تعیین شرایط بهینه در این روش تصفیه می‌باشد.

روش کار:

این پژوهش یک مطالعه توصیفی – تحلیلی می‌باشد که در یک راکتور Batch انجام گرفت. اعضاء جامعه آماری نمونه‌های مرکب (۷۲ نمونه آزمایش) از فاضلاب کارخانه تولید فرش و موکت هستند و فاکتورها در واقع متغیرهای کمی گسسته مثل pH، غلظت پراکسید هیدروژن و غلظت سولفات آهن می‌باشند که می‌خواهیم با عوض کردن مقادیر آنها تأثیرشان را بر یک پیامد بسنجیم. بنابراین هر متغیر دارای سطوح مختلف (انتخاب سطح بر اساس پیش آزمون و مطالعات گذشته صورت گرفت) که با استفاده از طرح‌های آزمایش یک عاملی، هر عامل به طور جداگانه و به صورت سه بار تکرار و با ضریب اطمینان ۹۵٪ سطح بهینه آن تعیین شد. آنالیز داده‌ها با استفاده از آزمون تحلیل واریانس و آزمون شفه و با استفاده از نرم‌افزار SPSS 16 و Excel صورت گرفت (۱۹).

نمونه‌های فاضلاب به صورت ترکیبی در ساعات مختلف شبانه روز از فاضلاب خروجی خط تولید کارخانه تهیه شده و به آزمایشگاه منتقل و تا قبل از آزمایش در یخچال و در دمای ٤ ^0C نگهداری شد. رنگ‌های بکار رفته در فرآیند تولید این کارخانه مطابق جدول شماره ۱ بود.

نمونه‌گیری از فاضلاب کارخانه به صورت ماهیانه و طی دو فصل تابستان و پاییز انجام شده که نتایج آن در جدول شماره ۲ ارائه شده است.

جدول شماره ۱- رنگ‌های موجود در فاضلاب مورد استفاده در کارخانه فرش و موکت

نوع رنگ	نام رنگ
آزو	Tectilon Red 559 EU
آزو	Tectilon Orange 4G
آنتروکوئینون	Tectilon Blue 608
آزو	Tectilon Yellow 2G
آزو	Tectilon Red 2B
آنتروکوئینون	Tectilon Blue 4R - 01

سپس جهت دستیابی به اهداف این تحقیق مراحل زیر انجام شد:

ابتدا تأثیر pH اولیه روی راندمان تصفیه در سطوح ۲، ۲/۵، ۳، ۳/۵، ٤، ٤/۵، ۵، و ۵/۵ در مقادیر مصرف $FeSO_4$ و H_2O_2 بترتیب ۵/۵gr/L و ۳۸۵ gr/L مورد بررسی و تحقیق قرار گرفت.

سپس برای تعیین اثر غلظت $FeSO_4$ و H_2O_2 روی راندمان تصفیه فنتون، در حالی که غلظت H_2O_2 در حد ۳۸۵ gr/L ثابت نگه داشته شد، مقدار $FeSO_4$ بین ۱۰/۹ gr/L – ۱/۱ تغییر داده شد. در مرحله بعد در حالی که غلظت $FeSO_4$ در حد ۵/۵ gr/L نگه داشته شد، غلظت H_2O_2 بین ۵۷۷/۵ gr/L– ۱۹/۳ تغییر یافت. در مراحل اولیه و ثانویه محیط واکنش در pH ۳ نگه داشته شد. مقادیر اولیه $FeSO_4$ و H_2O_2 بر اساس آزمایشات مقدماتی می باشد که داده های آن در این مرحله ارائه نشده است. آزمایشات در یک راکتور ناپیوسته مجهز با همزن مغناطیسی به حجم ml ۵۰۰ و با حجم نمونه ml ۲۵۰ انجام شد. pH نمونه با استفاده از H_2SO_4 و NaOH نرمال تنظیم می گردید. ابتدا با اضافه کردن مقادیر مورد نظر از $FeSO_4,7H_2O$ و H_2O_2 به نمونه با استفاده از همزن مغناطیسی، به هم زده می شد. با توجه به اینکه زمان تعادل واکنش ها بر اساس گزارشات محققین قبلی(۹–۷ و ۱۲–۱۱)، ۳۰min–۱۰ اعلام شده بود، در این تحقیق، جهت اطمینان از تکمیل واکنش ها، زمان واکنش ۳۰min در نظر گرفته شد. سپس به نمونه ها مدت ۳۰min فرصت ته نشینی داد شده و از زلال آب رویی نمونه گیری می شد. سپس pH آن در حدود ۷ و اندکی بالاتر تنظیم می شد. بعد از ۲ ساعت از این مایع نمونه گیری و آزمایشات COD و TOC انجام می شد. آزمایش COD بعد از فرایند اکسیداسیون فنتون و انعقاد فنتونی، یعنی بعد از تصفیه کلی انجام می شد. در حالی که آزمایش TOC در دو مرحله بعد از اکسیداسیون با فنتون و پس از انعقاد فنتونی انجام می شد. زیرا اگر نمونه آب یا فاضلاب حاوی H_2O_2 باشد، می تواند در آزمایش استاندارد COD مداخله نماید. چون که یون های دی کرومات در محلول های اسیدی با H_2O_2 واکنش می دهند(۷). بنابر این COD فقط بعد از انعقاد اندازه گیری می شد. از آنجایی که H_2O_2 در شرایط قلیایی ناپایدار است، افزایش pH در حدود ۷ و بالاتر که جهت انجام فرایند انعقاد صورت می گیرد، باعث تجزیه H_2O_2 باقیمانده در محیط و تبدیل آن به اکسیژن و آب می گردد و بدین ترتیب قدرت اکسید کنندگی آن از بین می رود(۷). بنابر این از این پس هیچگونه مداخله ای در آزمایشCOD صورت نخواهد گرفت. در حالی که وجود H_2O_2

در نمونه، در نتایج آزمایش TOC هیچگونه تداخلی ندارد. بدین ترتیب این آزمایش بلافاصله بعد از پایان هر دو مرحله از تصفیه با فنتون انجام می شد. در این تحقیق، کلیه آزمایشات سه بار تکرار شدند. تمامی آزمایشات این تحقیق در هر مرحله، همزمان و بصورت موازی انجام می شد. در آزمایشات COD و TOC مقادیر میانگین سه بار تکرار، به عنوان نتیجه بیان می شد. کلیه مراحل این تحقیق و آزمایشات در درجه حرارت محیط آزمایشگاه (۳±۲۵) انجام شد.

مواد مصرفی شامل H_2O_2 (۳۵٪ با دانسیته ۱/۱۳Kg/L) و $FeSO_4, 7H_2O$ در این تحقیق ساخت شرکت Merck بودند. آزمایش TOC با استفاده از دستگاه سنجش TOC مدل ANATOC II ساخت شرکت SGE (استرالیا) انجام شد. آزمایش pH با استفاده از pH متر مدل Jenway Ltd،UK 2906و پروب pH متر مدل G-05992-55,Cole Parmer Co, USA انجام شد. سایر آزمایشات بر اساس کتاب روش های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب (۲۰) انجام شد.

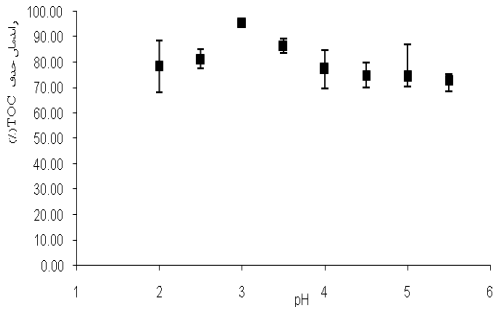
نتایج:

خصوصیات کیفی فاضلاب به کار رفته در این تحقیق در جدول شماره ۲ ارائه شده است.

جدول شماره ۲- خصوصیات کیفی فاضلاب کارخانه تولید فرش و موکت مورد مطالعه

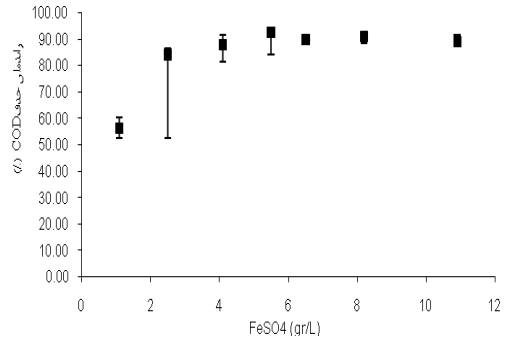
پارامتر	مقدار $\bar{X}$ ±S.D
pH	۶/۵٤ ± ۱/۲
هدایت الکتریکی(µS/Cm)	۹۵۰ ± ۲۰
TOC(mg/L)	۷۰۰ ± ۳۰
COD(mg/L)	۱۶۰۰ ± ۵۰
TSS(mg/L)	۲۸۰±۲۰
TDS(mg/L)	۹۰۰±۳۰
TVS(mg/L)	۸۵۰±٤۰
قلیائیت(mg/L as CaCo3)	۱۸۰±۳۰
اسیدیته(mg/L as CaCo3)	٤۰±۳/۵

نتایج تغییرات TOC در pHهای مختلف در جدول شماره ۳ و شکل (۱) ارائه شده است.



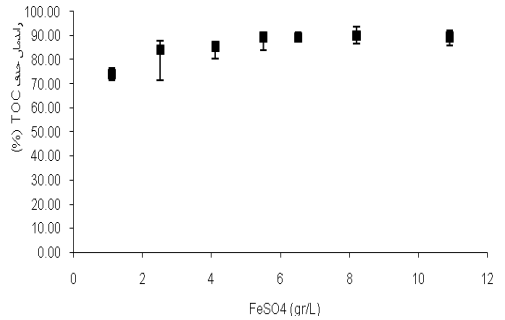
شکل ۱- نمودار تغییرات TOC در pH مختلف (TOC= ۷۰۰ mg/L، $FeSO_4$ و H_2O_2 به ترتیب برابر با ۵/۵ gr/L و ۳۸۵ gr/L)

نتایج تغییرات COD در سطوح مختلف غلظت $FeSO_4$ در جدول شماره ٤ و شکل (۲) ارائه شده است.



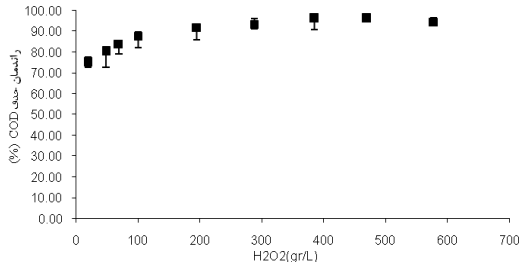
شکل ۲- نمودار تغییرات COD در غلظت های مختلف $FeSO_4$ (COD= ۱۶۰۰ mg/L، pH ۳ و H_2O_2 برابر با ۳۸۵ gr/L)

نتایج تغییرات TOC در سطوح مختلف غلظت $FeSO_4$ در جدول شماره ۵ و شکل (۳) ارائه شده است.

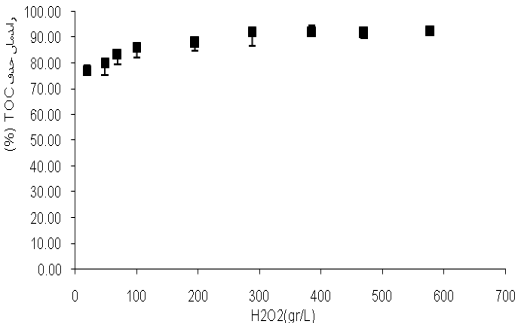


شکل ۳- نمودار تغییرات TOC در غلظت های مختلف $FeSO_4$ (TOC= ۷۰۰ mg/L، pH ۳ و H_2O_2 برابر با ۳۸۵ gr/L)

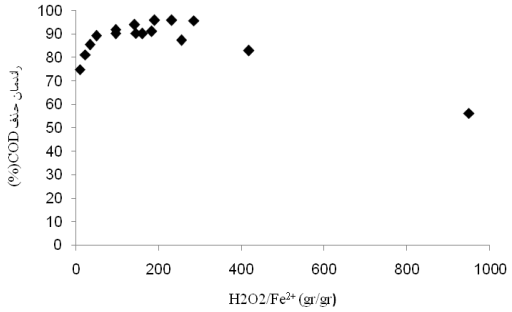
نتایج تغییرات COD در سطوح مختلف غلظت H_2O_2 در جدول شماره ٦ و شکل (٤) ارائه شده است.



شکل ۴- نمودار تغییرات COD درغلظت های مختلف H_2O_2 (COD= ۱۶۰۰ mg/L، pH ۳ و $FeSO_4$ برابر با ۵/۵ gr/L)



شکل ۵- نمودار تغییرات TOC درغلظت های مختلف H_2O_2 (TOC= ۷۰۰ mg/L، pH ۳ و $FeSO_4$ برابر با ۵/۵ gr/L)



شکل ۶- اثر نسبت H_2O_2/Fe^{2+} روی حذف COD در pH بهینه ۳

جدول شماره ۳- مقایسه سطوح مختلف فاکتور pH جهت تعیین حد بهینه حذف TOC با ضریب اطمینان ۹۵٪

pH(I)	pH (J)	(I-J) میانگین انحرافات	S.E.	Sig.	ضریب اطمینان ۹۵٪	
					حداقل	حداکثر
۳	۲	۱۷	۱/۷٦	< ۰/۰۰۱	۹/٤۳	۲٤/۵۷
	۲/۵	۱٤/۳۳	۱/۷٦	< ۰/۰۰۱	٦/۷٦	۲۱/۹
	۳/۵	۹	۱/۷٦	۰/۰۱٤	۱/٤۳	۱٦/۵۷
	٤	۱۸/۳۳	۱/۷٦	< ۰/۰۰۱	۱۰/۷٦	۲۵/۹
	٤/۵	۲۰/٦۷	۱/۷٦	< ۰/۰۰۱	۱۳/۱	۲۸/۲٤
	۵	۲۱/۳۳	۱/۷٦	< ۰/۰۰۱	۱۳/۷٦	۲۸/۹

جدول شماره ۴- مقایسه سطوح مختلف غلظت$FeSO_4$ جهت تعیین حد بهینه حذف COD با ضریب اطمینان ۹۵٪

مقدار FeSO4(gr/L) (I)	مقدارFeSO4(gr/L) (J)	(I-J) میانگین انحرافات	S.E.	Sig.	ضریب اطمینان ۹۵٪	
					حداقل	حداکثر
۵/۵	۱/۱	۳٦	۰/۸۳۷	<۰/۰۰۱	۳۲/۵٤	۳۹/۵
	۲/۵	۸/۳۳	۰/۸۳۷	<۰/۰۰۱	٤/۸۷	۱۱/۷۹
	٤/۱	٤/٦۷	۰/۸۳۷	۰/۰۰۵	۱/۲	۸/۱۳
	٦/۵	۲/٦۷	۰/۸۳۷	۰/۱۹٦	-۰/۷۹	٦/۱۳
	۸/۲	۱/٤۳	۰/۸۳۷	۰/۸۰۷	-۲/۰۲	٤/۹
	۱۰/۹	۳/۳۳	۰/۸۳۷	۰/۰٦۳	-۰/۱۳	٦/۸

جدول شماره ۵- مقایسه سطوح مختلف غلظت $FeSO_4$ جهت تعیین حد بهینه حذف TOC با ضریب اطمینان ۹۵٪

مقدار FeSO4(gr/L) (I)	مقدارFeSO4(gr/L) (J)	(I-J) میانگین انحرافات	S.E.	Sig.	ضریب اطمینان ۹۵٪	
					حداقل	حداکثر
۵/۵	۱/۱	۱۵/۲۳	۰/۹	<۰/۰۰۱	۱۱/۵	۱۸/۹۶
	۲/۵	۵/۲۳	۰/۹	<۰/۰۰۱	۱/۵	۸/۹۶
	٤/۱	۳/۹	۰/۹	۰/۰۰۵	۰/۱۷	۷/٦۳
	٦/۵	۰/۳۳	۰/۹	۰/۱۹٦	-۳/٤	٤/۰٦
	۸/۲	-٤/۳۳	۰/۹	۰/۸۰۷	-٤/۱٦	۳/۳
	۱۰/۹	۰	۰/۹	۰/۰٦۳	-۳/۷۳	۳/۷۳

جدول شماره ۶- مقایسه سطوح مختلف غلظت $FeSO_4$ جهت تعیین حد بهینه حذف TOC با ضریب اطمینان ۹۵٪

مقدار H2O2(gr/L) (I)	H2O2 (gr/L) (J)) مقدار	(I-J) میانگین انحرافات	S.E.	Sig.	ضریب اطمینان ۹۵٪	
					حداقل	حداکثر
۳۸۵	۱۹/۳	۲۱/۰٦	۰/۵۸	<۰/۰۰۱	۱۸/۵	۲۳/٦۷
	٤۸/۳	۱۵/۸۳	۰/۵۸	<۰/۰۰۱	۱۳/۲۳	۱۸/٤٤
	٦۹	۱۲/۳۳	۰/۵۸	<۰/۰۰۱	۹/۷۳	۱٤/۹۳
	۱۰۰	۸/٤	۰/۵۸	<۰/۰۰۱	۵/۷۹	۱۱
	۱۹۵	٤/٤۳	۰/۵۸	<۰/۰۰۱	۱/۸۳	۷/۰٤
	۲۸۸	۲/۷۳	۰/۵۸	۰/۰۳۵	۰/۱۳	۵/۳۵
	٤۷۰	۰	۰/۵۸	۱	-۲/٦	۲/٦
	۵۷۷/۵	۱/٤۳	۰/۵۸	۰/٦٤	۱/۱۷	٤/۰٤

جدول شماره ۷- مقایسه سطوح مختلف غلظت H_2O_2 جهت تعیین حد بهینه حذف TOC با ضریب اطمینان ۹۵٪

مقدار H2O2(gr/L) (I)	H2O2 (gr/L) (J)) مقدار	(I-J) میانگین انحرافات	S.E.	Sig.	ضریب اطمینان ۹۵٪	
					حداقل	حداکثر
۲۸۸	۱۹/۳	۱٤/۹۷	۰/٤۹	<۰/۰۰۱	۱۲/۷٦	۱۷/۱۷
	٤۸/۳	۱۱/۹۷	۰/٤۹	<۰/۰۰۱	۹/۷٦	۱٤/۱۷
	٦۹	۸/۷	۰/٤۹	<۰/۰۰۱	٦/۵	۱۰/۹
	۱۰۰	۵/۹۳	۰/٤۹	<۰/۰۰۱	۳/۷	۸/۱
	۱۹۵	٤/۳	۰/٤۹	<۰/۰۰۱	۲/۱	٦/۵
	۳۸۵	۰/۱	۰/٤۹	۱	-۲/۱	۲/۳
	٤۷۰	۰/۵۳	۰/٤۹	۰/۹۹	-۱/٦۷	۲/۷۳
	۵۷۷/۵	-۰/٤۳	۰/٤۹	۰/۹۹	-۲/٦۳	۱/۷۷

بحث و نتیجه‌گیری:

در این قسمت با توجه به نمودارهای استخراجی از نتایج، اثر هر یک از عوامل در کاهش با آلی به صورت جداگانه مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرند.

اثر pH:

آنالیز آماری نشان داد pH یک عامل موثر در پیشرفت این فرآیند است ($F= ٤۷/٦۵$ و $P<۰/۰۰۱$). همان گونه که در شکل (۱) و جدول شماره ۳ قابل مشاهده است، pH در فرآیند اکسیداسیون فنتون نقش بسیار مهم و قابل توجهی دارد. ضمن این که در مقادیر خارج از محدوده بهینه، تجزیه مواد آلی به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. در این تحقیق، pH بهینه معادل ۳ بدست آمد که با سطوح دیگر اختلاف معنی‌دار است، در مقادیر pH های بالاتر و پایین‌تر از مقدار بهینه راندمان فرآیند فنتون به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت. در فرآیند اکسیداسیون فنتون، pH نقش بسیار مهمی در فرآیند تولید رادیکال هیدروکسیل (OH^0) دارد (۱۳-۱۱). در pH های بالاتر، به دلیل ایجاد

کمپلکس‌های هیدروکسو فریک، تولید رادیکال OH^0 کندتر می‌گردد. وقتی که pH بالاتر از ۹ باشد، بیشترین کمپلکسی که شکل می‌گیرد، $^+[Fe(OH)_4]$ است (۱۷). از طرف دیگر، در pH خیلی پایین (کمتر از ۲)، به دلیل ایجاد کمپلکس‌های $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ که واکنش آن با H_2O_2 در مقایسه کمپلکس $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ بسیار کندتر است، سرعت واکنش‌ها کند است. به علاوه، در غلظت‌های بالای H^+، پر اکسید هیدروژن محلول شده و یون پایدار اکسونیوم $[H_3O_2]^+$ بوجود می‌آید.

یون اکسونیوم ایجاد خاصیت الکتروفیلی در پراکسید نموده و احتمالاً باعث کاهش واکنش‌پذیری آن با یون Fe^{2+} می‌گردد (۲۱). بنابراین بایستی مقدار pH اولیه در محدوده اسیدی (٤-۲) باشد تا حداکثر رادیکال OH^0 تولید گردیده و بدین ترتیب حداکثر ترکیبات آلی را اکسید نمایند (۲۲،۲۳). با این حال، آلاتون و تکسوی فاضلاب حاوی رنگ‌های اسیدی با COD اولیه ۲۷۰۰mg/L را در طی زمان واکنش ۳۰min مورد اکسیداسیون فنتونی قرار دادند و عنوان نمودند که راندمان حذف به pH حساس نیست (۲٤). اما در این مطالعه اختلاف راندمانی در سطوح مختلف این فاکتور تفاوت ۱۵ تا ۲۰ درصدی قابل مشاهده است.

اثر غلظت H_2O_2 و $FeSO_4$

با ثابت نگه داشتن pH و غلظت H_2O_2 به ترتیب روی ۳ و ۳۸۵mg/L و تغییر غلظت $FeSO_4$ بین gr/L ۱۰/۹ – ۱/۱ اثر آن روی حذف TOC و COD مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیز آماری نشان داد غلظت $FeSO_4$ یک عامل موثر در پیشرفت این فرآیند است ($F= ٤٥٢/٧٩$ و $P<٠/٠٠١$). همان گونه که در جدول شماره ٤ و شکل (۲) نشان داده شده است، با افزایش مقدار $FeSO_4$ از gr/L ۱/۱ تا gr/L ۵/۵، راندمان حذف COD از ۵۷/۵٪ به ۹۱/۵٪ افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توان گفت که افزایش مقدار Fe^{2+} منجر به افزایش تولید OH^0 شده که نه تنها باعث اکسیداسیون مواد آلی می‌شود، بلکه باعث افزایش نرخ فرآیند انعقاد شده که در نتیجه راندمان حذف COD بهبود می‌یابد. در بالاترین مقدار، راندمان حذف COD در حدود ۹۱/۵٪ – ۹۱٪ ثابت ماند که نشان‌دهنده محدودیت H_2O_2 در تولید بیشتر OH^0 است.

آنالیز آماری نشان داد که غلظت $FeSO_4$ یک عامل موثر در پیشرفت تجزیه TOC در فرآیند اکسیداسیون فنتون است ($F= ٧٨/٠٩$ و $P<٠/٠٠١$). همان گونه که در جدول شماره ۵ و شکل (۳) مشاهده می‌گردد، با افزایش واکنش گر $FeSO_4$ تا غلظت gr/L ۵/۵ راندمان اکسیداسیون فنتون با افزایش مقدار این واکنش گر افزایش می‌یابد. از این غلظت به بعد علیرغم افزایش راندمان حذف TOC، این مقدار قابل توجه نبوده و با توجه به جدول شماره ۵، از لحاظ آماری معنی‌دار نیست. بنابراین این مقدار از واکنش گر $FeSO_4$ بهینه محسوب می‌گردد. در غلظت‌های پایین $FeSO_4$، راندمان حذف TOC کاهش می‌یابد که به احتمال زیاد در اثر تولید کمتر OH^0 به دلیل وجود مقادیر پایین Fe^{2+} در محیط واکنش است.

اثر غلظت H_2O_2 روی تصفیه فنتون در محدوده غلظت gr/L ۵۷۷/۵– ۱۹/۳، با ثابت نگه داشتن غلظت $FeSO_4$ و pH به ترتیب در gr/L ۵/۵ و ۳ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز آماری نشان داد که غلظت H_2O_2 یک عامل موثر در پیشرفت تجزیه COD در طی فرآیند اکسیداسیون فنتون است ($F=٣٧٧/٠٢$ و $P<٠/٠٠١$). همان گونه که در جدول شماره ٦ و شکل (٤) مشاهده می‌گردد، در غلظت اولیه H_2O_2 برابر gr/L ۱۹/۳ راندمان حذف COD معادل ۷۵٪ است و با افزایش غلظت H_2O_2 به gr/L ۳۸۵، در نتیجه افزایش تولید OH^0، راندمان حذف به ۹۵٪ می‌رسد که بالاترین مقدار است. اما با افزایش بیشتر غلظت H_2O_2، هیچ گونه افزایشی در راندمان حذف COD مشاهده نگردید، که احتمالاً به دلیل کمبود یون Fe^{2+} برای واکنش با H_2O_2 است.

همچنین بر اساس نتایج آنالیز آماری، غلظت H_2O_2 یک عامل موثر در پیشرفت کاهش TOC در طی فرآیند اکسیداسیون فنتون است ($F=٢٧٠/٢$ و $P<٠/٠٠١$). همان گونه که در جدول شماره ۷ و شکل (۵) مشاهده می‌گردد، با افزایش مقدار H_2O_2 حذف TOC افزایش می‌یابد. بر اساس نتایج بدست آمده از این تحقیق، تقریباً تمام حذف مواد آلی مربوط به مرحله اکسیداسیون است. در مقابل، نتایج تحقیق بائه و همکاران در تصفیه فاضلاب صنایع نساجی که با بکارگیری فرآیند فنتون انجام شده، نشان داد که در مقایسه با اکسیداسیون فنتون، بخش عمده حذف COD در طی مرحله انعقاد فنتونی با یون فریک حاصل گردیده

است (۲۵). این اختلاف ممکن است ناشی از اختلاف رنگ‌های موجود در فاضلاب‌های مورد مطالعه باشد. علاوه بر این، آنها فرآیند فنتون را برای تصفیه فاضلاب نساجی که مورد پیش تصفیه بیولوژیکی قرار گرفته بود، بکار گرفته‌اند که احتمالاً خصوصیات مواد آلی موجود در آن تغییر یافته است. همچنین همان گونه که در شکل (۵) قابل مشاهده است، راندمان اکسیداسیون TOC توسط فنتون، با افزایش مقدار H_2O_2 در دامنه ۲۸۸ gr/L – ۱۹/۳ افزایش می‌یابد. این نتایج با یافته های کانگ و هانگ که اعلام کرده‌اند، با افزایش مقدار H_2O_2، راندمان اکسیداسیون فنتون افزایش یافته است، مطابقت دارد (۲۶). مقادیر ۳۸۵gr/L و ۵/۵ gr/L به ترتیب برای H_2O_2 و $FeSO_4$ بدست آمده برای حذف ۹۵٪ از COD در این تحقیق، به طور قابل ملاحظه‌ای بالاتر از مقادیر اعلام شده در مطالعات قبلی انجام شده روی تصفیه فاضلاب‌های رنگی مصنوعی با بکارگیری فنتون است. یافته‌های مطالعات کانگ و چانگ بر روی تصفیه فاضلاب سینتتیک رنگی نساجی نشان داد، زمانی که غلظت H_2O_2 و Fe^{2+} در محیط واکنش فنتون ۳۰۰ mg/L بود، راندمان حذف COD، ۹۰٪ و ۸۵٪ بود (۹). به همین ترتیب، نتایج تحقیق مارکو و همکاران روی تصفیه انواع فاضلاب سینتتیک رنگی با استفاده از فرآیند فنتون نشان داد که مقدار مصرف H_2O_2 در محدوده ۵۸۴ mg/L– ۲۹۲ و $FeSO_4$ در محدوده ۵۰۰ mg/L – ۸۲ دارای راندمان حدود ۹۰٪ بود (۱۲). همچنین این محقق اعلام کرد، زمانی که در محیط واکنش مواد پخش کننده رنگ وجود دارد و فاضلاب حاوی مقدار ۰/۳ gr/L رنگ بود، مقدار مصرف H_2O_2 از ۲۹۲ mg/L تا ۲۰۴۲ mg/L و مقدار مصرف $FeSO_4$ از ۳۳۳ mg/L تا ۶۶۶ mg/L افزایش یافت. بنابراین تفاوت فاحش در مقدار مصرف $FeSO_4$ و H_2O_2 در این تحقیق که روی فاضلاب واقعی انجام شده، ناشی از وجود مواد پخش‌کننده، مواد کمکی، تنظیم‌کننده‌های pH، مواد پاک‌کننده و تجزیه کننده در فاضلاب واقعی تولید شده در کارخانه فرش می‌باشد. در تأیید این مطلب، نتایج تحقیق گوئدس و همکاران نشان داد که در تصفیه فاضلاب واقعی کارخانه پخت چوب پنبه با COD حدود ۵۰۰۰ mg/L، با بکارگیری فرآیند فنتون، مقدار مصرف H_2O_2 بسیار بالا (۱۰/۶ gr/L) بود (۲۷).

اثر نسبت H_2O_2/Fe^{2+}:

برای یافتن نسبت بهینه H_2O_2/Fe^{2+} (gr/gr) در شکل (۶) راندمان حذف COD در مقابل نسبت های مختلف H_2O_2/Fe^{2+} رسم شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش این نسبت تا ۹۵، راندمان حذف COD افزایش می‌یابد و از ۹۵ تا ۲۹۰ هیچ گونه تغییری مشاهده نمی‌گردد و بالاتر از ۲۹۰ باعث کاهش راندمان حذف COD می‌گردد. حذف در جایی کمتر مشاهده شد که غلظت یون فرو یا H_2O_2 زیاد بود، یعنی در جایی که نسبت H_2O_2/Fe^{2+} در بالاترین یا پایین‌ترین مقدار بود. بنابراین به نظر می‌رسد که بیشترین راندمان حذف COD در فاضلاب مخلوط کارخانه فرش در نسبت H_2O_2/Fe^{2+} بین (gr/gr) ۲۹۰-۹۵ باشد که معادل نسبت مولی ۴۷۰ – ۱۵۳ است. مطالعات مختلفی که در سیستم‌های متفاوتی در تصفیه فاضلاب‌های رنگی انجام شده‌اند، نسبت‌های مختلفی از H_2O_2/Fe^{2+} را به عنوان نسبت بهینه تصفیه اعلام نموده‌اند. نتایج مطالعه کاسرو و همکاران نشان داد که نسبت مولی مورد نیاز برای اکسیداسیون آمین با COD برابر با ۱۲۰۰ mg/L معادل ۴۰ – ۵ است (۲۸).

نتایج تحقیق سولوژنکو و همکاران روی اکسیداسیون فنتونی رنگ اکتیو آزو زرد شماره 2KT با غلظت ۴۰ mg/L که در دامنه نسبتاً وسیعی از نسبت مولی H_2O_2/Fe^{2+} (۳۴۰–۵/۸) انجام شد، نشان داد که با زمان واکنش ثابت، بهترین نتایج در نسبت ۳۴۰ بدست می‌آید (۱۳). مطالعه باربنی و همکاران روی اکسیداسیون کلروفنل نشان داد که نسبت وزنی ۱۰۰ مناسب است (۲۹). نتایج مطالعه مارکو و همکاران روی ۵ فاضلاب رنگی سینتتیک با COD مختلف (۲۷۰۰ mg/L – ۱۲۰۰) با نسبت‌های وزنی ۹–۳، راندمان حذف COD را حدود ۹۰٪ نشان داد (۱۲).

در مطالعات کانگ و هانگ در تصفیه ترکیبات آلیفاتیک کلرینه با استفاده از فنتون این نسبت وزنی ۱۱ – ۵ بدست آمد (۲۶). در حالی که تانگ و تاسوس نسبت مولی H_2O_2/Fe^{2+} برای اکسیداسیون بروموفرم در غلظت ۲۹۵ µgr/L – ۴۹/۲ را بین ۵:۱ – ۲:۱ اعلام نمودند (۷). همچنین نتیجه تحقیقات کوچانی و لوگوسکی نشان داد که نسبت مولی H_2O_2/Fe^{2+} برابر با ۲:۱۰/۵ را برای تصفیه فاضلاب‌های صنایع تولید فرش بهینه است (۱۸).

با توجه به نتایج متفاوتی که در بالا به آنها اشاره شد، نسبت H_2O_2/Fe^{2+} دارای دامنه تغییرات وسیعی است که به عواملی

مثل نوع مواد آلی و میزان بارگذاری بستگی دارد. در مقایسه با نتایج سایر محققینی که در بالا به آنها اشاره شد، نسبت بدست آمده در این تحقیق به میزان بسیار زیادی بالا است. این اختلاف ممکن است مربوط به نوع مواد آلی موجود در فاضلاب و میزان بار آلی به کار رفته در فرآیند باشد. علاوه بر این به دلیل استفاده از فاضلاب واقعی در این تحقیق، عواملی مثل وجود مواد کمکی، پاک کننده‌ها و مواد پخش‌کننده رنگ‌ها نیز می‌توانند در افزایش نسبت H_2O_2/Fe^{2+} موثر باشند.

منابع References

1. Long, C., Lu, Z.Y., Li, A.M., Liu,W., Jiang, Z.M., Chen, J.L., Zhang, Q.X. Adsorption of reactive dyes onto polymeric adsorbents:effect of pore structur and surface chemistry group of adsorbent on adsorptive properties,Sep. Purif. Technol. 2005; 44 : 115–120.
2. Ku ˇ si ´ c, H., Bo ˇ zi ´ c, A.L., Koprivanac, N. Fenton type processes for minimization of organic content in colored wastewaters. Part I. Processes Optimization, Dyes Pigments 2007;74: 380–387.
3. Hang, Xu., Dongxiang Zhang , Wenguo Xu. Monitoring of decolorization kinetics of Reactive Brilliant Blue X-BR by online spectrophotometric method in Fenton oxidation process, Journal of Hazardous Materials, 2008; 158 : 445–453.
4. Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad,M.N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, Water Res. 2000; 34: 927–935.
5. Kritikos, D.E., Xekoukoulotakis, N.P., Psillakis, E., Mantzavinos, D. Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solution: effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation, Water Res. 2007; 41: 2236–2246.
6. Ku ˇ si ´ c, H., Koprivanac, N., Bo ˇ zi ´ c, A.L., Selanec, I. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: a kinetic study, J. Hazard. Mater. 2006 ; 136 : 632–644.
7. Gulkaya, I., Surucu,G.A., Dilek, F.B. Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater, J. Hazard. Mater. 2006; 136 : 763–769.
8. Ramirez, J.H., Costa, C.A., Madeira, L.M., Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent, Catal. Today 2005; 107 : 68–76.
9. Tekin, H., Bilkay,O., Ataberk, S.S., Balta, T.H., Ceribasi, I.H., Sanin, F.D., Dilek, F.B., Yetis, U. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater, J. Hazard. Mater. 2006; 136 : 258–265.
10. Szpyrkowicz, L., Kaul, S.N., Neti, R.N. Tannery wastewater treatment by electrooxidation coupled with a biological process, J. Appl. Electrochem. 2005 ; 35: 381–390.
11. Rajaa Idel-aouad, Manuel Valiente, Abdlrani Yaacoubi, Boumediene Tanouti, Montserrat López-Mesas Rapid decolourization and mineralization of the azo dye C.I. Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction, J. Hazard. Mater. 2011; 186 : 745–750.
12. Marco, S., Lucas, Jose A. Peres Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. Dyes and Pigments 2006; 71(3) : 238-244.
13. Solozhenko E.G., Soboleva N.M., Goncharuk V.V., Decolonization of azo dye solutions by Fenton's oxidation, Water Res. 1995; 29 : 2206–2210.

14. Ashraf S.S., Muhammad A.R., Alhadrami S., Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts, Dyes Pigments. 2006; 69 : 74–78.

15. Lodha, B., Chaudhari, S., Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions, J. Hazard. Mater. 2007; 148 : 459–466.

16. Muruganandham, M.., Swaminathan, M., Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, Dyes Pigm. 2004; 63 : 315–321.

17. Zhang H., Choi H.J., Huang C.P., Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate, J. Hazard. Mater. 2005; 125 : 166– 174.

18. Kochany J., Lugowski A., Application of Fenton's reagent and activated carbon for removal of nitrification inhibitors, Environ. Technol. 1998; 19 : 425–429.

19. Montgomery, D.C. Design and Analysis of experiments, John Willy and sons, INC. New York, USA. 2001.

20. American Public Health Association (APHA). Standard methods for the examination of water and waste water. 21st ed, ; 2005; Washington, DC, USA.

21. Bianco,B., Michelis, I. D., Vegliò, F., Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. J. Haz.Mater. 2011; 186 : 1733–1738.

22. Hsueh,C.L., Huang, Y.H., Wang, C.C., Chen, C.Y. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. Chemosphere 2005; 58(10) : 1409-1414.

23. Kavitha V., Palanivelu K., Destruction of cresols by Fenton oxidation process, Water Res. 2005; 39 : 3062–3072.

24. Alaton I.A., Teksoy S., Acid dye bath effluent pretreatment using Fenton's reagent: process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity, Dyes and Pigments, 2007; 73: 31-39.

25. Bae W., Lee S.H., Ko G.B., Evaluation of predominant reaction mechanisms for the Fenton process in textile dying wastewater treatment, Water Sci. Technol. 2004; 49 : 91–96.

26. Kang Y.W., Hwang K.Y., Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, Water Res. 2000; 34 : 2786–2790.

27. Guedes A.M.F.M. Madeira., L.M.P., Boaventura R.A.R., Costa C.A.V., Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis, Water Res. 2003; 37 : 3061–3069.

28. Casero] I., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D., Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's Reagent, Water Res. 1997; 31 : 1985–1995.

29. Beltran J, Torregrosa J, Dominguez JR. Advanced oxidation processes for the degradation of p-hydroxybenzoic acid 2: Photo-assisted fenton oxidation, J, Chem. *Biotechnol*. 2001;76(12):1243-1248.

Treatment feasibility of carpet industry wastewater using Fenton

H.A. Jamali, PhD [1] K. Dindarloo, PhD [2]

Assistant Professor Department of Environmental Health [1], Qazvin University of Medical Sciences, Qazvin, Iran. Assistant Professor Department of Environmental Health [2], Social Determinants on Health Promotion Research Center, Hormozgan University of Medical Sciences, Bandar Abbas, Iran.

(Received 18 Aug, 2015 Accepted 16 Oct, 2015)

ABSTRACT

Introduction: Because of high water consumption, carpeting industries produce high levels of waste water which as a result of using different dyes in production processes their treatment feasibility is very low which is a threat for environment. This study conducted to evaluate the treatment feasibility of carpet industry wastewater using Fenton.

Methods: This descriptive-analytical study conducted in a batch reactor. From carpeting industries 72 wastewater samples were taken. The effect of changing the level of variables such as pH, Hydrogen peroxide, and Iron sulfate on wastewater treatment feasibility was measured and by repeating the experiments the optimum level of each variable was determined with a confidence level of 95%. TOC was measured using ANATOC II TOC measurement instrument. All experiments were performed according to standard method. Data were analyzed using SPSS and Excel Software.

Results: Results indicated that the best pH for removal of organic material in Fenton process is 3. COD removal efficiency revealed to be 95% when using 5.5 g/L $FeSO_4$ and 385 g/L H_2O_2 in pH 3. H_2O/Fe^{2+} ratio for maximum removal of COD was 95-10.

Conclusion: According to our results, carpeting wastewater organic materials can be efficiently removed using Fenton process. It was also revealed that factors such as pH, the amount of reagents, and H_2O/Fe^{2+} ratio affect the Fenton oxidation process.

Correspondence:
K. Dindarloo, PhD.
Social Determinants in Health Promotion Research Center, Hormozgan University of Medical Sciences.
Bandar Abbas, Iran
Tel:+98 76 33338583
Email:
kdindarloo@yahoo.com

Key words: Industrial Wastewater, Treatment, Dye, Fenton process, Oxidation