

حذف فسفر از محلول آبی به وسیله فرآیند اکسیداسیون فنتون

محمد ملکوتیان^۱

محمد رضا حیدری^{۲*}

moheidari86@gmail.com

فهیمه اسدی^۳

تاریخ دریافت: ۹۳/۸/۱۶

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۱/۱۲

چکیده

زمینه و هدف: فسفر یکی از مهم ترین آلاینده های محیط های آبی می باشد. آلودگی فسفر در منابع آب های سطحی و زیرزمینی از استفاده مفرط کود در زمین های کشاورزی کنترل نشده و تخلیه فاضلاب های تصفیه نشده نشات می گیرد. تخلیه این عنصر در محیط اثرات بهداشتی بسیار زیادی دارد. این پژوهش با هدف بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون فنتون در کاهش فسفر از محلول آبی انجام گرفت.

روش بررسی: این تحقیق حاصل یک مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی می باشد. در این مطالعه تاثیر پارامترهای متغیر شامل pH، غلظت Fe^{+2} ، غلظت H_2O_2 ، زمان تماس و غلظت اولیه فسفر در حذف فسفر به وسیله فرآیند فنتون از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: نتایج به دست آمده نشان داد که فرآیند فنتون قادر به حذف ۹۷ درصد فسفر می باشد به گونه ای که بیش ترین درصد حذف فسفر در نسبت غلظت $H_2O_2 / Fe^{+2} = 2200/1000 \text{ mg/l}$ ، زمان تماس ۶۰ دقیقه و $pH = 3/5$ مشاهده گردید. نتایج آزمون آماری SPSS نشان داد که میانگین غلظت در تمامی متغیرها قبل و بعد از انجام فرآیند اختلاف معنی داری داشت ($P < 0/05$).

بحث و نتیجه گیری: نتایج این پژوهش کارایی مطلوبی در حذف فسفر به وسیله فنتون در تصفیه آب و کنترل آلاینده نشان داد. فرآیند فنتون یک فرآیند موثر در حذف مواد آلی مانند فسفر از آب از لحاظ میزان راندمان حذف و هزینه مقرون به صرفه تر در مقایسه با دیگر فرآیندهای حذف این آلاینده ها می باشد. در ضمن جهت دستیابی به روش های ترکیبی کامل تر و بهتر توصیه می شود در سایر مطالعات راندمان حذف به وسیله این فرآیند را با استفاده از ترکیب با اکسیدان های دیگری مانند تابش فرابنفش و ... ارتقاء داد.

واژه های کلیدی: حذف، فسفر، فنتون، محلول آبی

۱- استاد مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران.

۲- عضو هیات علمی گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی بم، بم، ایران* (مسوول مکاتبات)

۳- کارشناس بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی زابل.

Removal of phosphor from Aqueous Solution by Fenton Oxidation Process

Mohammad Malakootian¹

Mohammadreza Heidari^{2*}

moheidari86@gmail.com

Fahimeh Asadi³

Abstract

Introduction: phosphor is considered among the major pollutants in water environments. phosphor contamination in surface water and groundwater resources originates mainly from the excessive use of fertilizers and uncontrolled land discharges of untreated wastewater. Discharge of it into the environment causes very health impact. The aim of this study was to investigate the efficiency of Fenton's advanced oxidation process (H_2O_2/Fe^{+2}) in phosphor removal from aqueous solutions.

Materials & Methods: This is an experimental study which is carried out in laboratory scale. In this study, the effect of the important operational variables including pH, Fe^{+2} dosage, H_2O_2 dosage, initial phosphor concentration, and Contact time were evaluated on the phosphate removal from Aqueous Solution by Fenton has been investigated.

Findings: The results showed that this method has the ability to remove phosphor from aqueous solutions to less than standard level WHO ($\leq 1\text{mg/l}$). pH, ratio H_2O_2 / Fe^{+2} and Contact time have direct effect and initial phosphor concentration has reverse effect of phosphor removal. The results showed that the Fenton process, can reach can reach respectively 97% phosphor removal. So that optimum condition of the phosphor removal is in the Ratio H_2O_2 / Fe^{+2} dosage = 2200 /1000 mg/l, contact time of 60 min, pH = 3.5 in initial phosphor Concentration in 100mg /L. SPSS statistical test showed that the mean concentration in the before and after doing all process variables, there were significant differences ($P \leq 0.05$).

Discussion & Conclusion: As the results show, the efficient removal of phosphate by using Fenton process is desirable in the water treatment and pollution control. The results of the study, is consistent with similar cases by other researchers

Key words: Removal, Phosphor, Fenton Process, Aqueous Solution

1- Expert of Environmental Health Engineering, Zabol University of Medical Sciences, Zabol, Iran

2- Prof., Environmental Health Engineering Research Center, Dept. of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran. *(Corresponding Author).

3- MSc of Environmental Health Engineering, Department of Environment Health Engineering, School of Health, Bam University of Medical Sciences Bam, Iran.

مقدمه

فسفر موجود در فاضلاب های خانگی یکی از مهم ترین مواد مغذی برای رشد گیاهان و میکروارگانیسم ها می باشد. تخلیه مقادیر بالایی از این مواد مغذی داخل منابع آب های پذیرنده، سبب افزایش رشد جلبک ها و در نتیجه پدیده اوتریفیکاسیون می گردد و می تواند باعث تخریب توازن حضور ارگانیسم آب و تاثیر بر کیفیت آب شود (۱). در واقع جلبک ها در غلظت کمتر از ۰/۰۵ میلی گرم در لیتر فسفر رشد می کنند، بنابراین کاهش غلظت فسفر در پساب برای جلوگیری از شکوفه های جلبکی امری ضروری است (۲). فسفر در فاضلاب های شهری در اشکال مختلف از جمله فسفر کل، فسفر محلول و فسفر معلق وجود دارد. استاندارد سازمان جهانی بهداشت برای فسفر در آب های آشامیدنی ۰/۲ میلی گرم بر لیتر بوده و استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایران برای تخلیه پساب به آب های سطحی برابر ۱ میلی گرم در لیتر می باشد (۳). روش های حذف فسفر به سه رده تقسیم می شوند: ۱- فیزیکی مثل الکترودیالیز، اسمز معکوس و فیلترهای تماسی و تعویض یون که بسیار گران قیمت و یا ناکارآمد می باشند و فقط ۱۰ درصد فسفر کل را حذف می کنند، ۲- روش بیولوژیکی مثل هضم های هوازی و بی هوازی که نیازمند تخصص و هزینه زیاد و زمان ماند طولانی و مشکلات بهره برداری می باشد، ۳- روش شیمیایی شامل ترسیب شیمیایی و جذب هستند (۴، ۳، ۲). روش ترسیب شیمیایی با استفاده از نمک های فریک و آلومینیوم موثرترین و بادوام ترین روش های حذف فسفر محسوب می گردد (۵). با این وجود، هزینه های مرتبط با استفاده از نمک های فلزی و تولید لجن و تغییر pH در روش های شیمیایی، میزان کاربرد این روش ها را کاهش داده است (۶). اخیراً فرآیندهایی در تصفیه آب و فاضلاب کاربرد گسترده یافته است که همواره به دلیل تولید رادیکال های بسیار فعال هیدروکسیل سازگار با محیط زیست می باشد این رادیکال ها که پتانسیل بالایی برای اکسیداسیون ترکیبات آلی دارند، به عنوان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته AOP (Advanced Oxidation Processes) شناخته شده اند (۷). فرآیندهای

اکسیداسیون پیشرفته ای که در سال های اخیر در تصفیه آب استفاده می شوند شامل ازن و اشعه ماوراء بنفش، ازن همراه UV/O₃, H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂, UV در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته آنیون آهن به عنوان کاتالیست در یک محیط اسیدی با اکسیدان وارد واکنش شده و تولید رادیکال هیدروکسیل می نماید. این واکنش از نوع واکنش اکسایش-کاهش می باشد (۸). یکی از جدیدترین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند فنتون است که در سال های اخیر به دلیل تولید و مصرف آلاینده های سمی و دیر تجزیه پذیر در صنایع کاربرد بیشتری پیدا کرده است. اولین بار فنتون در سال ۱۸۹۴ طی تحقیقی در مورد اکسیداسیون اسید تارتاریک به کمک مخلوط پراکسید هیدروژن و نمک های آهن انجام شد. استفاده از این واکنش در موارد زیست محیطی به تازگی مورد توجه قرار گرفته است. در مقایسه با دیگر روش ها، از آن جایی که H₂O₂ ماده ای دوستدار طبیعت است، به آرامی به اکسیژن و آب تبدیل می شود. علاوه بر این Fe⁺² که معمول ترین فلز به کار رفته در این واکنش است، ماده ای فراوان، با سمیت کم و با تصفیه پذیری آسان از آب می باشد (۹، ۱۰).

تولید محصولات جانبی خطرناک در روش فنتون در مقایسه با روش های دیگر اکسیداسیون پیشرفته به طور قابل ملاحظه ای کمتر است و هم چنین سادگی بهره برداری، عدم محدودیت انتقال جرم و مصرف آلاینده های سمی و دیر تجزیه پذیر از مزایای این روش می باشد (۱۱، ۱۲، ۱۳). تحقیقات بسیاری در مورد حذف فسفر به وسیله الکترو با صفحات آهنی (۵)، خاکستر فرار (۱)، گل قرمز (۲)، نانوفیلتراسیون (۳)، وتلند (۱۴) و ... انجام گرفته است، ولیکن مطالعه ای بر روی حذف فسفر به وسیله اکسیداسیون پیشرفته (AOP) انجام نشده است. هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون فنتون بر حذف فسفر و تعیین اثر پارامترهای مختلف (pH، غلظت بهینه H₂O₂، غلظت بهینه Fe⁺²، زمان تماس و تاثیر غلظت اولیه فسفر) می باشد.

مواد و روش ها

این مطالعه تجربی با استفاده از پایلوت در مقیاس آزمایشگاهی در یک سیستم بسته (Batch) بر روی محلول آبی دست ساز صورت گرفت. در این مطالعه از محلول H_2O_2 با درصد وزنی ۳۵٪، جرمی حجم $1/13 \text{ Kg/L}$ و سولفات آهن ($FeSO_4 \cdot 7H_2O_2$)، اسید سولفوریک (H_2SO_4)، سولفات سدیم (Na_2SO_3) و محلول استاندارد فسفات (KH_2PO_4) به عنوان منبع فسفر در بشرهای $1/5$ لیتری شیشه ای پوشانده شده توسط فویل آلومینیوم استفاده گردید. جهت انجام آزمایشات حجم ۱ لیتر از محلول آبی سنتتیک pH (۱۰-۲)، غلظت H_2O_2 (۳۰۰-۳۰۰۰ mg/l) و غلظت یون Fe^{+2} (۲۰۰-۵۰۰ mg/l)، زمان واکنش (۱۰-۱۰۰ min) و غلظت اولیه فسفر (۵۰-۲۰۰ mg/l) تهیه شد (۹). در تمام آزمایشات نمونه ها به وسیله هم زن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰۰ rpm قرار داده شد (۱۵)، سپس نمونه ها جهت سنجش فسفر آماده گردید. برای سنجش غلظت فسفر باقی مانده از روش اسید اسکورییک توسط دستگاه اسپکتوفتومتر (Shimadzu) UV/VIS با سل کوآرتز در طول موج ۸۸۰ nm، آزمایش pH با استفاده از دستگاه pH meter (Eutech) استفاده شد. مقادیر جذب به دست آمده در منحنی کالیبراسیون فسفر قرار داده شد و غلظت فسفر هر نمونه محاسبه گردید. تمامی آزمایشات بر طبق کتاب روش های آزمایشات آب و فاضلاب روش 4500PE انجام شد (۱۶). در همه آزمایشات برای سنجش تاثیر pH بر کارایی حذف فسفر از محلول $0/1$ مولار HNO_3 و محلول $0/1$ مولار NaOH استفاده گردید (۱۷). تمامی مواد شیمیایی مصرفی از

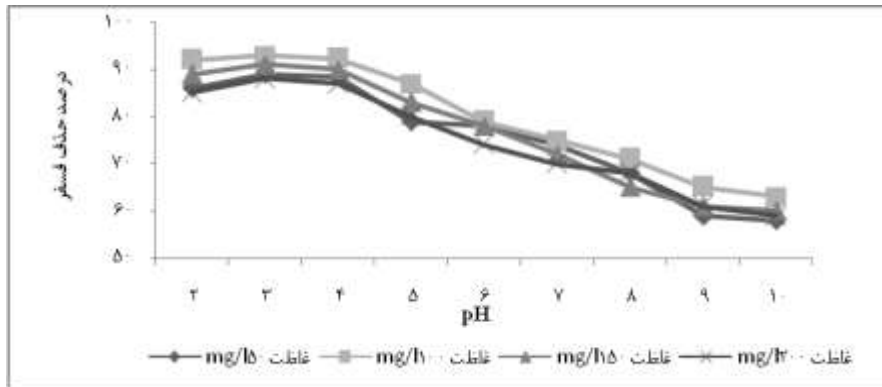
شرکت Merck آلمان بود. داده ها با استفاده از نرم افزار آماری SPSS17 و آمارهای توصیفی و تحلیلی و آزمون آماری T-Test در سطح معنی دار $p \leq 0/05$ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت، نمودارهای مربوطه با استفاده از نرم افزار Excel ترسیم شد. راندمان حذف به شکل زیر محاسبه گردید:

$$R = \frac{\text{خروجی} - \text{ورودی}}{\text{ورودی}} \times 100$$

نتایج

کارایی فرایند فنتون در حذف انواع آلاینده ها به چندین عامل مهم از جمله pH، غلظت H_2O_2 ، غلظت یون آهن و غلظت اولیه ماده آلاینده وابسته می باشد (۸). در این مطالعه اثر پارامترهای pH، غلظت H_2O_2 ، غلظت یون Fe^{+2} ، زمان واکنش و غلظت اولیه فسفر بر کارایی فرایند فنتون در حذف فسفر بررسی شد.

شکل (۱) تاثیر pH های مختلف (۲-۱۰)، غلظت اولیه فسفر (۵۰ - ۲۰۰ mg/l)، پراکسید هیدروژن، یون آهن و زمان اکسیداسیون ۶۰ دقیقه بر راندمان حذف فسفر را نشان می دهد. همان طور که مشخص است حداکثر درصد حذف فسفر در $pH=3/5$ برابر اتفاق می افتد، به گونه ای که با افزایش pH میزان راندمان حذف فسفر تا $pH=5$ یک افت نامحسوس دارد ولی با افزایش pH بیشتر راندمان حذف به صورت خطی کاهش می یابد.

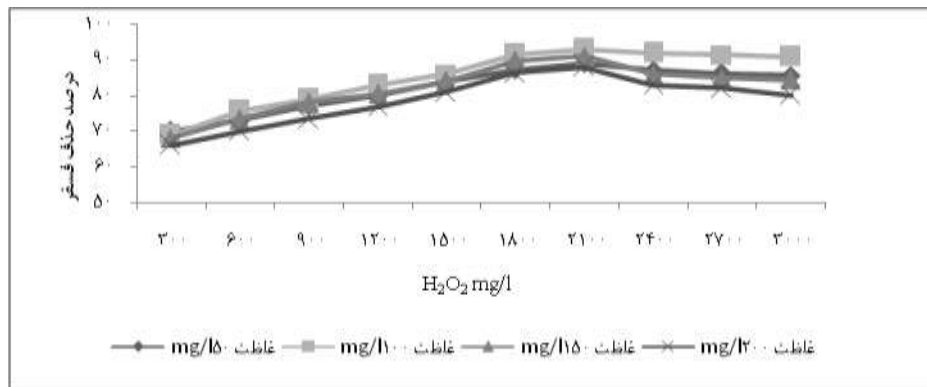


شکل ۱- تعیین pH بهینه در حذف فسفر ($\text{H}_2\text{O}_2 = 2200 \text{ mg/L}$, $\text{Fe}^{+2} = 1000 \text{ mg/L}$ ، زمان = ۶۰ دقیقه، غلظت فسفر اولیه متغیر)

Figure1. Determine the optimal pH for the removal of phosphorus ($\text{H}_2\text{O}_2 = 2200 \text{ mg/L}$, $\text{Fe}^{+2} = 1000 \text{ mg/L}$, time = 60 min, initial concentration variable)

اولیه $50 - 200 \text{ mg/l}$ راندمان حذف فسفر به میزان ۹۲ درصد افزایش می یابد ولیکن از این غلظت به بعد میزان حذف ثابت می ماند. نتایج آزمون آماری نشان داد که میزان حذف فسفر در محلول آبی قبل و بعد از انجام فرایند اختلاف معنی داری داشت ($p \leq 0.05$).

به منظور بررسی اثر غلظت H_2O_2 در بازدهی فرآیند، H_2O_2 در غلظت های مختلف در دامنه $300 - 3000$ میلی گرم در لیتر به نمونه ها اضافه شد. چنان چه در شکل (۲) ملاحظه می شود با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن در حضور mg/L $\text{Fe}^{+2} = 1000$ ، $\text{pH} = 3/5$ ، زمان = ۶۰ دقیقه و غلظت فسفر

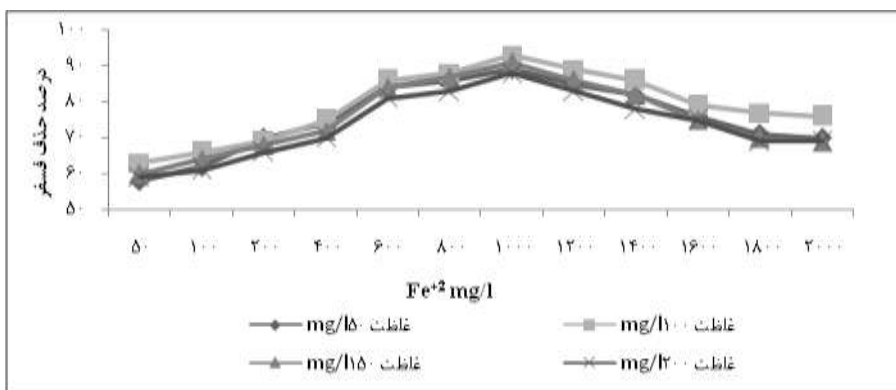


شکل ۲- تعیین مقدار بهینه H_2O_2 در حذف فسفر ($\text{Fe}^{+2} = 1000 \text{ mg/L}$ ، $\text{pH} = 3/5$ ، زمان = ۶۰ دقیقه، غلظت فسفر اولیه متغیر)

Figure2. Determine the optimal H_2O_2 for the removal of phosphorus ($\text{Fe}^{+2} = 1000 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$, time = 60 min, initial concentration variable)

شکل مشاهده می شود، در غلظت ثابت پراکسید هیدروژن با افزایش غلظت یون فرو، کاهش حذف فسفر مشاهده می گردد. بیشترین بازده حذف فسفر برابر در غلظت آهن 1000 میلی گرم در لیتر می باشد.

به منظور بررسی تاثیر غلظت یون های آهن در این فرآیند، غلظت Fe^{+2} در مقادیر $50 - 2000$ میلی گرم در لیتر، $\text{H}_2\text{O}_2 = 2200 \text{ mg/L}$ ، $\text{pH} = 3/5$ ، زمان = ۶۰ دقیقه و غلظت فسفر اولیه $50 - 200 \text{ mg/l}$ تنظیم شد. چنان چه در



شکل ۳- تعیین مقدار بهینه Fe²⁺ در حذف فسفر

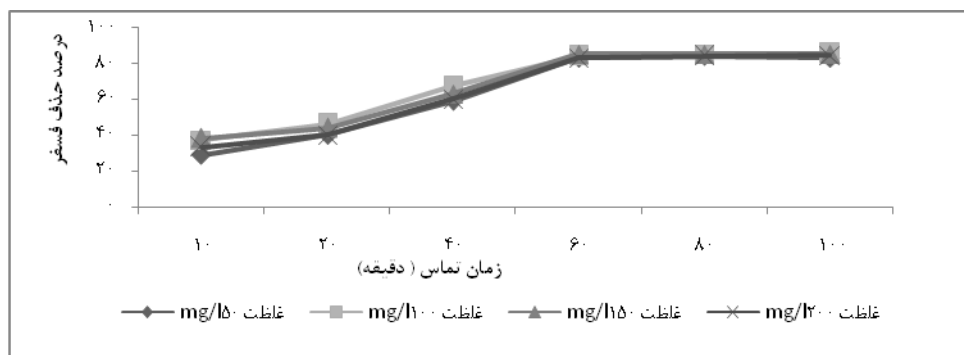
(H₂O₂ = 2200 mg/L, pH = 3/5, زمان = 60 دقیقه و غلظت فسفر اولیه متغیر)

Figure3. Determine the optimal pH for the removal of phosphorus

(H₂O₂ = 2200 mg/L, pH = 3.5, time = 60 min, initial concentration variable)

میزان حذف فسفر افزایش می یابد به طوری که در زمان اکسیداسیون 60 دقیقه بیشترین میزان حذف حاصل می شود و با گذشت زمان واکنش فنتون میزان حذف ثابت باقی می ماند.

شکل 4 تاثیر زمان واکنش (10 - 100 دقیقه) بر حذف فسفر در H₂O₂ = 2200 mg/L, Fe²⁺ = 1000 mg/L, pH = 3/5 و غلظت فسفر اولیه 50 - 200 mg/l را نمایش می دهد که بررسی این شکل مشخص میکند با گذشت زمان



شکل ۴- تعیین زمان واکنش بهینه در حذف فسفر

(H₂O₂ = 2200 mg/L, Fe²⁺ = 1000 mg/L, pH = 3/5 و غلظت فسفر اولیه متغیر)

Figure4. Determine the optimal pH for the removal of phosphorus

(H₂O₂ = 2200 mg/L, Fe²⁺ = 1000 mg/L, pH = 3.5, initial concentration variable)

بحث و نتیجه گیری

۳-۱ بررسی تاثیر pH بر راندمان حذف فسفر

OH معمولا در pH اسیدی مقبولیت بیشتری دارد. در pH قلیایی نیز Fe²⁺ تبدیل شده و به صورت Fe(OH)₃ رسوب می کند و از چرخه کاتالیستی خارج می شود. در نتیجه کاتالیزور کافی در محیط عمل باقی نخواهد ماند (۱۸، ۱۹). این

pH یکی از عوامل تاثیر گذار در راندمان فرایند فنتون می باشد. مقدار pH، تولید رادیکال های هیدروکسیل و بنابراین کارایی اکسیداسیون راتحت تاثیر قرار می دهد. تولید رادیکال

دست آوردن نسبت بهینه پراکسید هیدروژن به ماده آلی گردد به طور کل موثرترین روش زدایش مواد آلی به ویژه انواع سنتتیک، اکسیداسیون شیمیایی است (۱۳). نتایج با مطالعات Meric و همکاران شان (۱۵)، Yetilmezsoy و همکاران شان (۲۴) در تصفیه فاضلاب به وسیله فرآیند فنتون مطابقت دارد.

۳-۳- تاثیر غلظت Fe^{+2}

همان طور که در شکل (۳) مشخص است با ثابت نگه داشتن غلظت H_2O_2 ۲۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، $pH=3$ و زمان واکنش ۶۰ دقیقه با افزایش غلظت آهن تا میزان ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر کارایی حذف فسفر افزایش یافته و افزایش بیش از این مقدار تاثیری بر فرآیند نخواهد داشت. غلظت یون های آهن تاثیر به سزایی در بازدهی فرآیند فنتون دارد. بدون حضور یون های آهن، رادیکال های هیدروکسیل تشکیل نمی شوند بنابراین غلظت یون های آهن هم از نظر افزایش تولید رادیکال های هیدروکسیل و هم از نظر ایجاد پدیده انعقاد در کاهش سطح فسفر موثر است. با افزایش غلظت یون آهن از این مقادیر راندمان حذف فسفر ثابت می ماند که این امر را می توان در تمایل رادیکال های هیدروکسیل به انجام واکنش اکسایش - کاهش با Fe^{+2} و H_2O_2 دنبال کرد. افزایش بیش از اندازه غلظت آهن (II) اثر بازدارندگی در تولید رادیکال هیدروکسیل داشته و سبب کاهش سرعت و بازده تخریب ترکیبات شیمیایی می شود (۲۵). نتایج با مطالعات Wang و همکاران شان در تصفیه فاضلاب صنایع رنگ رزی (۲۶) هم خوانی دارد.

۳-۴- تاثیر زمان اکسیداسیون

زمان اکسیداسیون یکی دیگر از پارامترهایی است که بر کارایی فرآیند تاثیر می گذارد. به منظور تعیین بهترین زمان و تاثیر آن در فرآیند فنتون، آزمایش در زمان های ۱۰-۱۰۰ دقیقه انجام گرفت. همان طور که از شکل مشخص است، بالاترین میزان حذف فسفر در زمان ۶۰ دقیقه حاصل می شود. در واکنش فنتون غلظت بالایی از رادیکال های آزاد هیدروکسیل در چند دقیقه اول واکنش تولید می شود (شکل ۴)، با گذشت زمان،

مساله باعث تجزیه H_2O_2 و کاهش فرآیند می شود. هم چنین تحقیقات نشان داده اند که پتانسیل اکسایشی رادیکال های OH نیز با افزایش pH کاهش می یابد. در pH های بالا به علت ناپایداری یون های آهن راندمان حذف کاهش می یابد، در حالی که $pH=3$ و $Fe(OH)^{+2}$ به شکل کاملاً محلول حضور دارند (۲۰). در این پژوهش بهترین نتایج حذف فسفر (۹۵٪) به وسیله فنتون در محدوده $pH=3-4$ به دست آمد. دلیل این امر پایداری زیاد H_2O_2 ، Fe^{+2} در pH های پایین است. هم چنین یون فرو در pH بالا ناپایدار بوده و به راحتی به یون فریک تبدیل می شود. زیرا این یون تمایل بالایی برای تشکیل کمپلکس های هیدروکسوفریک دارد با افزایش pH به بالاتر از ۵، H_2O_2 به سرعت تجزیه می شود (شکل ۱). نتایج با مطالعاتی که توسط Irdeme و همکاران در سال ۲۰۰۶ در چین بروی تصفیه فاضلاب (۲۱)، Naohito و همکاران شان بر بروی حذف فسفر بوسیله هیدروکسید آلومینیوم (۲۲) و Paola و همکاران شان روی حذف فسفر به وسیله گل قرمز (red mud) (۲۳) از نظر تاثیر pH بر فرآیند فنتون انجام دادند، همخوانی دارد و مشخص شد که محدوده ۳ تا ۴ بهترین دامنه برای حذف فسفر همخوانی است.

۳-۲- تاثیر غلظت H_2O_2

با ثابت نگه داشتن غلظت آهن، $pH=3$ و زمان واکنش ۶۰ دقیقه با افزایش غلظت اولیه H_2O_2 تا ۲۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، درصد حذف فسفر افزایش یافت (شکل ۲)، که یکی از دلایل این امر افزایش مقدار رادیکال های هیدروکسیل تولیدی بود. در بالاتر از این غلظت H_2O_2 تاثیر چندانی در حذف این عامل حاصل نشد و این به علت تجزیه H_2O_2 به اکسیژن و آب، ترکیب رادیکال های هیدروکسیل و جلوگیری از تشکیل آن ها بود. غلظت بالاتر از 2200 mg/l پراکسید هیدروژن به علت گران قیمت بودن آب اکسیژن و تشکیل رادیکال کم فعال تر هیدروپراکسیل و کاهش بازده فرآیند اکسیداسیون مناسب نمی باشد. میزان اکسیداسیون مشخصاً به مقدار H_2O_2 مصرفی بستگی دارد. ضروری به نظر می رسد که بر طبق تست های آزمایشگاهی، اقدام به تعیین مقدار غلظت H_2O_2 و به

قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی معاونت آموزشی و پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی بم و همکاری دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی بم انجام شد که نویسندگان بدین وسیله لازم می دانند از کلیه کسانی که در اجرای این تحقیق همکاری نمودند، تشکر و قدردانی نمایند.

منابع

1. Lu .S.G, Bai .S.Q, L, Shan .H.D, Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 95–101.
2. Yue .Q, Zhao. Y, Li.Q, Li.W, Gao. B, Han.S, Qi.Y, Yu H, Research on the characteristics of red mud granular adsorbents (RMGA) for phosphate removal. *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 741–748.
3. Ballet .G, Hafiane. A, Dhahbi .M, Influence of operating conditions on the retention of phosphate in water by nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 290 (2007) 164–172.
4. Jeon. D, Yeom.S. Recycling wasted biomaterial, crab shells, as an adsorbent for the removal of high concentration of phosphate. *Bioresource Technology* 100 (2009) 2646–2649.
5. Srivastava. S, Srivastava.A, Biological phosphate removal by model based continuous cultivation of *Acinetobacter calcoaceticus*. *Process Biochemistry* 41 (2006) 624–630.
6. Goldstein.S, Meyersteim. D, the Fenton Reagents, *Free Radical Biology & Medical*, 15(1993) 435-445.
7. Chang-jun. L, Yan-zhong. L, Zhao-kun.L, Zhao-yang.CH, Zhong-guo.ZH,

میزان محصولات حد واسط ناشی از تجزیه پراکسید هیدروژن بیشتر شده و از طرفی با ایجاد اختلاط در محیط آزمایش، شانس تماس یون آهن با محصولات حد واسط تجزیه پراکسید هیدروژن افزایش می یابد و در نهایت تولید رادیکال هیدروکسیل در محیط بیشتر و بازده فرایند افزایش می یابد (۶). نتایج بدست آمده از مطالعه Badawy و همکاران شان (۱۱)، Zhang و همکاران شان بر روی تصفیه فاضلاب (۲۷) به وسیله اکسیداسیون فنتون با نتایج این تحقیق مطابقت دارد.

۵-۳- تاثیر غلظت اولیه فسفر

حذف فسفر به وسیله فنتون در محلول آبی حاوی غلظت (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰) در تمامی مراحل مورد آزمایش قرار گرفت. براساس نتایج به دست آمده در غلظت های پایین ($\leq 50 \text{ mg/l}$) بازده حذف نسبتا پایین می باشد. با افزایش غلظت تا 100 mg/l راندمان حذف افزایش می یابد. اما افزایش غلظت فسفر ($\geq 100 \text{ mg/l}$) تاثیر محسوسی در حذف فسفر نشان نداد. نتایج تحقیقات Deliyanni و همکاران شان در حذف فسفر (۱۷)، Wang و همکارانشان در تصفیه فاضلاب صنایع رنگ رزی (۲۶) با نتایج این تحقیق هم خوانی دارد. در این مطالعه اثر پارامترهای pH، زمان اکسیداسیون، غلظت اولیه فسفر، غلظت پراکسید هیدروژن و یون فرو در حذف فسفر از محلول آبی دست ساز به وسیله فرآیند فنتون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بهترین بازده حذف فسفر به میزان ۹۷ درصد در شرایط بهینه $\text{H}_2\text{O}_2 = 2200 \text{ mg/L}$ ، $\text{Fe}^{+2} = 1000 \text{ mg/L}$ ، $\text{pH} = 3/5$ ، زمان = ۶۰ دقیقه و غلظت فسفر اولیه 100 mg/l به دست می آید. با توجه به نتایج حاصل مشخص گردید که فرآیند فنتون یک فرآیند موثر در حذف مواد آلی مانند فسفر از آب از لحاظ میزان راندمان حذف و هزینه مقرون به صرفه تر در مقایسه با دیگر فرآیند های حذف این آلاینده ها می باشد. در ضمن جهت دست یابی به روش های ترکیبی کامل تر و بهتر توصیه می شود در سایر مطالعات راندمان حذف به وسیله این فرآیند را با استفاده از ترکیب با اکسیدان های دیگری مانند تابش فرابنفش و ... افزایش داد.

13. Huang .Y, Su.H, Lin.L, Removal of citrate and hypophosphite binary components using Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton processes, *Journal of Environmental Sciences* 21(2009) 35–40.
14. Li.H, Li.Y, Gongb. Z, Li.X, Performance study of vertical flow constructed wetlands for phosphorus removal with water quenched slag as a substrate, *Ecological Engineering* 53 (2013) 39–45
15. Meric.S, Selc-uk.s, Belgiorno.V, Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation–flocculation processes, *Water Research* 39 (2005) 1147–1153.
16. APHA /AWWA /WEF, Standard method for examination of water and wastewater, American public health association publication, Washington DC, 2003.
17. Deliyanni, E, Pelek, E, Lazaridis, N, Comparative study of phosphates removal from aqueous solutions by nanocrystalline akagan'ite and hybrid surfactant-akagan'ite. *Separation and Purification Technology* 52 (2007) 478–486
18. 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
19. Ghosh, P., Samanta, A.N., and Ray, S. (2011). "Reduction of COD and removal of Zn^{2+} from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical Zhi-ping. J, Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud .*Journal of Environmental Sciences* 19(2007) 1166–1170
8. Jadhav. U, Saharan. V, Pinjari D, Saini. D, Sonawane. S, Pandit. A, Intensification of degradation of imidacloprid in aqueous solutions by combination of hydrodynamic cavitation with various advanced oxidation processes (AOPs). *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 850–857.
9. Elmollaa. E, Chaudhuria. M, Eltoukhyb. M, The use of artificial neural network (ANN) for modeling of COD removal from antibiotic aqueous solution by the Fenton process, *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 127–134.
10. 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.
11. 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.
12. 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. Yetilmezsoy. K, Sakar, .S, Improvement of COD and color removal from UASB treated poultry manure wastewater using Fenton's oxidation, *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 547-558.
25. Lucas, M., Peres, J., Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 1253-1259.
26. Wang, C., Chou, W., Chung, M., Kuo, Y., COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode, *Desalination* 253 (2010) 129-134.
27. Zhang, H, Zhang, D, Zhou, J, Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method, *Journal of Hazardous Materials* B135 (2006) 106-111.
- precipitation." *Desalination*, 266(1-3), 213-217.
20. Lin, S.H., and Jiang, C.D. (2003). "Fenton oxidation and sequencing batch reactor (SBR) treatments of highstrength semiconductor wastewater." *Desalination*, 154(2), 107-116.
21. Irdeme, S, glu.N, evkiYildiz .Y, the effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials* B137 (2006) 1231-1235.
22. Paola, C., Margherita, S., Giovanni, G., and Salvatore, D. (2010). "Influence of the pH on the accumulation of phosphate by red mud." *J. of Hazardous Materials*, 182(4), 266-272.
23. Naohito, K., Fumihiko, O., and Hisato, T. (2010). "Selective adsorption behavior of phosphate onto aluminum hydroxide gel." *J. of Hazardous Materials*, 181(23), 574-579.