

# Manuscript I

Treatment of phenolic compounds in wastewater  
by Fenton reaction together with CaO coagulation

# การบำบัดน้ำเสียที่มีสารประกอบฟีนอลิกด้วยปฏิกิริยาเฟนตันร่วมกับการตกตะกอนด้วยแคลเซียมออกไซด์

ลือพงศ์ แก้วศรีจันทร์<sup>1</sup>, จีราวรรณ ศรีโยม<sup>2</sup>, จริญญา บุญกาญจน์<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112

โทรศัพท์ 074-282-7055, โทรสาร 074-212-896

<sup>1</sup> E-mail : [klupong@ratree.psu.ac.th](mailto:klupong@ratree.psu.ac.th)

## 1. บทคัดย่อ

การศึกษาการบำบัดน้ำเสียที่มีสารประกอบฟีนอลิก ด้วยปฏิกิริยาเฟนตันร่วมกับกระบวนการตกตะกอนโดยวิเคราะห์การลดลงของค่า COD และตรวจสอบปริมาณของสารเคมีตกค้างในน้ำและในตะกอนสารประกอบฟีนอลิกที่ใช้คือฟีนอล และ 2,4 ไดคลอโรฟีนอล อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารเคมีที่ใช้ในการบำบัดคือ ไอออนเหล็ก: ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ : แคลเซียมออกไซด์ = 1 :11.7: 4.5 โดยใช้ความเข้มข้นของสารฟีนอลิก 2 ค่า คือ 1100 ppm และ 550 ppm ที่ความเข้มข้น 1100 ppm ใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารประกอบฟีนอลิก : ไอออนเหล็ก = 1: 0.65 ในขณะที่ ณ ความเข้มข้น 550 ppm ใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารประกอบฟีนอลิก : ไอออนเหล็ก = 1:0.45 ผลของการบำบัดพบว่าเปอร์เซ็นต์การลดลงของค่า COD ของสารละลายฟีนอลมีค่าสูงกว่าเปอร์เซ็นต์การลดลงของค่า COD ของสารละลาย 2,4-ไดคลอโรฟีนอล โดยพบว่า ณ ความเข้มข้น 1100 ppm มีค่าเท่ากับ 99 เปอร์เซ็นต์ และ 85 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และ ณ ความเข้มข้น 550 ppm มีค่าเท่ากับ 97 เปอร์เซ็นต์ และ 93 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ สำหรับเปอร์เซ็นต์ตกค้างของซัลเฟตในน้ำและในตะกอน พบว่ามีเปอร์เซ็นต์ของซัลเฟตในน้ำมีค่าสูงกว่าในตะกอนทั้งในกรณีของสารละลายฟีนอลและสารละลาย 2,4- ไดคลอโรฟีนอล โดยที่ ณ ความเข้มข้น 1100 ppm เปอร์เซ็นต์ของซัลเฟตในน้ำมีค่าเท่ากับ 86 เปอร์เซ็นต์ และ 69 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ และ ณ ความเข้มข้น 550 ppm เปอร์เซ็นต์ของซัลเฟตในน้ำมีค่าเท่ากับ 93 เปอร์เซ็นต์ และ 76 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ สำหรับเปอร์เซ็นต์ตกค้างของแคลเซียมในน้ำและในตะกอน พบว่าเปอร์เซ็นต์ของแคลเซียมในน้ำมีค่าต่ำกว่าในตะกอนทั้งในกรณีของสารละลายฟีนอลและสารละลาย 2,4- ไดคลอโรฟีนอล โดยที่ ณ ความเข้มข้น 1100 ppm เปอร์เซ็นต์ของแคลเซียมในน้ำมีค่าเท่ากับ 38 เปอร์เซ็นต์และ 54 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ และ ณ ความเข้มข้น 550 ppm เปอร์เซ็นต์ของแคลเซียมในน้ำมีค่าเท่ากับ 48 เปอร์เซ็นต์และ 59 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ สำหรับกรณีของธาตุเหล็กตกค้างพบว่าทุกกรณีสามารถตกตะกอนไอออนของเหล็กได้เกือบ 100 เปอร์เซ็นต์

# Treatment of phenolic compounds in wastewater by Fenton reaction together with CaO coagulation

Lupong Kaewsichan<sup>1\*</sup>, Jirawan Sriyom<sup>2</sup> and Charan Bunyakan<sup>3</sup>

## Abstract

A treatment of phenolic compound with fenton reagent together with coagulation by calcium oxide was investigated in this study. COD and residual substances were monitored throughout the work. Phenol and 2,4-Dichlorophenol were selected to represent different kinds of the compound. The weight ratio of fenton reagent or Iron ion : Hydrogen peroxide : CaO was 1:11.7: 4.5 whereas the concentrations of phenolic compound were 1100 and 550 ppm. In case of 1100 ppm, the weight ratio of phenolic compound : Iron ion was 1: 0.65 and in the case of 550 ppm, the weight ratio of phenolic compound : Iron ion was 1: 0.45. The results of the treatment were found as follows: per cent reduction of CODs of phenol solutions was more than the reduction of 2, 4 Dichlorophenol solutions (99 % and 85 % of 1100 ppm and 97 % and 93 % of 550 ppm ). Comparison between the amount of sulfate in solution and in sediment, we found that ,both phenol and 2,4-Dichlorophenol solutions, percent of sulfate in the solution were greater than the per cent in sediment ( 86 % and 69 % for phenol and 2,4 Dichlorophenol of 1100 ppm) and ( 93 % and 76 % for phenol and 2,4-Dichlorophenol of 550 ppm). Comparison between the amount of calcium in solution and in sediment, we found that ,both phenol and 2,4-Dichlorophenol solutions, percent of calcium in the solution were lower than the per cent in sediment ( 38 % and 54 % for phenol and 2,4-Dichlorophenol of 1100 ppm) and ( 48 % and 59 % for phenol and 2,4-Dichlorophenol of 550 ppm). In case of Iron residual in solutions and in sediments, we found that almost 100 % of Iron in the solution was formed in sediments for all cases.

---

Keywords: Phenolic, Fenton , CaO, Coagulation, Hydrogen peroxide

---

<sup>1\*</sup> Ph.D. (Chemical Engineering) , Lecturer, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112 Thailand

<sup>2</sup>M.E. (Chemical Engineering), student , Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112 Thailand

<sup>3</sup>Ph.D. (Chemical Engineering), Assist. Prof., Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112 Thailand

## 2. บทนำและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

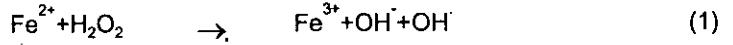
สารประกอบฟีนอลิกเป็นสารประกอบพื้นฐานของยาฆ่าวัชพืช ยาปราบศัตรูพืช ยาฆ่าแมลง ยาฆ่าเชื้อรา และสารป้องกันเชื้อจุลินทรีย์ สารเหล่านี้เจือปนอยู่ในของเสียจากโรงงานหลายชนิด เช่น โรงงานผลิตพลาสติก สารป้องกันเนื้อไม้ โรงงานผลิตกระดาษ โรงงานผลิตฟีนอลิกเรซิน โรงงานผลิตยาฆ่าแมลง โรงงานปิโตรเคมีและอื่นๆ ฟีนอลจะเป็นอันตรายที่สุดกับระบบประสาทของปลา โดยน้ำที่มีฟีนอลละลายอยู่จะกระตุ้นให้ปลารู้สึกกระคายเคืองจนระบบประสาทขาดการควบคุม ซึ่งทำให้การว่ายน้ำไม่มีความมั่นคง ครีบจะสั่นเทา และในที่สุดก็จะเสียการทรงตัว และตายไปในที่สุด นอกจากนี้สารประกอบฟีนอลยังมีผลต่อระบบประสาทของสัตว์ชั้นสูงรวมทั้งมนุษย์ด้วย โดยจะทำลายระบบไซแนปส์หลังทำให้เป็นอัมพาตได้ถ้าหากร่างกายได้รับสารเหล่านี้ในปริมาณที่สูง สำหรับพิษของ 2,4 -ไดคลอโรฟีนอลจะเกิดขึ้นได้ทั้งกับปลาและคน โดยที่สารละลาย 2,4-ไดคลอโรฟีนอลสามารถจะซึมผ่านผิวหนังเข้าสู่ร่างกายได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งเมื่อสารนี้ซึมเข้าสู่เซลล์ก็จะยับยั้งกระบวนการขนถ่ายพลังงานภายในเซลล์ทำให้เกิดอาการชักกระตุก หายใจติดขัด และถึงตายได้ (กฤษณณ, 2528)

กระบวนการกำจัดสารพิษประเภท อะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน ในเชิงปฏิบัตินั้นสามารถกระทำได้ด้วยกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ ซึ่งมีข้อจำกัดอยู่ที่สารพิษที่ขอบละลายน้ำมาก ๆ โดยจะไม่ดูดซับอย่างเต็มที่ เนื่องจากจะมีการคายสารพิษจากถ่านกัมมันต์ไปสู่ น้ำ (Asrlan, et al., 2000) (ความสามารถในการละลายน้ำของฟีนอล เท่ากับ 8.2 เปอร์เซ็นต์ และความสามารถในการละลายน้ำของ 2,4-DCP เท่ากับ 0.45 เปอร์เซ็นต์ (Perry and Green, 1984 )) อีกวิธีการหนึ่งก็คือการรวมวิธีย่อยสลายทางชีวภาพ ซึ่งให้ผลดีในระดับปฏิบัติการ แต่มีปัญหาในระบบที่น้ำเสียมีความเข้มข้นของของเสียมากเกินไป (Alemzadeh and Vossoughi, 2001) โดยเฉพาะในระดับอุตสาหกรรม นอกจากนี้การคัดเลือกชนิดของจุลินทรีย์ที่ช่วยในการย่อยสลายแบบชีวภาพ ที่เหมาะสมกับสภาวะของน้ำเสียแบบต่างๆ ก็กำลังได้รับการสนใจเป็นอย่างมาก (Salomons and Stigliani, 1995)

ดังนั้นจะเห็นได้ว่าน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีสารประกอบฟีนอลิก เมื่อรั่วไหลไปสู่แหล่งน้ำธรรมชาติก็จะเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำเป็นลำดับแรก และจะเป็นห่วงโซ่อันตรายต่อคนและสัตว์ชนิดอื่นด้วย ด้วยเหตุนี้ชุมชนหรือโรงงานอุตสาหกรรมจะต้องดำเนินการให้น้ำเสียให้มีความปลอดภัยก่อนที่จะปล่อยสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ ซึ่งในอดีตได้มีการบำบัดแบบง่าย ๆ เช่นสร้างเป็นบ่อคอนกรีตธรรมดาค่า ซึ่งอาศัยกระบวนการตกจม (Sedimentation) กระบวนการเติมอากาศ (Aeration) หรือใช้ถังกรองหยด (Trickling filter) เป็นต้น (กัลยา ศรีสุวรรณ, 2545) นอกจากนี้ยังมีการบำบัดน้ำเสียทางเคมีต่างๆซึ่งใช้ได้ผลดีแต่มีปัญหาเรื่องสารเคมีตกค้างที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมเช่นกัน และปฏิกิริยาเฟนตันซึ่งเป็นกระบวนการบำบัดทางเคมีชนิดหนึ่งที่ไม่สร้างผลกระทบเรื่องสารเคมีตกค้าง เนื่องจากใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ย่อยสลายในน้ำและไม่เป็นพิษ โดยสารฟีนอลิกที่อยู่ในน้ำจะถูกออกซิไดซ์ในสภาวะกรดที่มีไอออนเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา บทความนี้จะนำเสนอผลของการศึกษา ของการใช้ปฏิกิริยาเฟนตันร่วมกับการตกตะกอนสารเคมีตกค้างด้วยแคลเซียมออกไซด์ เพื่อดูถึงประสิทธิภาพของการลดลงของค่า COD และไอออนของเหล็ก และซัลเฟตหลังการตกตะกอน โดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพของปฏิกิริยา ณ สภาวะเดียวกันของสารประกอบฟีนอลิก 2 ชนิด คือ ฟีนอลและ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล ก่อนที่จะนำไปประยุกต์ใช้กับน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม ที่มีสารประกอบฟีนอลิกเจือปนอยู่

ปฏิกิริยาเฟนตันคือปฏิกิริยาออกซิเดชัน ที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วของสารประกอบอินทรีย์ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) ที่มีไอออนบวกของเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยอนุมูลอิสระไฮดรอก

ซิด (Hydroxyl radicals) ที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเป็นตัวกลางสำคัญ และปฏิกิริยาเคมีหลักๆที่เกิดขึ้นสามารถแสดงได้ดังต่อไปนี้

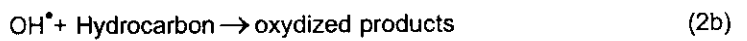


เมื่อปฏิกิริยาในสมการ (1) เกิดขึ้นในน้ำเสีย ซึ่งมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอินทรีย์หลายประเภท พลังงานของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเริ่มแรกที่อนุมูลอิสระของไฮดรอกไซด์สามารถจะเหนี่ยวนำให้มีการย่อยสลายของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอินทรีย์ได้ หนึ่งปฏิกิริยาการเกิดอนุมูลอิสระ ของสารละลายในสมการ (1) สามารถกระตุ้นให้เกิดได้มากขึ้น เมื่อมีแสงเหนือม่วง (Ultra violet) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบนี้เรียกว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฟนตันที่ใช้แสงกระตุ้น (Photo Fenton Oxidation) แสงเหนือม่วงที่ใช้ช่วยกระตุ้นในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฟนตัน อาจถูกแทนที่ได้ด้วยการใช้สาร Semi-conductance ที่สามารถดูดซับพลังงานแสงธรรมดา และ  $\text{TiO}_2$  นับเป็นสาร Semi-conductance ตัวหนึ่งที่ไม่ละลายน้ำและสามารถดูดกลืนพลังงานแสงในช่วงความยาวคลื่น 387 นาโนเมตร (ซึ่งเป็นความยาวคลื่นที่ยาวกว่าช่วงแสงเหนือม่วง) และพบว่าการใช้  $\text{TiO}_2$  ควบคู่กับปฏิกิริยาเฟนตันจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการออกซิเดชันของสารไฮโดรคาร์บอน (Chen, J. *et al.*, 1997)

ปฏิกิริยาอันดับต่อมาของการเกิดอนุมูลอิสระของไฮดรอกไซด์ ก็คือตัวอนุมูลจะทำปฏิกิริยากับไอออนเฟอร์รัส ( $\text{Fe}^{2+}$ ) แล้วให้ ไอออนเฟอร์ริก ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ดังนี้

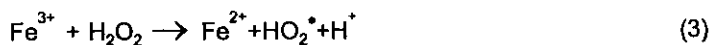


หรือในเวลาเดียวกัน อนุมูลอิสระของไฮดรอกไซด์จะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารประกอบอินทรีย์ ในสารละลายดังนี้



Bandara และคณะ (Bandara, J. *et al.*, 2001) ยืนยันว่าสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxydized products) ของสารประเภทคลอโรฟีนอล (2-CP, 2,3-DCP, 2,4-DCP และ 2,4,6-TCP) จะย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradable) ซึ่งพิสูจน์ได้จากตรวจสอบค่า  $\text{BOD}_5$

กลไกปฏิกิริยาอื่นๆที่สามารถเกิดขึ้นได้ก็คือไอออนเฟอร์ริก ( $\text{Fe}^{3+}$ ) สามารถช่วยเร่งให้มีการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปเป็นก๊าซออกซิเจน โดยที่ความเข้มข้นของไอออนเฟอร์รัส ( $\text{Fe}^{2+}$ ) หรือความเข้มข้นของไอออนเฟอร์ริก ( $\text{Fe}^{3+}$ ) จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆในขณะที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลดลงเรื่อยๆ (Saltmiras, D.A and Lemley, A.T., 2000) ดังสมการต่อไปนี้



และ



จะเห็นได้ว่าไอออนเฟอร์รัส จะทำปฏิกิริยากับ  $\text{H}_2\text{O}_2$  เพื่อที่จะผลิต อนุมูลอิสระของไฮดรอกไซด์ (ปฏิกิริยา (1)) หลังจากนั้นอนุมูลอิสระของไฮดรอกไซด์ ก็จะทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ (ปฏิกิริยา (2b))

Chamarro, *et al.*, (2001) ได้ใช้ปฏิกิริยาเฟนตันเพื่อจำกัดกรดฟอร์มิก ฟีนอล 2,4 ไดคลอโรฟีนอล และไนโตรเบนซีน พบว่าอัตราส่วนเชิงโมลที่เหมาะสมของสารประกอบอินทรีย์ต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 0.5 : 1 ยกเว้นกรณีของกรดฟอร์มิกที่ใช้อัตราส่วนเท่ากับ 1 : 1 นอกจากนี้ยังได้แปรผันความเข้มข้น

ของเฟอร์รัสไอออนซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย และพบว่าความเข้มข้นของเฟอร์รัสไอออนมีผลต่อหลักของ จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา Ghaly, et al., (2001) ได้ใช้ปฏิกิริยาเฟนตันที่กระตุ้นด้วยแสง (Photo-Fenton reaction) เพื่อย่อยสลายพาราคลอโรฟีนอล พบว่าประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเฟนตันขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เริ่มต้น ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือไอออนบวกของเหล็กกับชนิดของเกลือของไอออนเหล็ก ปฏิกิริยาเคมี ณ ความเข้มข้นเริ่มต้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากกว่า 0.02 โมลต่อลิตร และ pH มากกว่า 4 จะทำให้อัตราการย่อยสลายของพาราคลอโรฟีนอลมีค่าลดลง เนื่องจากที่ค่า pH สูงๆ จะเกิดการตกตะกอนของสารประกอบเหล็กมากขึ้น นอกจากนี้ถ้ามีปริมาณเกลือของไอออนเหล็กมากเกินไป ก็จะทำให้มีน้ำมีสีน้ำตาลขุ่นและเกิดการรวมตัวกันระหว่างอนุมูลไฮดรอกซิลกับไอออนบวกของเหล็ก ทำให้ลดโอกาสการจับตัวของอนุมูลไฮดรอกซิลกับสารพิษอินทรีย์ที่ต้องการบำบัด ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องใช้อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับไอออนบวกของเหล็กไม่ให้สูงมากเกินไป เพื่อหลีกเลี่ยงการรวมตัวกันระหว่างอนุมูลไฮดรอกซิลกับไอออนบวกของเหล็ก และยังช่วยลดการเกิดตะกอนที่เกิดจากสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็ก Kang, et al., (2000) ศึกษาการบำบัดน้ำใต้ดินจากแหล่งทิ้งขยะของเมืองคิมโปประเทศเกาหลีใต้ จากการวิเคราะห์ปริมาณของสารอินทรีย์ที่ถูกกำจัดโดยปฏิกิริยาเฟนตัน พบว่าประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเฟนตันจะไม่เพิ่มขึ้นอีก เมื่อค่าความเข้มข้นของเฟอร์รัสซัลเฟตในปฏิกิริยามีค่ามากกว่า 500 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยที่กระบวนการบำบัดจะแบ่งเป็น 4 ขั้นตอนดังนี้ การปรับสภาพของ pH การทำปฏิกิริยาเคมีเฟนตัน การทำให้เป็นกลางด้วยเบส และการตกตะกอน การอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นกล่าวได้ว่า ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะเสถียรในช่วง pH 3-4 และอัตราการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อค่า pH มากกว่า และได้ข้อสรุปว่าช่วง pH ที่เหมาะสมในการลดค่า COD ควรอยู่ในช่วง 3-6 นอกจากนี้ยังพบว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถออกซิไดซ์ไอออนไนไตรต์ ไอออนไนเตรท ได้เป็นอย่างดี

### 3. สารเคมีและวิธีการทดลอง

สารเคมีที่ใช้ประกอบด้วย ฟีนอล (AR grade, BDH) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Reagent grade, AJAX) เฟอร์รัสซัลเฟต (AR grade, UNIVAR) และแคลเซียมออกไซด์ (Lab grade, UNILAB) การทดลองจะแบ่งออกเป็น 2 กรณี คือกรณีที่สารละลายของสารฟีนอลิกเท่ากับ 1100 ppm (ใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารฟีนอลิกต่อไอออนของเหล็กเท่า 1 : 0.66) และกรณีที่สารละลายของสารฟีนอลิกเท่ากับ 550 ppm (ใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารฟีนอลิกต่อไอออนของเหล็กเท่า 1 : 0.45) โดยทั้งสองกรณีจะใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างไอออนของเหล็ก/ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์/แคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 1: 11.7: 4.5

การทดลองทั้งสองกรณีจะดำเนินการดังต่อไปนี้ เตรียมตัวอย่างสารละลายฟีนอลิกที่ผ่านการวัดค่า pH และ COD เพื่อเป็นสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาเฟนตัน ซึ่งขั้นตอนการบำบัดสารฟีนอลิกจะเริ่มจากการเติมสารเคมีสำหรับปฏิกิริยาเฟนตัน ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ตามอัตราส่วนข้างต้น ใช้เครื่องกวนผสมเพื่อให้เกิดการผสมกันระหว่างสารละลายฟีนอลิก เฟอร์รัสซัลเฟต และสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ผสมเข้ากันอย่างดี โดยใช้แท่งแก้วคนเข้ากันประมาณ 60 นาที แล้วทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องโดยไม่มีการกวนผสมเป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วทำการวิเคราะห์ pH COD ไอออนของซัลเฟต ไอออนของเหล็ก และไอออนของแคลเซียม หลังจากนั้นทำการเติม CaO กวนผสมเป็นเวลา 60 นาที แล้วทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องโดยไม่มีการกวนผสมเป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำสารละลายมากรองและทำการวิเคราะห์ค่า pH COD ไอออนของซัลเฟต ไอออนของเหล็ก และไอออนของแคลเซียมที่ตกค้างในสารละลายหลังการกรอง รวมทั้งตรวจวัดปริมาณของตะกอนและวิเคราะห์ปริมาณไอออนของซัลเฟต ไอออนของเหล็ก และไอออนของแคลเซียมที่ตกค้างในตะกอน

ความเข้มข้นและปริมาณของสารเคมีที่เตรียมก่อนการทดลองแบ่งเป็น 4 กรณี ซึ่งได้แสดงไว้ใน Table 1 ดังนี้

**Table 1.** Preparation of phenolic compound solutions, fenton reagents and coagulants

	1100 ppm		550 ppm	
	Phenol	2,4 DCP	Phenol	2,4 DCP
Phenolic compound: concentration and volume	0.0118 mol/L 800 cm <sup>3</sup>	0.0068 mol/L 800 cm <sup>3</sup>	0.0059 mol/L 800 cm <sup>3</sup>	0.0034 mol/L 800 cm <sup>3</sup>
Hydrogen peroxide: concentration and volume	0.9812 mol/L 200 cm <sup>3</sup>	0.9812 mol/L 200 cm <sup>3</sup>	0.3400 mol/L 200 cm <sup>3</sup>	0.3400 mol/L 200 cm <sup>3</sup>
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O: weight	2.88 g	2.88 g	1.00 g	1.00 g
CaO(s) : weight	2.59 g	2.59 g	0.906 g	0.906 g

#### 4. ผลและวิจารณ์

บทวิจารณ์ต่อไปนี้จะอ้างอิงกับผลจากการทดลองซึ่งการวิจารณ์จะใช้วิธีเปรียบเทียบพารามิเตอร์ต่างๆที่วัดได้ระหว่างการบำบัดสารละลายฟีนอลกับการบำบัดสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอล โดยพารามิเตอร์ที่ใช้เปรียบเทียบคือ pH, COD, ปริมาณของไอออนต่างๆในสารละลายและที่ตกค้างในตะกอน ดังนี้

การเปรียบเทียบผลของค่า pH ที่มีต่อปริมาณของไอออนชนิดต่างๆ ค่า pH ปริมาณไอออนของซัลเฟต ไอออนของแคลเซียม และไอออนของเหล็กแสดงไว้ใน Table 2. ถึง Table 5.

**Table 2.** Comparative pHs of solutions from Fenton reactions and from coagulation processes.

Case	pH		
	initial solution	fenton reaction	fenton reaction + CaO
phenol 1100 ppm	5.98	2.06	11.42
2,4-DCP 1100 ppm	5.03	1.93	11.95
Phenol 550 ppm	5.95	2.10	9.24
2,4-DCP 550 ppm	5.33	2.22	11.30

**Table 3.** Comparison of sulfate in solutions and sediments after coagulation with CaO (numbers in small brackets were percent of sulfate in solutions and sediments after the coagulation whereas numbers in big brackets were percent of sediment comparison with total weight of CaO using in the systems.)

Case	Sulfate					
	Fenton Reaction		Fenton Reaction + CaO			
	Acid solutions without any sediment (clear solutions)		Basic solutions (filtrate)		Sediments	
	vol. (ml)	UV analysis (mg/L)	vol. (ml)	UV analysis (mg/L)	wt (g)	UV analysis (mg/L)
phenol 1100 ppm	500	1219	500	1023 (87%)	2.53 [88%]	157 (13%)
2,4 DCP 1100 ppm	500	1198	500	833 (70%)	1.72 [60%]	358 (30%)
phenol 550 ppm	500	453	500	379 (93%)	0.91 [91%]	27 (7%)
2,4 DCP 550 ppm	500	442	500	313 (77%)	0.62 [62%]	96 (23%)

**Table 4.** Comparison of calcium in solutions and sediments after coagulation with CaO (numbers in small brackets were percent of calcium in sediments and solutions after the coagulation whereas numbers in big brackets were percent of sediment comparison with total weight of CaO using in the systems.)

Case	calcium					
	Fenton Reaction		Fenton Reaction + CaO			
	Acid solutions without any sediment (clear solutions)		Basic solutions (filtrate)		Sediments	
	vol. (ml)	UV analysis (mg/L)	vol. (ml)	AAS analysis (mg/L)	wt (g)	AAS analysis (mg/L)
phenol 1100 ppm	500	-	500	405 (38%)	2.53 [88%]	654 (62%)
2,4 DCP 1100 ppm	500	-	500	731 (54%)	1.72 [60%]	628 (46%)
phenol 550 ppm	500	-	500	189 (48%)	0.91 [91%]	202 (52%)
2,4 DCP 550 ppm	500	-	500	289 (59%)	0.62 [62%]	198 (41%)



**Table 5.** Comparison of iron in solutions and sediments after coagulation with CaO (numbers in small brackets were percent of iron in sediments and solutions after the coagulation whereas numbers in big brackets were percent of sediment comparison with total weight of CaO using in the systems.)

Case	Iron					
	Fenton Reaction		Fenton Reaction + CaO			
	Acid solutions without any sediment (clear solutions)		Basic solutions (filtrate)		Acid solutions without any sediment (clear solutions)	
	vol. (ml)	AAS analysis (mg/L)	vol. (ml)	AAS analysis (mg/L)	wt (g)	AAS analysis (mg/L)
phenol 1100 ppm	500	493	500	1.0 (0.2%)	2.53 [88%]	492 (99.8 %)
2,4 DCP 1100 ppm	500	555	500	0.2 (0.03%)	1.72 [60%]	553 (99.97%)
phenol 550 ppm	500	261	500	0.4 (0.13 %)	0.91 [91%]	261 (99.87%)

จากข้อมูลใน Table ต่างๆ ข้างต้นจะเห็นได้ว่าสารฟีนอลิกทั้งสองชนิด (ฟีนอลและ 2,4 ไดคลอโรฟีนอล) ซึ่งมีค่า pH อยู่ในช่วง 5 – 6 จะมีค่า pH ประมาณ 2 ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาเฟนตันโดยที่ไม่ต้องปรับค่า pH ด้วยกรดใดๆ แสดงว่าในขณะที่เกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นนั้น ความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ของไฮโดรเจนได้เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เหมือนกับการเติมกรดแก่ให้กับระบบ ปรากฏการณ์ดังกล่าวแสดงถึงความรุนแรงของปฏิกิริยารีดอกซ์เนื่องจากปฏิกิริยาเฟนตันควรจะเกิดขึ้นในช่วงของ pH ระหว่าง 3 – 4 และหากค่า pH ต่ำมากเกินไปประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันก็จะลดลง (www.h2o2.com.) นอกจากนี้กระบวนการตกตะกอนด้วย CaO เพื่อดึงระดับค่า pH ให้สูงขึ้นก็จะพบว่าปริมาณของ CaO ที่ใช้เป็นปริมาณที่สูงเกินมาตรฐานน้ำทิ้งเนื่องจากให้ค่า pH มากกว่า 9 ในทุกกรณี อย่างไรก็ตามการลดปริมาณของสารช่วยตกตะกอนจะส่งผลต่อปริมาณของไฮดรอกไซด์และไฮดรอกไซด์ของเหล็กที่ตกค้างในสารละลาย และการแปรผันปริมาณของสารช่วยตกตะกอน ควรจะกระทำในกรณีของน้ำเสียจริงจากโรงงานอุตสาหกรรมในห้องปฏิบัติการเพื่อนำไปใช้จริงในการบำบัด อย่างไรก็ตามเมื่อสังเกตข้อแตกต่างระหว่างฟีนอลและ 2,4 ไดคลอโรฟีนอลในแง่ของค่า pH ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเฟนตันและตกตะกอนด้วย CaO จะพบว่าค่า pH ของสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอลมีค่าสูงกว่าค่า pH ของสารละลายฟีนอลเล็กน้อย ซึ่งปรากฏการณ์นี้น่าจะสัมพันธ์กับปริมาณของตะกอนที่เกิดขึ้นเนื่องจากพบว่าปริมาณตะกอนในกรณีของสารละลายฟีนอลจะมีค่าสูงกว่า กรณีของ 2,4 ไดคลอโรฟีนอล และปริมาณของตะกอนน่าจะส่งผลถึงปริมาณของการใช้ไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์ที่แตกต่างกัน

การเปรียบเทียบการลดลงของค่า COD ระหว่างสารละลายฟีนอลกับสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอล ข้อมูลของค่า COD ได้แสดงไว้ใน Table 6.

**Table 6.** Comparative COD of the solutions between initial and after fenton reaction: Numbers in brackets represented percent reduction from the initial CODs

Case #	COD (mg/L)		
	Initial solution	fenton rection	fenton reaction + CaO
1 (phenol 1100 ppm)	2702	248 (91%)	19 (99%)
2 (2,4 DCP 1100 ppm)	1345	382 (71%)	194 (85%)
3 (phenol 550 ppm)	1150	219 (81%)	27 (97%)
4 (2,4 DCP 550 ppm)	725	106 (85%)	48 (93%)

ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบค่าของ COD ที่มีผลต่อปริมาณของไอออนของซัลเฟต ไอออนของแคลเซียม และไอออนของเหล็กในสารละลายและในตะกอนระหว่างกรณีของสารละลายฟีนอลและสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอล จะเห็นได้ว่าข้อแตกต่างในแง่การลดลงของค่า COD ในกรณีของสารละลายฟีนอลจะมีค่าสูงกว่าสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอลในกรณีของสารละลายเข้มข้น 1100 ppm และจะมีค่าใกล้เคียงกันในกรณีของสารละลายเข้มข้น 550 ppm ปรากฏการณ์อันนี้น่าจะเกิดขึ้นจากโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกันของสารฟีนอลิกทั้งสอง โดยที่โมเลกุลของ 2,4 ไดคลอโรฟีนอลมีอะตอมของคลอไรด์เป็นองค์ประกอบที่อาจจะเป็นตัวขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือการตกตะกอนของสารผลิตภัณฑ์ก็ได้ และปรากฏการณ์อันนี้จะสังเกตเห็นได้ชัดเมื่อความเข้มข้นตั้งต้นของสารฟีนอลิกมีค่าสูง (1100 ppm) แต่เมื่อความเข้มข้นตั้งต้นมีค่าต่ำลง (550 ppm) ความเงิองของระบบจะทำให้โอกาสของปฏิกิริยาเคมีและการตกตะกอนในกรณีของ 2,4 ไดคลอโรฟีนอลมีค่าใกล้เคียงกันกับกรณีของฟีนอลเมื่อพิจารณากรณีของการตกตะกอนของซัลเฟตและแคลเซียมพบว่าแคลเซียมออกไซด์ไม่สามารถตกตะกอนของซัลเฟตได้มากนักจึงทำให้มีซัลเฟตในในสารละลายเหลืออยู่มากกว่า 50 เปอร์เซ็นต์ในทุกกรณี และพบว่าในกรณีของสารละลายฟีนอลจะมีเปอร์เซ็นต์ของการตกตะกอนซัลเฟตน้อยกว่ากรณีของสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอล ส่วนกรณีของแคลเซียมพบว่ามีการละลายของไอออนของแคลเซียมในกรณีของสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอลจะสูงกว่าการละลายของไอออนของแคลเซียมในสารละลายฟีนอล ซึ่งน่าจะเกิดจากผลของคลอไรด์ในอะตอมของ 2,4 ไดคลอโรฟีนอล (สังเกตจากค่าความสามารถในการละลาย และค่า  $K_{sp}$  ของเกลือต่างๆที่สามารถจะเกิดขึ้นได้ดังแสดงไว้ใน Table 7.)

**Table 7.** Solubility products ( $K_{sp}$ ) at 25°C of various salts in the solutions which Fenton reactions of phenol and 2,4-Dichlorophenol were taking place .

Salt	Formula	solubility (g/100 cm <sup>3</sup> of solution)	$K_{sp}$
Calcium hydroxide	$Ca(OH)_2$	0.185 <sup>0C</sup> , 0.077 <sup>100C</sup>	$4.68 \times 10^{-6}$
Calcium sulfate	$CaSO_4$	0.209 <sup>0C</sup> , 0.1619 <sup>100C</sup>	$7.1 \times 10^{-5}$
Feruos hydroxide	$Fe(OH)_2$	0.00015 <sup>18C</sup>	$4.87 \times 10^{-17}$
Ferric hydroxide	$Fe(OH)_3$	-	$2.64 \times 10^{-39}$
Ferrous chloride	$FeCl_2$	64.4 <sup>10C</sup> , 105.7 <sup>100C</sup>	-
Ferric chloride	$FeCl_3$	74.4 <sup>0C</sup> , 535.7 <sup>100C</sup>	-
Calcium chloride	$CaCl_2$	74.5 <sup>20C</sup> , 159 <sup>100C</sup>	-
Calcium chlorate	$Ca(ClO_3)_2$	soluble	-
Calcium perchlorate	$Ca(ClO_4)_2$	188.65 <sup>25C</sup>	-

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณของไอออนของแคลเซียม พบว่าค่าร้อยละของปริมาณไอออนของแคลเซียมที่ตกตะกอนในกรณีของสารละลายฟีนอลมีค่ามากกว่าในกรณีสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอลน่าจะเป็นผลของปฏิกิริยาเฟนตันในระบบของสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอลได้เกิดไอออนลบหลายชนิด เช่น คลอไรต์ไอออน คลอเรตไอออน และเพอร์คลอเรตไอออน นอกเหนือไปจากซัลเฟตไอออนและไฮดรอกไซด์ไอออนตามหลักของสภาพความเป็นกลางทางไฟฟ้า (electroneutrality) ระบบของสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอล จะต้องการปริมาณไอออนบวกเพื่อดุลประจุรวมที่มากกว่าระบบของสารละลายฟีนอลที่ไม่มีประจุของ คลอไรต์ไอออน คลอเรตไอออน และเพอร์คลอเรตไอออน และประจุบวกที่นำมาใช้ดุลก็คือแคลเซียมไอออน (เนื่องจากเพอร์สไอออน และเพอร์ริกไอออนจะตกตะกอนเกือบ 100 % ในรูปของเกลือ  $Fe(OH)_2$  และ  $Fe(OH)_3$  ) ทำให้เปอร์เซ็นต์การตกตะกอนของแคลเซียมในกรณีสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอลมีค่าน้อยกว่ากรณีของสารละลายฟีนอล

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณของไอออนของซัลเฟต พบว่าค่าร้อยละของปริมาณซัลเฟตที่ตกตะกอนในกรณีของสารละลายฟีนอล มีค่าน้อยกว่าในกรณีสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอล เหตุผลของปรากฏการณ์นี้จะต่อเนื่องกับการเปรียบเทียบค่าร้อยละการตกตะกอนของแคลเซียมข้างต้น เนื่องจากระบบของสารละลายฟีนอลมีประจุของไอออนลบเฉพาะซัลเฟตไอออนและไฮดรอกไซด์ไอออนเท่านั้น ตามหลักการของ electroneutrality จึงต้องการที่จะดึงเอาซัลเฟตไอออนไว้ในวัฏภาคของเหลวเพื่อดุลกับแคลเซียมไอออนที่มีในระบบ

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณของไอออนของเหล็ก จะเห็นได้ว่าไอออนของเหล็กตกตะกอนเกือบ 100 % ในทุกกรณีเนื่องจากค่า  $K_{sp}$  ของ  $Fe(OH)_2$  และ  $Fe(OH)_3$  มีค่าต่ำมาก ในขณะที่ระบบมีค่า pH สูงมากทำให้มีไฮดรอกไซด์ไอออนในปริมาณที่มาก

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณตะกอนที่เกิดขึ้นกับปริมาณของแคลเซียมออกไซด์ จะพบค่าร้อยละของน้ำหนักตะกอนเทียบกับน้ำหนักของ CaO ที่เติมลงในระบบในกรณีของสารละลายฟีนอลมีค่ามากกว่ากรณีของสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอล โดยที่การตกตะกอนในสารละลายฟีนอลมีค่าประมาณ 90 % ในขณะที่การตกตะกอนในสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอลมีค่าประมาณ 60 % เท่านั้น เมื่อพิจารณาเฉพาะค่า COD เริ่มต้นของสารละลายทั้งสองแม้ว่าจะมีค่าความเข้มข้น (ppm) เท่ากันแต่ค่า COD ของฟีนอลจะมีค่าสูงกว่าค่า COD ของ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลประมาณ 2 เท่า และร้อยละของการลดลงของค่า COD ในกรณีของสารละลายฟีนอลจะมีค่าสูงกว่ากรณีของสารละลาย 2,3-ไดคลอโรฟีนอลทำให้ได้ข้อสังเกตว่า ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาเฟนตันของสารละลายฟีนอล มีค่าสูงกว่าผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาเฟนตันของสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอล และผลิตภัณฑ์เหล่านี้มีบางส่วนพร้อมที่จะตกตะกอน ด้วยปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่มากกว่าทำให้ปริมาณตะกอนของปฏิกิริยาของสารละลายฟีนอล มีค่าสูงกว่าปริมาณตะกอนของปฏิกิริยาของสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอล และเป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้ปริมาณของแคลเซียมไอออนตกค้างอยู่ในสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอล มากกว่าในสารละลายฟีนอล

ความต้องการที่จะนำผลข้อมูลการวิจัยไปใช้กับระบบน้ำเสียจากโรงงาน แนวโน้มที่เกิดขึ้นก็คือการบำบัดน้ำเสียที่มีสารประกอบฟีนอลิกด้วยปฏิกิริยาเฟนตัน เช่นน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมหลายประเภท จะไม่สามารถแปรผันปริมาณของสารตั้งต้นเฟนตัน (ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ และไอออนเหล็ก) กับปริมาณ COD ของน้ำเสียเริ่มต้นได้ แม้ว่าค่า COD จะเป็นฟังก์ชันที่ผันตรงกับปริมาณของปริมาณคาร์บอนและออกซิเจนในโมเลกุลของสารฟีนอลิกก็ตาม เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลของสารฟีนอลิกที่มีอะตอมอื่นๆที่นอกเหนือจากอะตอมของคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน จะส่งผลให้กลไกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่แตกต่างกัน นอกจากนี้ปฏิกิริยาการตกตะกอนด้วยเบสไฮดรอกไซด์หลังปฏิกิริยาเฟนตันสำหรับสารฟีนอลิก

ต่างชนิดกันก็ให้ผลที่แตกต่างกัน ดังนั้นการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมด้วยปฏิกิริยาเฟนตัน ควรจะมีการทดสอบการใช้ปริมาณของสารตั้งต้นในห้องปฏิบัติการก่อนเสมอ

## 5. สรุป

1. เปอร์เซ็นต์การลดลงของค่า COD ของสารละลายฟีนอลสูงกว่าของสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอลทั้งกรณี 1100 ppm (99 % และ 85 %) และ 550 ppm (97 % และ 93 %)
2. ค่าร้อยละของปริมาณโอโซนของแคลเซียมที่ตกตะกอนในกรณีของสารละลายฟีนอลมีค่ามากกว่าในกรณีสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอล ทั้งกรณี 1100 ppm (62 % และ 46 %) และ 550 ppm (52% และ 41 %)
3. ค่าร้อยละของปริมาณซัลเฟต ที่ตกตะกอนในกรณีของสารละลายฟีนอลมีค่าน้อยกว่าในกรณีสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอล ทั้งกรณี 1100 ppm (13 % และ 30 %) และ 550 ppm (7% และ 23 %)
4. โอโซนของเหล็กตกตะกอนเกือบ 100 % ในทุกกรณี เนื่องจากค่า  $K_{sp}$  ของ  $Fe(OH)_2$  และ  $Fe(OH)_3$  มีค่าต่ำมาก ในขณะที่ระบบมีค่า pH สูงมากทำให้มีไฮดรอกไซด์โอโซนในปริมาณที่มาก
5. ค่าร้อยละของน้ำหนัตกตะกอนเทียบกับน้ำหนักของ CaO ที่เติมลงในระบบในกรณีของสารละลายฟีนอลมีค่ามากกว่ากรณีของสารละลาย 2,4 ไดคลอโรฟีนอล

## 6. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับเงินจากทุนสนับสนุนการวิจัย จากเงินงบประมาณแผ่นดิน ปี 2547 ขอขอบคุณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ในการเอื้อเฟื้อสถานที่และอุปกรณ์ต่างๆ

## 7. บรรณานุกรม

กฤษฎณล กิรติวิทยายุต. 2528. การหาปริมาณฟีนอลในแหล่งน้ำโดยใช้เทคนิคสเปคโตรโฟโตมิตรี.

วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาเคมีศึกษา มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. (สำเนา)

กัลยา ศรีสุวรรณ. 2543. วิศวกรรมบำบัดน้ำเสียและมลพิษทางอากาศ. สงขลา : ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

Alemzadeh, I. and Vessoughi, M. 2001. Biodegradation of toluene by an attached biofilm in a rotating biological contactor. *Process Biochemistry*. 36 : 707-711.

Arslan, I.; Balcioglu, I. A. and Bahnemann, D. W. 2000. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by Ferrioxalate-Fenton/UV-A and  $TiO_2$ /UV-A processes. *Dyes and Pigments*. 47: 207-218.

Bandara, J., Mielczarski, J.A., Lopez, A. and Kiwi, J. 2001. Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light comparison with titanium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 34 : 321-333.

Chamarro, E., Marco, A. and Esplugas, S. 2001. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradabilities. *Wat. Res.* 35 (4): 1046-1051.

- Chen, J., Rulkens, W.H. and Harry, B. 1997. Photochemical elimination of phenols and COD in industrial wastewaters. *Wat. Sci. Tech.* 35 (4): 231-238.
- Ghaly, M.Y., Hartel, G., Mayer, R. and Haseneder, R. 2001. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management.* 21:41-47.
- 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.
- Lide, D.R. 1993. *Handbook of Chemistry and Physics.* 73<sup>rd</sup> ed. CRC Press, Florida.
- Manahan, S.E. 1994. *Environmental Chemistry.* 6<sup>th</sup> ed. Lewis Publishers, CRC Press, Florida.
- Perry, R.H. and Green, D. 1984. *Perry's Chemical Engineers' Handbook,* 6<sup>th</sup> ed. McGraw-Hill International edition, Singapore.
- Pignatello, J.J. 1992. Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-Catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Env. Sci. Tech.* 26: 944-951.
- Saltmiras, D.A., Lemley, A.T. 2000. Degradation of Ethylene Thiourea (ETU) with three Fenton treatment processes. *J. Agric.Food Chem.* 48:6149-6157.
- Salomons, W. and Stigliani, W.M. 1995. *Biogeodynamics of Pollutant in Solids & Sediments.* Springer-Verlag, Heidelberg, Germany.
- <http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html>