

## مطالعه بهبود قابلیت تجزیه پذیری شیرابه زباله به روش اکسیداسیون فنتون

مهرداد فرخی<sup>۱</sup>، محسن کوتی<sup>۲</sup>، غلامرضا موسوی<sup>۳</sup>، افشین تكدستان<sup>۴</sup>

نویسنده مسئول: رشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط، [mfarokhikhb@yahoo.com](mailto:mfarokhikhb@yahoo.com)

پذیرش: ۸۸/۴/۲۸

دریافت: ۸۸/۱/۲۴

### چکیده

زمینه و هدف: شیرابه یکی از فرآورده های محل های دفن زباله های شهری و نیز فاضلابی است که عمده ترین اثرات زیست محیطی نامطلوب را در پی دارد. روش های بیولوژیک معمولا برای تصفیه شیرابه های تازه با عمر کمتر از ۲-۱ سال که دارای غلظت بالایی از ترکیبات آلی با وزن مولکولی پایین هستند، مناسب اند. اما این روش ها برای تصفیه شیرابه های قدیمی (شیرابه های با عمر ۱۰-۵ سال) به علت دارا بودن نسبت بالایی از ترکیبات با وزن مولکولی بالا و حضور مواد مقاوم به تجزیه بیولوژیکی و ترکیبات سمی مناسب نیست. فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتون جهت تصفیه و یا بهبود تجزیه پذیری فاضلاب های مقاوم مورد توجه اند. در این مقاله بهبود تجزیه پذیری شیرابه زباله قدیمی توسط فرایند اکسیداسیون فنتون در مقیاس آزمایشگاهی و در راکتور بسته مورد بررسی قرار گرفته است.

روش بررسی: در این تحقیق نمونه های شیرابه زباله از محل دفن زباله شهری اهواز گرفته شد و COD اولیه، BOD اولیه، pH، نسبت BOD/COD به عنوان شاخص تصفیه پذیری، مقادیر پراکسید هیدروژن، آهن فرو، زمان بهینه واکنش و نیز pH بهینه مورد مطالعه قرار گرفت. یافته ها: بیشترین میزان حذف COD در ۳-۳/۵ pH و زمان واکنشی در حد ۹۰ دقیقه به دست آمد. میزان  $H_2O_2 = 29700 \text{ (mg/L)}$  و میزان  $Fe^{+2} = 16500 \text{ (mg/L)}$  با نسبت مولی  $[Fe^{+2}]/[H_2O_2] = 1/14008$  به عنوان مقادیر بهینه حاصل شد و نسبت BOD/COD نهایی پس از انجام آزمایشات مساوی با ۰/۳۸ به دست آمد.

نتیجه گیری: این مطالعه نشان داد که فرایند اکسیداسیون فنتون موجب بهبود تجزیه پذیری شیرابه زباله می گردد.

کلمات کلیدی: تصفیه، شیرابه، فنتون، اکسیداسیون پیشرفته، قابلیت تجزیه پذیری

۱- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان

۲- کارشناس ارشد مهندسی محیط زیست (آب و فاضلاب) علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی اهواز

۳- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس تهران

۴- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز

## مقدمه

شیرابه زباله را نوعی فاضلاب با غلظت بالایی از ترکیبات آلی، معدنی می دانند و گاهی اوقات حاوی سطح بالایی از آلاینده های سمی مانند آرسنیک و ترکیبات آلی کلرینه شده تعریف نموده اند.

غلظت COD شیرابه های جوان ۳۶ برابر بیشتر از فاضلاب خام خانگی است در مقابل یک شیرابه قدیمی ممکن است از نظر COD با فاضلاب خانگی برابری می کند ولی حاوی ترکیبات آلی مقاوم به تجزیه بیولوژیکی بسیار زیادی می باشد.

شیرابه های تصفیه نشده با نفوذ به آب های زیر زمینی یا مخلوط شدن با آب های سطحی و یا انتشار در خاک منجر به آلودگی می شوند به علاوه شیرابه زباله باعث بوی نامطبوع و انتشار آبروسل به طور موقت یا دائمی در محل می شوند (۱). فاکتور های زیادی بر کمیت و کیفیت شیرابه موثرند از جمله تغییرات فصلی، تکنیک های دفن، روش های مترکم سازی و پر نمودن جایگاه دفن، نوع و ترکیب ماده زاید دفن شده و ساختار لندفیل و غیره علاوه بر موارد فوق تغییرات شیرابه زباله بستگی زیادی به عمر محل دفن زباله دارد (۲).

تکنولوژی تصفیه بیولوژیکی (شامل فرایندهای هوازی و بی هوازی) به نحو موثری جهت تصفیه شیرابه های زباله ای که در مراحل اولیه تولید شده اند و نسبت BOD<sub>5</sub>/COD آنها بالاست مورد استفاده قرار می گیرند (شیرابه حاصل از جایگاه های دفن با عمر ۲-۱ سال) زیرا تکنولوژی های فوق الذکر جهت تصفیه شیرابه زباله قدیمی (شیرابه حاصل از جایگاه های دفن با عمر ۱۰-۵ سال) کارایی ندارند به همین منظور می توان از فرایندهای تصفیه فیزیکی / شیمیایی و بیولوژیکی استفاده کرد (۳).

چندین فرایند فیزیکوشیمیایی برای پیش تصفیه یا تصفیه نهایی مورد استفاده قرار گرفته اند از میان آنها فرایند فنتون به منظور تصفیه شیرابه زباله در سال های اخیر مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

عامل فنتون حدود یکصد سال قبل برای اولین بار در سال

۱۸۹۴ توسط اچ.جی.اچ. فنتون اختراع گردید (۲) ولی مکانیزم آن تا سال ۱۹۳۰ ناشناخته باقی ماند و تا دهه ۱۹۶۰ هیچ استفاده ای از این ترکیب برای اکسیداسیون مواد آلی سمی نگردید. بعدها از ترکیب مذکور جهت اکسیداسیون مواد آلی مقاوم موجود در فاضلاب های شهری و تبدیل مواد غیر قابل تجزیه به مواد قابل تجزیه بیولوژیکی (فرایند های هوازی و بی هوازی) مورد استفاده قرار گرفت (۴).

از مزایای کاربرد فرایند اکسیداسیون فنتون این است که فرایند مذکور ترکیبی از اکسیداسیون و انعقاد است برخی تحقیقات اخیر نشان داده که مکانیزم اکسیداسیون واکنش گر فنتون حاصل تولید رادیکال بسیار فعال هیدروکسیل در شرایط اسیدی از H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و در حضور یک کاتالیزور است (۳).

در فرایند فنتون از آهن و پروکسید هیدروژن استفاده می شود دو ماده شیمیایی که از نظر هزینه و کارایی بسیار مهم هستند. هم چنین از مزایای دیگر فرایند فنتون در مقایسه با سایر واکنش های اکسیداسیون پیشرفته کوتاه بودن زمان واکنش است (۵).

همچنین غیر سمی و ارزان بودن ترکیبات آن (آهن و پروکسید هیدروژن) سادگی کنترل و راهبری آن و نیز کاهش مصرف انرژی به علت خاصیت کاتالیزوری آهن به نحو گسترده ای جهت تصفیه فاضلاب های بسیار آلوده نظیر کاغذ سازی و صنایع دارو سازی مورد استفاده قرار می گیرد (۶).

فرایند فنتون که جهت تصفیه فاضلاب بکار می رود شامل ۴ مرحله است: اکسیداسیون، خنثی سازی، انعقاد/لخته سازی و در نهایت جداسازی فاز مایع از جامد (ته نشینی) است (۱).

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و یون های آهن فرو در شرایط اسیدی از پایداری بالایی برخوردارند که اگر به سیستم آبی حاوی ماده آلی اضافه شوند واکنش های زیر رخ خواهد داد (۷و۸).

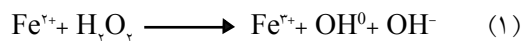
مواد آلی به واسطه اکسیداسیون و انعقاد حذف می شوند اکسیداسیون معمولاً به واسطه تولید رادیکال هیدروکسیل (OH<sup>•</sup>) طبق معادله (۱) که یک عامل اکسیدان بسیار قوی است ایفای نقش می نماید.

جنس پلاستیک در دمای ۴ درجه سانتی گراد در یخچال ذخیره گردید. ترکیب شیرابه عبارت بود از  $COD=29840\text{ mg/L}$ ,  $BOD_5/COD=0/005$ ,  $BOD_5=150\text{ mg/L}$

$pH=7/2$  و  $EC=162000\text{ ms/cm}$

به منظور حذف مواد معلق درشت از شیرابه خام و شرایط یکنواختی نمونه شیرابه، از کاغذ صافی واتمن نمره چهل استفاده گردید. تمام مراحل انجام آزمایش در دمای اتاق و فشار طبیعی انجام گرفت.

ابتدا  $pH$  شیرابه با اسید سولفوریک ( $H_2SO_4$ ) ۹۸(w/w)/ساخت شرکت مرک آلمان، تعدیل و به حد  $pH=3$  رسانده شد. سپس ۲۰۰ میلی لیتر از شیرابه پیش تصفیه شده در ارلن یک لیتری تخلیه گردید). اختیار ظرف بزرگتر به خاطر جلوگیری از سرریز مخلوط به واسطه کف و حباب تشکیل شده در نتیجه عمل همزدن مخلوط تحت شرایط هوادهی واکنش است و نیز تبدیل بخشی از کربنات به گاز دی اکسید کربن است) (۱). جهت اختلاط و به همزدن از همزن مغناطیسی استفاده گردید. مراحل انجام آزمایش به شرح ذیل و طبق شکل ۱ باشد:



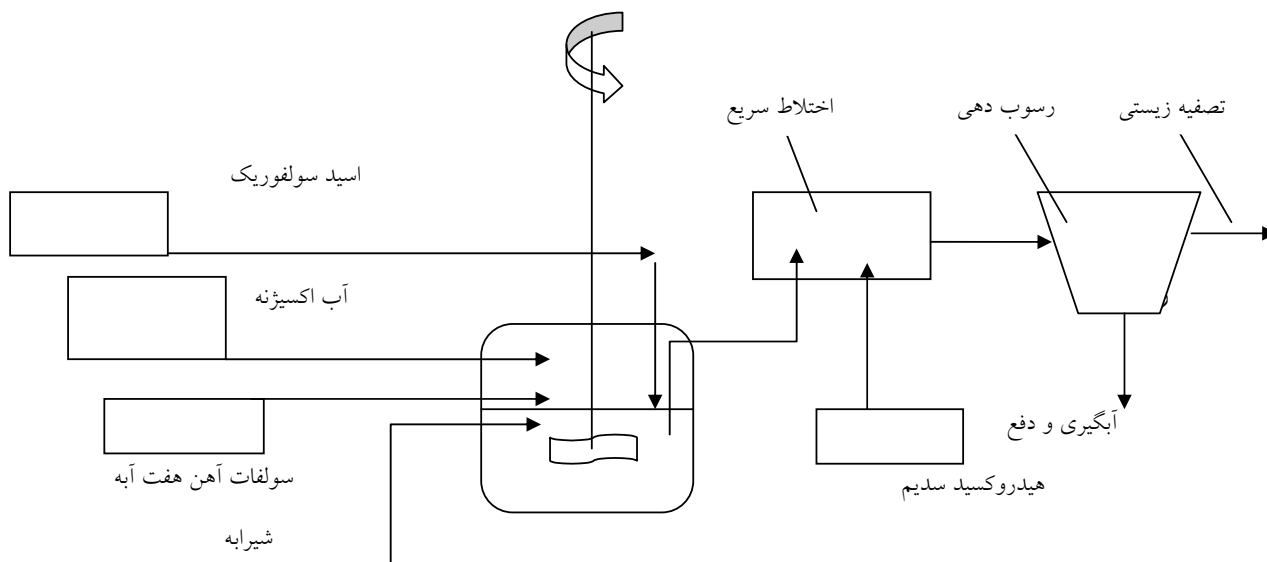
بخشی از آهن سه ظرفیتی ( $Fe^{3+}$ ) به  $Fe^{2+}$  احیا می شوند. طبق معادله (۲) که این روند نسبت به روند قبلی یعنی تبدیل  $Fe^{2+}$  به  $Fe^{3+}$  روندی کند است.



یعنی در حضور سوبسترا (آلاینده مورد نظر) رادیکال هیدروکسیل تولید شده به علت واکنش های زنجیره ای قادر به سم زدایی آلاینده ایفای نقش می کند یعنی اکسید شدن  $Fe^{2+}$  به  $Fe^{3+}$ ,  $H_2O_p$  به رادیکال های سوپر اکسید که احتمالاً از سوبسترا و خود فرایند فتون منتج می شوند (۷).

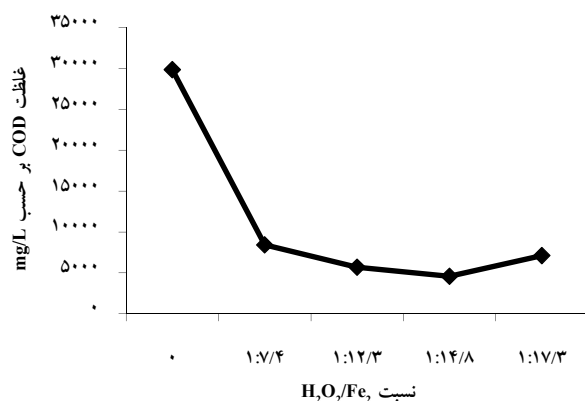
### مواد و روش ها

شیرابه زباله از محل دفن زباله شهری واقع در منطقه برومی شهر اهواز از کانال زهکشی شیرابه جمع آوری گردید مقدار  $BOD_5/COD$  اندازه گیری شد که در حد ۰/۰۰۵ و از نوع شیرابه قدیمی بود. شیرابه جمع آوری شده در ظرف (بطری) کاملاً جزمی از



تصویر شماتیک فرآیند

شکل ۱: مجموعه آزمایشگاهی و روش انجام آزمایشات اکسیداسیون فتون شیرابه زباله



شکل ۲: میزان کاهش COD در نسبت‌های مختلف  
Time=۶۰ min, PH=۳, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>

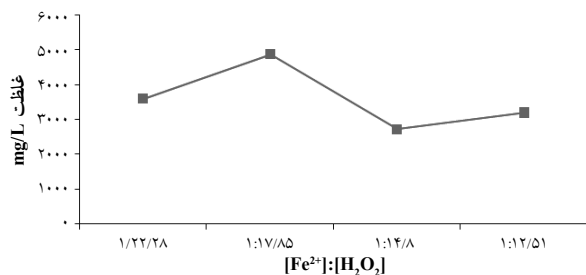
حذف COD به دست آمد که بالغ بر ۴۵۶۰ میلی گرم بر لیتر بود و در نسبت های بالاتر و کمتر از این مقدار نتایج مطلوبی به دست نیامد.

با توجه به نقش کاتالیزوری آهن فرو در فرایند اکسیداسیون پیشرفته حضور بیش از حد آن در محیط می تواند رادیکال های هیدروکسیل تولیدی را کمتر یا بیشتر نماید.

هم چنین مقدار کمتر یا بیشتر از حد بهینه آب اکسیژنه نیز چنین مشکلاتی را به دنبال دارد و حضور بیش از حد بهینه این ماده در محیط باعث افزایش COD خواهد شد که این مسئله در نسبت ۱۰۵ میلی لیتر آب اکسیژنه به ۱۶/۵ آهن فرو در شکل ۲ ملاحظه می شود.

#### مرحله دوم: تعیین غلظت بهینه Fe<sup>2+</sup>

در این آزمایش برعکس روش قبلی با ثابت نگه داشتن غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و تغییر مقادیر Fe<sup>2+</sup> نسبت مولی این دو تغییر یافته و بالاترین راندمان حذف در نسبت ۱:۱۴/۸ [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>] به دست آمد و شکل ۳ نتیجه فوق را نشان می دهد.



شکل ۳: شرایط بهینه حذف COD در pH=۳, Time=۶۰ min

#### شرایط بهینه حذف COD در pH برابر با ۳ و زمان واکنش ۶۰ دقیقه

ابتدا سولفات آهن گرانوله (FeSO<sub>4</sub>·۷H<sub>2</sub>O) ساخت شرکت مرک آلمان، به شیرابه اضافه گردید. سپس محلول هیدروژن پروکسید ۳۰ w/w٪ محصول شرکت مرک آلمان، اضافه گردید. محلول NaOH به منظور خنثی سازی و افزایش pH بعد از طی زمان واکنش تعیین شده یعنی ۹۰ دقیقه اضافه گردیده و pH به ۸/۳ رسانده می شد. سرعت همزن مغناطیسی جهت تشکیل لخته بر روی ۲۰ دور در دقیقه بمدت ۲۰ دقیقه کاهش داده می شد و سپس به مدت ۳۰-۴۰ دقیقه ته نشینی لخته های هیدروکسید آهن ته نشین می گردید. با احتمال وجود باقی مانده H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در محیط ۱۰۰ میلی لیتر از نمونه صاف شده برداشت و در دستگاه بن ماری در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۳۰ دقیقه نگهداری شد. جهت اندازه گیری BOD<sub>5</sub> و COD نمونه ای از مایع کاملاً صاف اخذ گردید. کلیه آزمایشات مطابق با دستورالعمل های موجود در کتاب روش های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب چاپ نوزدهم انجام گرفت.

#### نتایج

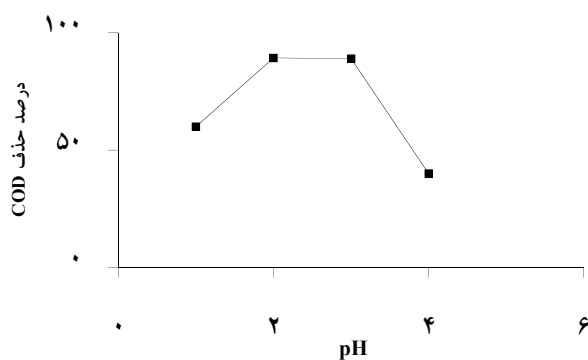
##### مرحله اول: تعیین غلظت بهینه H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

شکل ۲ تمامی داده های مربوط به آزمایشات کاربرد غلظت های مختلف آب اکسیژنه در حذف مواد مقاوم به تجزیه بیولوژیکی در مقابل غلظت ثابت Fe<sup>2+</sup> را نشان می دهد. در این مرحله انتخاب مقدار آب اکسیژنه و آهن جهت حذف COD و افزایش قابلیت تجزیه پذیری شیرابه بر اساس چندین کار قبلی و مشابه صورت گرفت (۸). ملاحظه می شود که بالاترین راندمان حذف در غلظت ۹۰ میلی گرم در لیتر H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به دست آمده است.

با ثابت نگه داشتن آهن به میزان متناسب با مقدار COD نمونه، مقادیر مختلفی آب اکسیژنه به نمونه اضافه گردید که در نسبت مولاریته [Fe<sup>2+</sup>]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=۱/[۱۴،۸] بیشترین کارایی

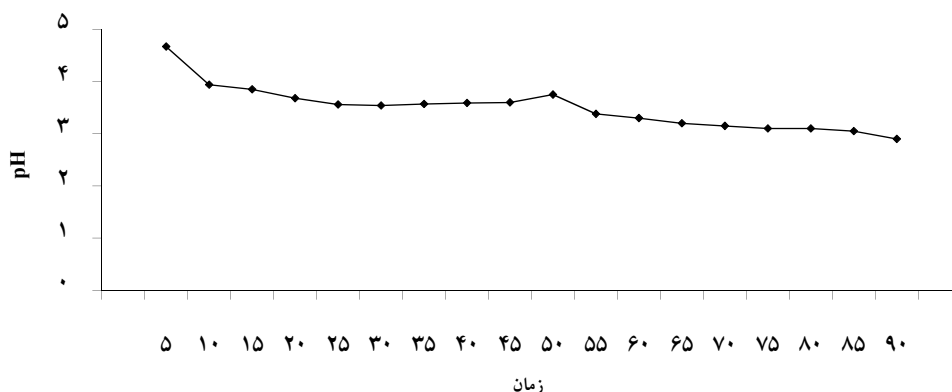
### مرحله سوم: تعیین اثر pH

علت تشکیل اسیدهای آلی و دی اکسید کربن در مراحل پایانی فرایند میزان pH کاهش یافته و بر محیط شرایط اسیدی مستولی می شود که این موضوع پس از پایان هر یک از مراحل مورد توجه قرار گرفت.



شکل ۴: وضعیت آزمایش فنتون در pH های مختلف و در زمان ۶۰ دقیقه

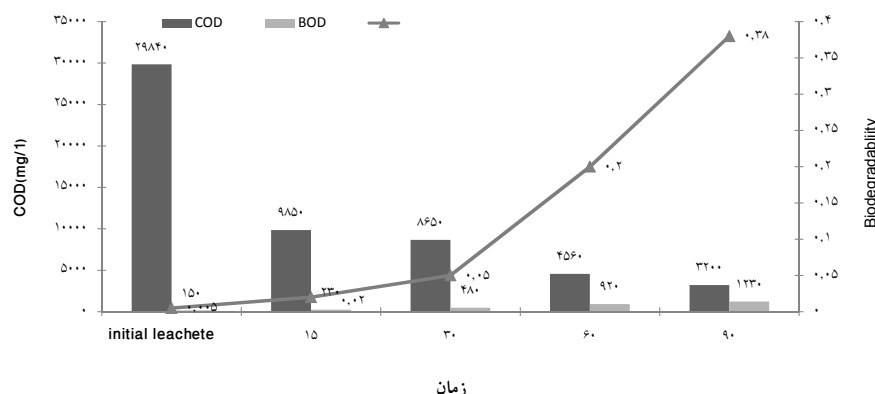
pH اثری کلیدی بر عملکرد فرایند فنتون و راندمان آن در حذف مواد غیر قابل تجزیه دارد. بر اساس تحقیقات به عمل آمده عمده نتایج در pH اسیدی به دست آمده است. نتایج به دست آمده در pH های مختلف در شکل شماره ۴ ارایه گردیده است و بهترین میزان حذف COD در pH=۳-۳/۵ به دست آمد. زمان ۹۰ دقیقه، نسبت  $[Fe^{2+}]:[H_2O_2]=1:14.8$  در pH بالاتر از این مقادیر درصد حذف COD کاهش می یابد دلیل این امر ناپایداری زیاد پراکسید هیدروژن و یون های فرو در pH های بالا به ویژه تبدیل تبدیل یون فرو به فریک است در نتیجه کاتالیزور کافی در محیط عمل باقی نخواهد ماند. شکل شماره ۵ نمایگر تغییرات pH فرایند فنتون طی زمان های مختلف آزمایش است. طی ادامه روند واکنش به



شکل ۵: تغییرات pH فرایند فنتون طی زمان های مختلف

مرحله چهارم: بررسی اثر زمان واکنش و افزایش قابلیت تجزیه پذیری  
شکل شماره ۶ در واقع گویای هدف نهایی این تحقیق است. پس از به دست آوردن نسبت بهینه COD:  $H_2O_2$  و  $Fe^{2+}$  نسبت بهینه اثرات زمان بر عملکرد فرایند فنتون در نسبت های بهینه آهن فرو و آب اکسیژنه و افزایش قابلیت تجزیه پذیری مورد بررسی قرار گرفت زمان واکنش بستگی زیادی به قوت فاضلاب (شیرابه) و دز کاتالیست دارد مثلا برای اکسیداسیون فنل (با غلظت کمتر از ۲۵۰ میلی گرم در لیتر) زمان واکنش ۳۰-۶۰ دقیقه نیاز است و برای فاضلاب های خیلی قوی ممکن است به زمان بیشتر در حدود چندین ساعت نیاز باشد (۱۵).  
در این مرحله پس از به دست آمدن نسبت بهینه  $[Fe^{2+}]:[H_2O_2]=1:14.8$  و pH بهینه که بیشترین میزان حذف COD به دست آمد زمان واکنش مورد توجه قرار گرفت و در زمان ۹۰ دقیقه بیشترین میزان حذف COD حاصل شد و همچنین نسبت  $BOD_5/COD$  از ۰/۰۰۵ به ۰/۳۸ ارتقا یافت.

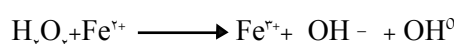
مرحله چهارم: بررسی اثر زمان واکنش و افزایش قابلیت تجزیه پذیری  
شکل شماره ۶ در واقع گویای هدف نهایی این تحقیق است. پس از به دست آوردن نسبت بهینه COD:  $H_2O_2$  و  $Fe^{2+}$  نسبت بهینه اثرات زمان بر عملکرد فرایند فنتون در نسبت های بهینه آهن فرو و آب اکسیژنه و افزایش قابلیت تجزیه پذیری مورد بررسی قرار گرفت زمان واکنش بستگی زیادی به قوت فاضلاب (شیرابه) و دز کاتالیست دارد مثلا برای اکسیداسیون فنل (با غلظت کمتر از ۲۵۰ میلی



شکل ۶: تغییرات نسبت  $BOD_5/COD$  (قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی) و افزایش راندمان تصفیه شیرابه طی زمان های مختلف  $pH=3$  و نسبت  $[Fe^{2+}] = 1.14 \text{ mol/l}$ :  $[H_2O_2]$  را نشان می دهد.

### بحث و نتیجه گیری

اثر  $pH$ : طبق معادله شیمیایی ذیل قابلیت تولید رادیکال  $OH$  معمولاً در  $pH$  اسیدی مقبولیت بیشتری دارد.



به عبارت دیگر در  $pH$  های بالا  $H_2O_2$  ضریب تجزیه پایین تری دارد در نتیجه قابلیت تولید رادیکال یا تبدیل به فرم رادیکال  $OH^0$  کمتری دارد (۹).

در  $pH$  پایین تر از ایتیم به واسطه سه مکانیزم اکسیداسیون محدود می شود:

۱-  $Fe[(H_2O)]^{2+}$  تشکیل شده به آرامی با  $H_2O_2$  وارد واکنش خواهد شد. لذا رادیکال  $OH^0$  کمتری تولید خواهد شد.

۲- اثر تهاجمی  $H^+$  بر  $OH^0$  بسیار بیشتر از  $OH^0$  خواهد بود.

۳-  $H_2O_2$  و  $Fe^{2+}$  محدود می شود. (۱)

در  $pH$  های بالا به علت ناپایداری یون های آهن راندمان حذف ترکیبات آلی کاهش می یابد در حالی که در  $pH=3$ ،  $Fe(OH)^{2+}$  به شکل کاملاً محلول حضور دارند.

در این تجربه بهترین نتایج در محدوده  $pH$  های بالاتر از ۳ و ۳/۵ به دست آمد زیرا راندمان حذف ترکیبات آلی ( $COD$ ) افزایش می یابد دلیل امر پایداری زیاد  $H_2O_2$  و  $Fe(II)$  در  $pH$  های پایین است. هم چنین به علت تشکیل اسیدهای آلی همراه با تولید  $CO_2$  عملکرد آب اکسیژنه نیز کاهش یافته و راندمان حذف  $COD$  پایین می آید. یون فرو در  $pH$  بالا ناپایدار بوده و به راحتی به یون های فریک تبدیل می شوند. زیرا این یون ها

تمایل زیاد برای تشکیل کمپلکس های هیدروکسو فریک دارند با افزایش  $pH$  به بالاتر از ۵،  $H_2O_2$  به سرعت تجزیه می شود (شکل ۵).

دز ایتیم  $H_2O_2$ :

غلظت آب اکسیژنه و سولفات آهن مصرفی در نسبت های مشخصی موجب افزایش راندمان حذف می شوند این مقادیر به ترتیب  $H_2O_2 = 29.7 \text{ g/L}$  و  $Fe = 16.4 \text{ g/L}$  است.

از آنجایی که دز  $H_2O_2$  بستگی زیادی با  $COD$  اولیه دارد بالا بودن  $COD$  مقدار بیشتری  $H_2O_2$  می طلبد. نسبت جرمی  $COD/H_2O_2 = 470/6$ ، یعنی  $1000$  میلی گرم در لیتر به طور تنوریک قادر به حذف  $470/6$  میلی گرم در لیتر  $COD$  از طریق اکسیداسیون می باشد که طبق معادله زیر محاسبه می شود. این رابطه جهت محاسبه مقدار  $H_2O_2$  در فرایند فنتون از سوی کانگ و هوانگ مورد استفاده قرار گرفت:

$$\eta = 2.2 \text{ COD}_{OXI} / [H_2O_2]$$

$COD_{OXI}$  عبارت است از  $COD$  جذب شده به واسطه فرایند اکسیداسیون در یک غلظت پایین  $H_2O_2$  نسبت به  $COD$  شیرابه تصفیه نشده ممکن است بالای  $100\%$  باشد که این امر نشان می دهد  $COD$  به واسطه رادیکال  $OH^0$  تولیدی از فرایند فنتون اکسید شده است (۱).

کاهش تدریجی به پایین تر از  $100\%$  با افزایش  $[H_2O_2]$

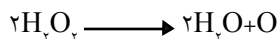
رابطه ای خطی بین غلظت  $H_2O_2$  و COD وجود دارد ولی این رابطه تا بی نهایت نیست بلکه وجود مواد مقاوم به تجزیه شیمیایی به وسیله فنتون این مقدار را کاهش می دهد.

غلظت آب اکسیژنه و سولفات آهن مصرفی در نسبت های مشخصی موجب افزایش راندمان حذف می شوند این مقادیر به ترتیب  $H_2O_2 = 29.7 \text{ g/L}$  و  $Fe = 16.4 \text{ g/L}$  می باشد.

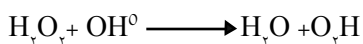
با ثابت نگه داشتن غلظت  $Fe(II)$  به میزان  $16/5$  گرم در لیتر و سپس تغییر دادن مقادیر  $H_2O_2$  در  $pH=3$  به دست آمد.

یعنی در مقدار  $H_2O_2 = 90 \text{ ml/L}$  شاهد حذف بخش اعظم COD از محیط عمل بودیم. با افزایش مقدار  $H_2O_2$  میزان حذف COD نیز افزایش می یابد ولی در غلظت  $H_2O_2 = 105 \text{ ml/L}$  شاهد کاهش نسبی COD در مقایسه با سایر غلظت ها بودیم یعنی با نسبت مشخصی از  $H_2O_2$  می توان آلاینده ها را حذف نمود و افزایش بیش از حد آن در سیستم با محدودیت و مهار فرایند حذف مواجه شدیم.

احتمالاً دلیل این امر تجزیه خود این ماده به آب و اکسیژن است طبق معادله زیر:

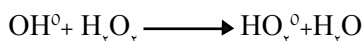


همچنین ترکیب مجدد با رادیکال  $OH^\cdot$  طبق معادله زیر باشد:



لذا تزریق بیش از حد  $H_2O_2$  ممکن است با رادیکال هیدروکسیل ترکیب شده با ماده آلی موجود در شیرابه وارد واکنش شده و این امر باعث کاهش کارایی تصفیه شود (۱۱).

به عبارت دیگر دلیل این موضوع که با یافته های ازوای جیانگ و تی.دی.وایت ۲۰۰۳ (۱۶) مطابقت داشته است و آن تامین  $OH^\cdot$  مهاجم به وسیله  $H_2O_2$  است که در غلظت بهینه به کاررفته در آزمایش تقریباً میزان COD به مقدار  $85\%$  حذف گردید و افزایش مقدار اضافی از این ماده به دلایلی که در ذیل به آنها اشاره شده است تأثیری بر میزان حذف نداشته است. عمده ترین دلیل ترکیب مجدد رادیکال هیدروکسیل با پروکساید هیدروژن می باشد طبق معادله زیر:



نشان دهنده این است که مواد آلی در محیط باقی مانده بخصوص مواد آلی مقاوم به تجزیه یا مواد مقاوم در قبال اکسیداسیون (غیر قابل اکسید) یا اینکه بعضی از رادیکال های  $OH^\cdot$  تولیدی به وسیله  $H_2O_2$  اضافی مورد حمله قرار می گیرند. به عبارت دیگر مقدار آهن در تولید رادیکال  $OH^\cdot$  بسیار مهم است.

زیرا بالا بودن مقدار آهن می تواند  $OH^\cdot$  را مورد حمله قرار دهد. بنابراین یک نسبت مولاریته اپتیمم از  $H_2O_2$  به  $Fe$  مورد نیاز است تا حداکثر تولید رادیکال  $OH^\cdot$  به دنبال داشته باشد. برای مثال تانگ و هوانگ ۱۹۹۷ نسبت مولاریته  $H_2O_2 : Fe = 11:1$  را برای اکسیداسیون فنتون TCE به دست آوردند. لوپز و همکاران در سال ۲۰۰۴ در سیستم بیج با نسبت مولاریته ۲۰:۱ توانستند شیرابه را تصفیه نمایند (۱).

دکتر ایوب جشنی و همکاران در سال ۱۳۸۷ فنتون را به منظور تصفیه شیرابه زباله با COD اولیه  $18280 \text{ mg/L}$  به عنوان یک روش پیش تصفیه مورد استفاده قرار داد که در شرایط بهینه  $pH=3/5$  و  $H_2O_2 = 1500 \text{ mg/L}$ ،  $Fe = 2000 \text{ (mg/L)}$  کاهش COD به میزان  $53\%$  حاصل گردید (۱۶).

جلال شایگان و همکاران در سال ۱۳۸۲ به منظور تصفیه پذیری فاضلاب های صنعتی خطر زا از جمله کارخانه تولید سم و فاضلاب رنگرزی یک کارخانه نساجی عامل فنتون را به کار گرفتند COD کارخانه سم سازی که بالغ بر  $20000 \text{ mg/L}$  بود به  $1200-1500 \text{ mg/L}$  کاهش دادند. میزان پروکساید هیدروژن و سولفات آهن و  $pH$  بهینه به ترتیب  $800-400$ ،  $500$ ،  $3/5$  بود (۱۷).

مجید علی آبادی و همکاران در سال ۱۳۸۵ از فرایند فنتون به منظور تصفیه پساب روغن زیتون همراه با عملیات اسید کراکینگ به منظور تخریب ترکیبات فنلیک و اسید های چرب فرار، کتچین ها و سایر بازدارنده ها مورد استفاده قرار دادند که توانستند در  $pH=3$  و شرایط بهینه به ترتیب  $97$ ،  $57$ ،  $18$  و  $32$  در صد از COD، کل ترکیبات فنلیک، رنگ و آروماتیسیتی پساب را حذف نماید زمان مورد نیاز  $4$  ساعت و غلظت بهینه هیدروژن پروکساید  $0/5$  و  $0/2$  مولار تعیین گردید (۹).

تعیین مقدار دقیق هیدروژن پروکسید در فرایند فنتون از اهمیت زیادی برخوردار است زیرا باقیمانده هیدروژن پروکسید علاوه بر افزایش COD در صورتی که پس از فرایند فنتون از فرایند های بیولوژیک استفاده شود به عنوان مهار کننده رشد میکروارگانیسم ها عمل خواهد نمود. هم چنین از تولید رادیکال هیدروکسیل جلوگیری نموده و بازدهی فرایند را کاهش خواهد داد (۹).

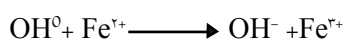
ارزیابی این اثر به واسطه آزمایش درجه سمیت بر روی گونه باکتری ۱۱۱۷۷-NRRLB-*vibrio pischeri* به عنوان شاخص سمیت مطابقت کامل داشت که در آزمایش اخیر با استفاده از  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  به مقدار خیلی کم اقدام به خنثی سازی باقی مانده  $\text{H}_2\text{O}_2$  نمودند قبل از خنثی سازی مقدار باقی مانده آب اکسیژنه به روش یدومتری اندازه گیری شده بود (۱۳).

از طرفی مقادیر بیشتر  $\text{H}_2\text{O}_2$  باعث شناور شدن لجن خواهد شد. دلیل این موضوع می توان به تجزیه خود بخود این ماده نسبت داد که در نتیجه آن  $\text{O}_2$  تولیدی در ماتریکس لجن به دام خواهد افتاد و به شناور شدن آن می انجامد.

روش های دیگری نیز بدین منظور پیشنهاد شده اند از جمله افزایش pH تا حد قلبایی، گرما، و... درخصوص استفاده از گرما یانگ دنگ در تصفیه شیرابه قدیمی با استفاده از حمام آبی در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۳۰ دقیقه اقدام به خنثی سازی باقی مانده آب اکسیژنه نمود (۱۴).

مقدار آهن: نتایج کاربرد غلظت های آهن در حد بالاتر از نسبت بهینه در فرایند فنتون کارایی حذف آلاینده ها را کاهش می دهد.

دلیل آن محدود شدن عمل کاتالیزوری یون  $\text{Fe(II)}$  در غلظت های بالاست زیرا حضور بیش از حد یون های مذکور در محیط عمل نیز با رادیکال های هیدروکسیل ترکیب شده و آنها را از محیط عمل خارج می سازد. طبق معادله زیر:



که این یافته با نتایج ازوای جیانگ و تی. دی. وایت ۲۰۰۳ (۱۶) مطابقت داشت.

هم چنین افزایش بیش از حد مقدار آهن میزان کدروت را افزایش می دهد یعنی باعث تشکیل  $\text{Fe(OH)}_3$  که باعث رنگ قهوه ای می شود. به همین منظور مقدار بهینه در واقع کاتالیزور لازم را در اختیار آب اکسیژنه قرار داده و به مقدار کافی رادیکال هیدروکسیل را تامین می نماید.

عامل زمان: در عملکرد فرایند بسیار موثر است که بهترین نتیجه در محدوده زمان در ۶۰-۹۰ دقیقه به دست آمد و در زمان های کمتر از این محدوده شاهد کاهش حذف COD بودیم و در زمان های بیش از ۹۰ دقیقه تغییر محسوسی در میزان حذف COD مشاهده نگردید.

این نتایج بدین معنی است که واکنش بین یون فرو و  $\text{H}_2\text{O}_2$  در ۹۰ دقیقه پایان و تکمیل می گردد اثر زمان در فرایند فنتون بر میزان تصفیه مورد نظر و هزینه (انرژی) تاثیر مستقیم دارد.

طی زمان ۹۰ دقیقه و با نسبت  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]=1:14.8 \text{ mol/l}$  بیشترین قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی حاصل گردید یعنی شیرابه مورد نظر با مقادیر بهینه پروکساید هیدروژن و یون آهن قابلیت تجزیه پذیری آن از ۰/۰۵ به ۰/۳۸ ارتقا یافت که مطابق با یافته های پانگرات کاجیتوپچیپیانوکول و ناتاپول سانترونویپارت ۲۰۰۶ می باشد (۱۰). افزایش زمان ماند به بیشتر از ۹۰ دقیقه و یا افزایش غلظت مواد اکسید کننده هر چند که ممکن است این نسبت را بهبود بخشد ولی با افزایش راندمان حذف COD و BOD علاوه بر این که موجودیت مواد آلی در فرایند بیولوژیکی که عملیات تصفیه را انجام خواهد داد کاهش می دهد از لحاظ هزینه های مربوط به حجم راکتور و مواد شیمیایی لازم نیز توجه پذیر نخواهد بود.

نتیجه آن که: الف) بالاتر بودن pH بیشتر از حد بهینه اثراتی به شرح ذیل در بر دارد:

۱- ناپدید شدن  $\text{H}^+$  می تواند تجزیه  $\text{H}_2\text{O}_2$  را محدود ساخته در نتیجه تولید  $\text{OH}^{\cdot}$  کاهش می یابد.

۲-  $\text{H}_2\text{O}_2$  به سرعت به آب و اکسیژن تبدیل می شود که این پدیده در  $\text{pH}=5$  و بالاتر اتفاق می افتد.

۳- کاتالیزور آهن فرو با تشکیل ترکیب هیدرو فریک در  $\text{pH}=5$



خواهد شد دلیل آن تولید  $O_2$  حاصل از تجزیه خود بخود  $H_2O_2$  است. هم چنین عملکرد تصفیه بیولوژیکی بعد از فرایند فنتون مختل خواهد شد (۱).

(د) اثر زمان در فرایند فنتون: بر میزان تصفیه مورد نظر و هزینه (انرژی) تاثیر مستقیم دارد. واکنش بین یون فرو و  $H_2O_2$  در ۹۰ دقیقه پایان و تکمیل می گردد.

### منابع

1. James D. Englehard T, Yang deng, Jose polar,. Options for manging municipal landfill leachate : year 1 Development of iron – mediated ,2006, available from :[http:// www.floridacenter.org](http://www.floridacenter.org).
2. Lopez,A.,M.Pagano,A.Volpe and A.C.D.PINTO. Fenton,s pretreatment of mature landfill leachate , chemosphere journal, 2004, vol 54, pp:1005-1010.
3. Lopes demorais,J. and P.P.Zamora,..Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates, Journal. Hazardous materials 2005 B123,pp:181-186.
- 4.Tang,w.z., Tassos, s., Oxidation Kinetics and mechanism of trihalomethanes by fenton's reagent, water Research., 1997 vol.31, No.5,pp:1117-1125.
5. zhang , H., H.J.Choi and c.p Huang,. Optimization of fenton process for the treatment of landfill leachate, journal Hazardous Material . 2005 B125,pp:166-174.
6. Gotvajn,A.Z. and Z.J.Konean, Combination of fenton and biological oxidation for treatment of Heavily polluted ferment ation waste Broth, Acta chimica slovenica, 2005, 52,131-137 ,research ch,40. 463-474.
7. B.S.Altawabini,.. treatment of water contaminated with Di-N-Butyl p htalate by photo-fenton process journal Global Nest. 2003, vol(5),No.1,pp:23-28.
- 8.waling ,c., Kato,S.I., The oxidation of alchol by fenton's reagent :the effect of copper ions ,Journal,Am. chem soc, 1971, 93,4275-4281.
- 9.Aliabadi, Majid. Fazel, Sharzad. Vahabzadeh, Farzaneh, ..Application of acid craking and fenton processes in treating olive mill, Journalwaste water, 2006, NO.57,PP, 30-36.
10. puangrat kajitvichyanukul and Nattapol Suntronvipart, Evaluation of biodegradability and

و بالاتر به رسوب تبدیل شده و از محیط خارج می شود.  
۴- در شرایط قلیایی و خشتی ابتدا کربنات و بی کربنات به شکل محلول در می آیند که  $OH^0$  را مورد حمله قرار می دهند.

(ب) اثر آهن: بالا بودن میزان آهن منجر به افزایش TDS و هدایت الکتریکی در پساب خواهد شد که در چنین شرایطی لجن را باید تصفیه نمود.

(ج) اثر آب اکسیژنه: بالا بودن  $H_2O_2$  باعث شناور شدن لجن

oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. Journal of hazarouse materials, (2006)vol 138, pp:384-391.

- 11.Claudio Di I aconi,Roberto Ramadori,Antonio Lopez, Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate,journalBiological Engineering 2006. , (31) pp:118-124.
- 12.Talinli,I.,and Anderson,G.KInterference of hydrogen peroxide on the standard COD test. Water research., (1992). 26(1),pp:107-110.
- 13.K.Barbusinski,K.Filipek,. Use of Fenton's Reagent for Removal of Pesticides from Industrial Wastewater,polish journal of Environmental Studies, 2001, vol.10,No.4,pp:207-212.
- 14.Yang Deng,. Physicl and oxidation removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate,journal of Hazardous material 2007, vol.146,pp:334-340.
- 15.Library/ fentons reagent Applications: Industerial Wastewater, available from: [http:// www.H2O2.com](http://www.H2O2.com)
16. y.jiang,T.D.Waite, Degradation Trace Contamination using coupled sonochemistry and fenton,s reagent. Water science and technology, 2003, vol.47,No.10,pp85-92.
17. karimi jashni.Ayob and Raheleh Omranimesh. study on degradability of landfill leachate by fenton oxidation, proceeding of 10th coferannce environmental health, 2008, Tehran.
18. Jalal .shaygan, Naser Shams and Tohid Nodel. application of fenton for industrial wastewater treatmentproceeding of4th conference of development and industry and mining center, 2001, Tehran.

## The Study on Biodegradability Enhancement of Landfill Leachate by Fenton Oxidation

\*Farrokhi M.<sup>1</sup>, Kouti M.<sup>2</sup>, Mousavi Gh.R.<sup>3</sup>, Takdastan A.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Gilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

<sup>2</sup>Islamic Azad University Sciences and Research, Ahwaz, Iran

<sup>3</sup>Department of Environmental Health Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

<sup>4</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Jondi Shapour University, Ahwaz, Iran

Received 13 April 2009; Accepted 18 July 2009

### ABSTRACT

**Backgrounds and Objectives:** Leachate is one of the landfill products and also a wastewater bearing the most adverse effects on the environment. Biological methods are usually employed for treatment of young leachate (1-2 years) which is of high concentration of organic compounds with low molecular weight. However these methods are not appropriate for mature leachate (5-10 years) due to having high rate of compounds with molecular weight and the presence of materials resistant to biodegradation and toxic compounds. Advanced oxidation process such as Fenton reagent used in treatment or biodegradability improvement of strong wastewater. In the present study the degradability improvement of mature leachate through oxidation Fenton process in bench scale and in batch reactor has been investigated.

**Materials and Methods:** The samples have been taken from Ahwaz landfill and factors such as initial COD and BOD, pH, BOD<sub>5</sub>/COD were studied as degradability, the amount of Hydrogen Peroxide, Fe(II), optimal reaction time and optimal pH.

**Results:** The highest amount of COD removal was observed in pH=3-3.5 and 90 minutes of reaction time. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=29700mg/land Fe<sup>2+</sup>=16500 mg/l in [Fe<sup>2+</sup>]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=1/14.8 molarity ratio were obtained as optimal amounts BOD<sub>5</sub>/COD was equal to 0.38.

**Conclusion:** This study indicates that Fenton oxidation enhances the biodegradability of leachate.

**Keywords:** Treatment, Fenton, Advanced Oxidation, Degradability

---

\*Corresponding Author: mfarokhikhb@yahoo.com

Tel: +98 131 322 9599, Fax: +98 131 323 4155