

# بررسی کارآمدی فرایند اکسایش پیشرفته فردفتون در حذف بار آلی از فاضلاب شور صنایع چرم‌سازی

گاگیک بدلیانس قلی کندی<sup>۱\*</sup>، سیدعلی سادات‌حسینی<sup>۲</sup>، فرزانه افسری<sup>۳</sup>

- ۱ دانشیار، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط‌زیست، دانشگاه شهید بهشتی، پردیس فنی- مهندسی شهید عباسپور
- ۲ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی آب و فاضلاب، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط‌زیست، دانشگاه شهید بهشتی، پردیس فنی- مهندسی شهید عباسپور
- ۳ کارشناس ارشد مهندسی محیط‌زیست، دانشگاه تهران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۵/۲/۲۷

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۵/۷/۲۹

## چکیده

تجربه موفق به کارگیری روش اکسایش پیشرفته فردفتون در تصفیه فاضلاب شهری و لجن مازاد بیولوژیکی در چند سال اخیر، بستر مناسبی را برای مطالعات دیگر از جمله بررسی کارآمدی این فناوری در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی فراهم کرد. هدف اصلی این تحقیق بررسی کارآمدی فرایند فردفتون در خصوص حذف بار آلی بر حسب COD از فاضلاب شور صنایع چرم‌سازی بود. در کنار میزان حذف COD، میزان حذف یون کلر نیز اندازه‌گیری و بررسی شد. این مطالعه موردی با استفاده از پیلوت منقطع آزمایشگاهی به حجم ۱ لیتر، مجهز به دستگاه همسوکننده جریان برق و چهار الکترود گرافیت انجام پذیرفت. بر اساس نتایج بررسی‌های انجام‌شده، راکتور آزمایشگاهی فردفتون تحت شرایط بهینه  $\text{pH}=3$ ، نسبت  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=0/6$ ، غلظت پراکسید هیدروژن ۲۲۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، جریان ۰/۸ آمپر و مدت زمان ۱۲۰ دقیقه بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد که کارآمدی حذف COD و یون کلر به ترتیب برابر با ۶۱ و ۴۰ درصد است. بر مبنای نتایج حاصل و مشاهدات انجام‌شده می‌توان گفت که گرچه از سویی بخش قابل توجهی از یون کلر به عنوان عامل شوری حذف می‌شود، ولی غلظت بالای یون کلر موجود عامل محدودکننده کارآمدی این راکتور در خصوص حذف COD است.

## کلیدواژه

تصفیه فاضلاب شور چرم‌سازی، حذف یون کلر، فرایند فردفتون، کارآمدی حذف COD.

## ۱. سرآغاز

مهم و محدودکننده استحصال منابع مذکور، افزایش یافته است. در این راستا، دستیابی به فناوری‌های کارآمد تصفیه فاضلاب‌های صنعتی مورد توجه بسیاری از محققان و دست‌اندرکاران امور صنعتی و محیط‌زیستی شده است (Mandal et al., 2010a-b; Lofrano et al., 2013).

در بسیاری از کشورهای در حال توسعه، صنعت چرم‌سازی یکی از صنایع مهم فعال به شمار می‌رود. اغلب

نظر به اینکه دسترسی به آب سالم و بهداشتی از یکسو و آب مصرفی قابل استفاده در کشاورزی و صنایع از سوی دیگر در تأمین نیازهای متنوع جوامع بشری در دهه‌های آینده همچنان چالش مهمی محسوب می‌شود (Mandal et al., 2010b)، نگرانی در مورد حضور مواد آلاینده‌های آلی و مواد غیرقابل تجزیه زیستی در منابع آب، به‌منزله عامل

پیشرفته (AOP) برای حذف بار مواد آلاینده آلی (COD) بررسی شده است (Bianco et al., 2011; Mandal et al., 2010b; Ugur et al., 2007; Lopez, 2004). فرایندهای اکسایشی پیشرفته، رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌کند که در بین آن‌ها  $\text{HO}^\bullet$  توانایی بالقوه و بسیار بالایی در اکسایش مواد آلی دارد، به طوری که پس از فلوراید قوی‌ترین اکسیدکننده محسوب می‌شود (Brillas et al., 2001; Liao et al., 2009). همچنین، این رادیکال به دلیل بازده اکسایشی بالا و واکنش‌پذیری غیرگزینشی، بسیار مورد توجه است، به طوری که توانایی گرفتن الکترون از تمامی ترکیبات آلی را داراست (بدلیانس و همکاران، ۱۳۹۳) از پرکاربردترین فرایندهای اکسایشی پیشرفته می‌توان به فرایند فنتون اشاره کرد که در تجزیه رنگ‌ها، همچنین طیف وسیعی از آلاینده‌های خطرناک آلی و فلزات سنگین استفاده شده است. راهبری فرایند فنتون ساده است و نیاز به سرمایه‌گذاری کمی دارد و در دماهای پایین و فشار اتمسفر انجام‌پذیر است (Rivas et al., 2003; Wang & Sedlak & Andren, 1991). فرایند فنتون فرایندی کاتالیستی است که در آن رادیکال‌های هیدروکسیل  $\text{HO}^\bullet$  با استفاده از آهن دوبار مثبت  $\text{Fe}^{2+}$  و هیدروژن پراکسید  $\text{H}_2\text{O}_2$  تولید می‌شود. واکنش اصلی فرایند فنتون به صورت زیر است (Badalians et al., 2014; Brillas et al., 2009; Rivas et al., 2003; Wang & Sedlak & Andren, 1991):



نتایج آزمایش‌های متعدد محققان مختلف نشان داد که کارآمدی فرایند فنتون در مدت زمان ماند کم بسیار محدود است (Nidheesh & Gandhimathi, 2012; Zhang et al., 2006). در عین حال افزایش مدت زمان ماند به افزایش مصرف بیشتر مواد شیمیایی به خصوص آهن می‌انجامد (بدلیانس و همکاران، ۱۳۹۳). همچنین، در فرایند فنتون نرخ مصرف  $\text{Fe}^{2+}$  بیش از میزان تولید آن در سامانه است (Badalians et al., 2014; Babuponnusami & Muthukumar, 2012). از سوی دیگر، اگرچه در مقایسه

چرم‌های تولیدی از پوست خام گاو و گوسفند تهیه می‌شود که طی یک سری فرایندهای شیمیایی و فیزیکی، از محصولی تجزیه‌پذیر به محصولی فاسدنشدنی و غیرقابل تغییر تبدیل می‌شود (Chowdhury et al., 2013; Mandal et al., 2010a; Lofrano et al., 2013). همچنین، صنایع چرم‌سازی به دلیل مقادیر زیاد آب مصرفی، باعث ایجاد حجم بسیار زیادی پساب شور می‌شود. پساب مذکور حاوی غلظت بسیار بالای مواد آلی و مواد شیمیایی متنوعی است، همچون آهنک، سولفید سدیم، سولفات آمونیوم، کلرید سدیم، ضدعفونی‌کننده‌ها، تانن‌های گیاهی، نمک‌های کروم و غلظت بسیار بالای یون کلر (Chowdhury et al., 2013; Mandal et al., 2010a; Lofrano et al., 2013). منظور از فاضلاب‌های شور صنعتی، فاضلاب‌های صناعی همچون چرم‌سازی، پتروشیمی، روغن‌سازی و پالایشگاه‌های نفت است که میزان املاح (ترکیبات نمکی) موجود در آن بیش از ۱۰ گرم بر لیتر است (Zhang et al., 2013; Moussavi et al., 2010; Lefebvre & Moletta, 2006). نظر به مشخصات کیفی مذکور، غالب سامانه‌های متعارف تصفیه فاضلاب کارآمدی لازم را ندارد و جستجوی راهکارهای نوین و دارای کارآمدی مورد نیاز همچنان ادامه دارد (Fahim et al., 2012; Mandal et al., 2010a; Lofrano et al., 2013; Ugur et al., 2007; Lefebvre & Moletta, 2006). از جمله این روش‌ها می‌توان به روش جذب سطحی، ترسیب، اسمز معکوس، تبادل یونی، تجزیه بیولوژیکی، ترسیب الکتروشیمیایی و حلال الکتروکواولانت، جداسازهای غشایی، فیلترکردن و لخته‌سازی، فرایندهای هوازی و پودر کربن فعال اشاره کرد (Zhang, et al., 2013; Fahim et al., 2012; Mandal et al., 2010; Lofrano et al., 2013; Samarghandi, 2008; Ugur et al., 2007; Golder, et al., 2007; Chen & Gu, 2005). با این حال، کارآمدی این فرایندها به طور کامل رضایت‌بخش نیست و ارائه فناوری‌های نوین جایگزین و مؤثر در حذف مواد آلاینده آلی امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر است (Jinwook et al., 2013).

در سال‌های اخیر فرایندهای مختلفی از اکسایش

شوری فاضلاب چرم‌سازی. انتخاب پارامترهای مذکور با توجه به تأثیر آن‌ها بر میزان مصرف مواد شیمیایی و راهبری بهینه سامانه مورد نظر انجام گرفت.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۱.۲. خصوصیات پساب

این مطالعه تجربی در زمستان ۱۳۹۴ و بهار ۱۳۹۵ با هدف حذف کارآمد COD و یون کلر از فاضلاب شور چرم‌سازی با استفاده از فرایند فردفتون در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. نمونه‌های فاضلاب چرم‌سازی مورد بررسی از محل ورودی تصفیه‌خانه چرم‌شهر ورامین برداشت شد. مشخصات فاضلاب مزبور در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. مشخصات فاضلاب چرم‌سازی مورد بررسی\*

| ردیف | پارامتر         | واحد   | مقدار |
|------|-----------------|--------|-------|
| ۱    | pH              | -      | ۸     |
| ۲    | COD             | mg/Lit | ۱۵۰۰  |
| ۳    | TDS             | mg/Lit | ۱۵۰۰۰ |
| ۴    | TSS             | mg/Lit | ۴۲۵۰  |
| ۵    | EC              | μS/cm  | ۱۷۷۸۰ |
| ۵    | Cl <sup>-</sup> | mg/Lit | ۳۰۰۰  |
| ۶    | Cr              | mg/Lit | ۷۲    |

\* اعداد جدول میانگین نمونه‌های گرفته‌شده طی تحقیق را نشان می‌دهد و کیفیت پساب ورودی تصفیه‌خانه چرم‌شهر ورامین با توجه به تغییرات و شرایط و کیفیت بهره‌برداری متغیر است (نگارندگان، ۱۳۹۵).

### ۲.۲. مشخصات پایلوت و شرایط بهره‌برداری

پایلوت مورد نظر شامل سلولی الکتریکی از جنس پلکسی‌گلاس به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر و مجهز به چهار الکترود از جنس گرافیت و دستگاه همسوکننده جریان جهت تبدیل جریان برق شهری به جریان برق مستقیم است (شکل ۱). الکترودها با ابعاد ۱\*۶۰\*۱۴۰ میلی‌متر با فاصله ۱/۵ سانتی‌متر از هم و دو الکترود آند و دو الکترود کاتد یک در میان، به‌صورت شناور با آرایش تک‌قطبی

با روش‌های بیولوژیکی، روش الکتروشیمیایی قابلیت نسبتاً کمتری در حذف مواد از طریق فرایند انعقاد الکتریکی دارد، ترکیبات آلی مقاوم و مواد سمی را تا حدود صد برابر با سرعت بیشتری تجزیه می‌کند (Butler et al., 2011; Martinez-Huitile & Brillas, 2009; Moreno-Casillas et al., 2007). در نتیجه، به‌کارگیری ترکیبی دو روش فنتون و الکتروشیمیایی علاوه بر افزایش کارآمدی فرایند به‌طور هم‌زمان کاهش مدت زمان ماند و تولید کمتر لجن را نیز ممکن می‌سازد (بدلیانس و همکاران، ۱۳۹۳). فرایندهای الکتروشیمیایی فنتون از جمله روش‌های اکسایشی پیشرفته الکتروشیمیایی (EAOPs) است که از آن برای حذف مواد آلاینده آلی موجود در فاضلاب و فلزات سنگین از طریق ترکیب روش‌های الکتروشیمیایی و واکنش فنتون استفاده می‌شود (Brillas et al., 2009; Atmaca, 2009; Zhang et al., 2006). از مهم‌ترین وظایف فرایندهای الکتروشیمیایی فنتون استمرار واکنش (۲) است (Badalians et al., 2014).

(۲)  $Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$

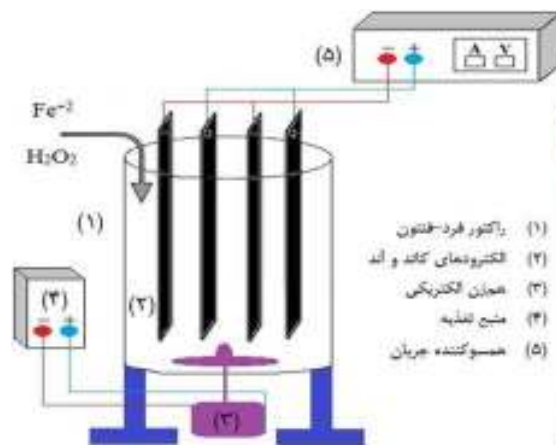
فرایند فردفتون از جمله فرایندهای الکتروشیمیایی فنتون است که از ترکیب واکنش‌های واکنش فنتون،  $Fe^{2+}$  و  $H_2O_2$  همراه با فرایند الکتروشیمیایی ایجاد می‌شود (بدلیانس و نیلی، ۱۳۹۴؛ بدلیانس و همکاران، ۱۳۹۳). از این فرایند تا کنون برای حذف COD از شیرابه محل دفن زباله‌ها، همچنین حذف فلزات سنگینی چون نیکل و ترکیبات دارویی استفاده شده است (Ye et al., 2016; Wei et al., 2014; Wu et al., 2014; Zhang et al., 2012; Brillas et al., 2009).

هدف از این تحقیق بررسی کارآمدی فرایند فردفتون در حذف COD، در حضور غلظت بالای عامل شوری، یعنی یون کلر، از فاضلاب شور چرم‌سازی است. در این بررسی، تأثیر پارامترهای اصلی مؤثر بر میزان کارآمدی حذف COD از فاضلاب چرم‌سازی ارزیابی شد، شامل تأثیر pH، نسبت آهن به پراکسید هیدروژن، نسبت پراکسید هیدروژن به COD اولیه، میزان جریان الکتریکی، مدت زمان ماند و تأثیر حضور یون کلر به‌عنوان عامل

از به کارگیری همزن مغناطیسی به علت تأثیر منفی آن بر یون آهن صرف نظر شد (بدلیانس و نیلی، ۱۳۹۴؛ بدلیانس و همکاران، ۱۳۹۳).

همچنین، از مواد مصرفی شامل سولفات آهن و پراکسید هیدروژن (معرف‌های فنتون) و اسید سولفوریک غلیظ و سود (در تنظیم pH) شرکت Merk آلمان و کاغذ صافی واتمن (شماره ۴۲) استفاده شد. از دستگاه Photometer 8000, Palintest برای سنجش یون کلر و COD استفاده شد.

موازی داخل سلول الکتریکی تعبیه شد. آرایش تک قطبی موازی به علت مصرف کم انرژی، یکسان بودن اختلاف پتانسیل در الکترودها، کاهش سطح قربانی شونده الکترودها، کاهش لجن مازاد و کم شدن هزینه نگهداری انتخاب شد (Nidheesh et al., 2012; Kobya et al., 2007). ارتباط این الکترودها با دستگاه هم سوکنده با سیم‌های رابط صورت گرفت. برای تنظیم آمپراژ از سامانه منبع تغذیه دیجیتال (Mps, DC-3003D, 0-3 A, 0-30 V)، همچنین از موتور الکتریکی (Zheng, zs-ri, 6(V), DC, 366 rpm) برای ایجاد اختلاط در راکتور استفاده شد.



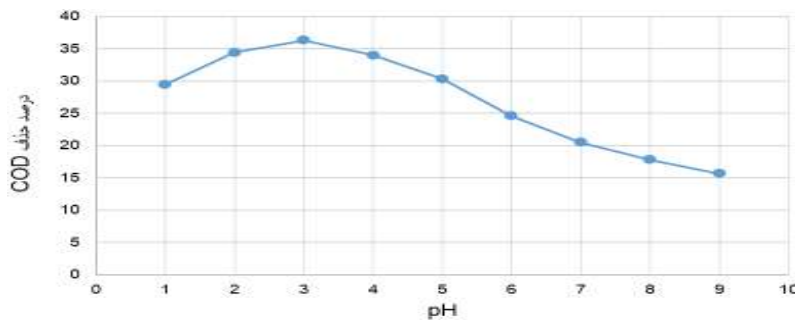
شکل ۱. طرحواره و تصویر راکتور آزمایشگاهی فردفتون

آهن را اضافه کردیم و به مدت ۱ دقیقه با شدت نمونه را هم زدیم. پس از آن، پراکسید هیدروژن به سامانه تزریق شد. الکترودها پس از اتصال به منبع تغذیه درون راکتور قرار گرفت. بعد از آن آمپر و ولتاژ نیز تنظیم شد. پس از انجام فرایند فردفتون و طی زمان ماند هر آزمایش با استفاده از سود و اسید سولفوریک pH نمونه به حد خنثی رسید و به مدت ۳۰ دقیقه به حال خود رها شد تا عملیات ترسیب شیمیایی ناشی از لخته شدن آهن در pH خنثی صورت پذیرد. تمامی آزمایش‌ها مطابق روش استاندارد متد (APHA, 2005) صورت گرفت و برای کنترل خطا هر آزمایش سه بار تکرار شد.

علت استفاده از الکترود گرافیت، عدم شرکت این الکترودها در واکنش‌های شیمیایی سامانه است که این امر موجب برقرار ماندن نسبت بهینه آهن به پراکسید هیدروژن می‌شود. از سایر مزایای استفاده از الکترود گرافیت می‌توان به سهولت دسترسی، هزینه بهره‌برداری نسبتاً کم، عدم امکان ایجاد آلودگی در محیط واکنش، خوردگی نسبتاً کم در مقایسه با الکترودهای آهن و فولاد ضدزنگ، همچنین داشتن سازگاری با محیط زیست اشاره کرد (بدلیانس و نیلی، ۱۳۹۴).

نخست، pH نمونه فاضلاب چرم‌سازی را با استفاده از اسید سولفوریک و سود تنظیم کردیم. سپس، سولفات

پتانسیل اکسایش رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش می‌یابد و از میزان اولیه  $E_0 = 2.8 \text{ V}$  به میزان  $E_{14} = 1.96 \text{ V}$  می‌رسد (Kim & Vogelpohl, 1998). نتایج حاصل از بررسی تأثیر pH بر فرایند فردفتون در شکل ۲ نشان داده شده است. در این مرحله از آزمایش، غلظت اولیه COD بین ۹۰۰ تا ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، نسبت  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.5$ ، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۱۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان جریان معادل با آمپراژ ۰/۷ آمپر، مدت زمان ۹۰ دقیقه در pH های ۱ الی ۹ جهت تأثیر عامل pH در کارآمدی فرایند فردفتون در نظر گرفته شد.



شکل ۲. بررسی تأثیر عامل pH بر کارآمدی فرایند فردفتون

( $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.5$ ، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۱۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، جریان ۰/۷ آمپر، مدت زمان ماند ۹۰ دقیقه)

می‌دهد که در نتیجه آن کاتالیزور آهن خنثی و منجر به کاهش چشمگیر بازدهی اکسایش می‌شود (Wu et al., 2014). علاوه بر این، ثابت ماندن هیدروژن پراکسید به صورت یون اگزانیوم  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  به عدم مشارکت آن در واکنش (۱) و کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل می‌انجامد که در نهایت منجر به کاهش کارآمدی حذف COD در pH پایین می‌شود (Zhou et al., 2007). طبق شکل ۲ در pH بالای ۴ کاهش کارآمدی سامانه مشاهده می‌شود که این امر ناشی از تجزیه هیدروژن پراکسید طبق واکنش (۳) است (Zhang et al., 2012).



علاوه بر این، در مقادیر pH بالای ۵ گونه‌های آهن

### ۳. نتایج

#### ۱.۳. تعیین pH بهینه

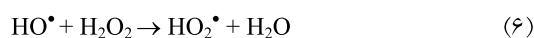
یکی از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار در فرایند فردفتون pH است. فعالیت کاتالیستی گونه‌های آهن به صورت اساسی با pH محلول تعیین می‌شود (Gallard et al., 1999). تنظیم pH در رسوب آهن، تجزیه پراکسید هیدروژن و تشکیل ترکیبات پیچیده و پایدار آهن و به طور کلی در کارآمدی سامانه نقش کلیدی دارد، به طوری که pH اسیدی کارآمدی فرایند فردفتون را به طور چشمگیری افزایش می‌دهد (Ye et al., 2016; Wu et al., 2014; Zhang et al., 2012; Brillas et al., 2009; Lee et al., 2008). با افزایش pH

همان‌طور که در شکل ۲ قابل مشاهده است، بیشترین میزان حذف COD در محدوده pH بین ۲/۵ تا ۳/۵ و در pH برابر با ۳ حدود ۳۶ درصد است. طبق مطالعات محققان مختلف، رادیکال‌های هیدروکسیل در محدوده pH بین ۲-۴ بیشتر تولید می‌شود (Brillas et al., 2009; Sedlak & Andren, 1991). تولید بیشتر این رادیکال‌ها ناشی از تولید دوباره هیدروژن پراکسید و افزایش نرخ واکنش (۱) به علت به حداکثر رسیدن غلظت یون آهن  $\text{Fe}^{2+}$  در محدوده pH ذکر شده است (Brillas et al., 2009). همچنین، طبق شکل ۲، کارآمدی سامانه در pH کمتر از ۲ کاهش می‌یابد. گونه‌های آهن در مقادیر پایین pH با هیدروژن پراکسید تشکیل کمپلکس‌های پایدار

هیپوکلرو اسید و اسید کلریدریک تشکیل می‌شود ( Zhang et al., 2012 ) که به تفصیل در بخش آثار یون کلر در خصوص آن توضیح داده شده است. بنابراین، pH سامانه به شدت کاهش می‌یابد و در صورت عدم پایش مستمر pH و ثابت نگه‌داشتن pH بهینه در طول فرایند، کارآمدی فرایند فرودفتون در حذف COD از فاضلاب شور چرم‌سازی کاهش می‌یابد.

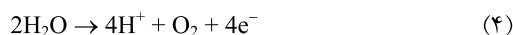
### ۲.۳. تأثیر نسبت $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$

در فرایندهای فتون نسبت جرمی آهن به هیدروژن پراکسید به لحاظ تأثیر در هزینه نهایی و کارآمدی حذف اهمیت بسیار است (Badalians et al., 2014). کمبود هر یک از این دو واکنشگر در فرایند فتون باعث عدم تولید رادیکال هیدروکسیل به میزان کافی و حضور بیش از حد آن منجر به واکنش‌های رادیکال‌خواری (۵) و (۶) می‌شود که در هر دو حالت کاهش بازدهی سامانه را به همراه دارد (Wu et al., 2014; Zhou et al., 2007; Lopez et al., 2004).

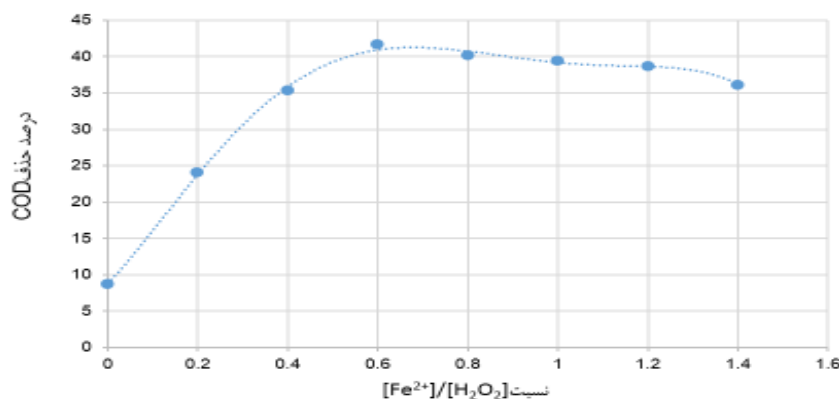


(III) شروع به رسوب کردن به فرم  $Fe(OH)_3$  می‌کند، که منجر به کاهش میزان کاتالیست آهن موجود در محلول می‌شود. همچنین، در مقادیر pH بالای ۵، هیدروژن پراکسید بسیار سریع‌تر طبق واکنش (۳) به آب و اکسیژن تجزیه می‌شود (Brillas et al., 2009; Rivas et al., 2003). مطابق شکل ۲، در pH برابر با ۸ فقط حدود ۱۸ درصد حذف داریم. کاهش چشمگیر کارآمدی حذف COD در مقادیر pH بیش از ۷ ناشی از افزایش سرعت ناپایدار شدن هیدروژن پراکسید و توقف فرایند فتون است (Ye et al., 2016; Wang & Lemley, 2001).

طی فرایند فتون پایش مستمر pH، برای ثابت نگه‌داشتن pH بهینه در طول کل فرایند، نقش کلیدی دارد. طبق مطالعات Lee و همکاران (2008)، با افزودن  $Fe^{2+}$  و  $H_2O_2$  به سامانه pH محلول به میزان ۰/۵ تا ۱ کاهش می‌یابد. به صورت عمومی واکنش (۴)، همچنین تولید کربوکسیلیک اسیدهای ایجاد شده در محیط واکنش، افت pH محلول را سبب می‌شود (Wu et al., 2014; Zhang et al., 2012).



اما، در مطالعه حاضر، افزون‌بر دو عامل ذکر شده، به علت حضور بالای یون کلر در فاضلاب شور چرم‌سازی

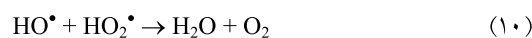
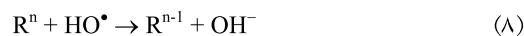


شکل ۳. بررسی تأثیر نسبت  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  بر کارآمدی فرایند فرودفتون

(pH=3، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۱۳۰ میلی گرم بر لیتر، جریان ۰/۷ آمپر، مدت زمان ماند ۹۰ دقیقه)

### ۳.۳. تأثیر نسبت $[H_2O_2]/[COD_i]$

بهینه کردن میزان هیدروژن پراکسید مصرفی در واکنش فردفتون از این جهت اهمیت بسیار دارد که مهم‌ترین عامل در تعیین هزینه و کارایی فرایند حذف به‌شمار می‌آید (Atmaca, 2009; Deng & Englehardt, 2007). اگرچه افزایش میزان هیدروژن پراکسید کارایی سامانه را بالا می‌برد، مقادیر بیش از حد  $H_2O_2$  باعث شکل گرفتن واکنش‌های جانبی نامطلوب می‌شود (Babuponnusami & Muthukumar, 2012; Bianco et al., 2011). هیدروکسیل تولیدشده از واکنش  $Fe^{2+}$  و  $H_2O_2$  طی واکنش (۱)، به‌علت ماهیت غیرگزینشی، نه‌تنها ترکیبات آلی را طبق معادله (۸) اکسید می‌کند، بلکه در سایر واکنش‌های (۵)، (۶)، (۹) و (۱۰) نیز شرکت می‌کند که به واکنش‌های رادیکال‌خواری مشهور است (Nidheesh & Gandhimathi, 2012; Zhang et al., 2012; Brillas et al., 2009). نتیجه این واکنش‌ها کاهش غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط است.



به‌عبارت دیگر، تمامی غلظت رادیکال هیدروکسیل تولیدشده از فرایند فردفتون صرف اکسایش ترکیبات آلی موجود نمی‌شود و بخشی از آن صرف واکنش با پراکسید هیدروژن، رادیکال هیدروپراکسیل ( $HO_2^\bullet$ )، سولفات و یون‌های موجود در محیط از قبیل آهن دو ظرفیتی می‌شود (Nidheesh & Gandhimathi, 2012; Zhang et al., 2012; Brillas et al., 2009). گونه‌های رادیکالی جدید تولیدشده از واکنش‌های جانبی رادیکال‌خواری قدرت اکسیدکنندگی کمتری نسبت به رادیکال هیدروکسیل دارد، در نتیجه باعث کاهش کارآمدی حذف می‌شود (Grebel et al., 2010; Brillas et al., 2009; Lee et al., 2008; Liao et al., 2001).

COD شاخص معین اکسیژن‌خواهی برای اکسیدشدن مواد آلی موجود در نمونه فاضلاب مورد بررسی تحت

همان‌گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود در صورت نبود یون  $Fe^{2+}$  در محیط، کارآمدی سامانه حدود ۹ درصد است. این میزان پایین حذف ناشی از نبود یون آهن به‌عنوان کاتلیزگر و در نتیجه کاهش نرخ واکنش (۱) و مولد رادیکال هیدروکسیل است. همچنین، طی فرایند الکتروشیمیایی به‌تنهایی، طبق واکنش (۷)، میزان کمی از رادیکال‌های هیدروکسیل از هیدرولیز آب در سطح آند تولید می‌شود (Butler et al., 2011; Martinez-Huitle & Brillas, 2009; Moreno-Casillas et al., 2007).



با وجود اینکه رادیکال‌های فعال تولیدشده در فرایند اکسایش مواد آلی شرکت می‌کند، هیدرولیز آب ناشی از واکنش (۷) قابلیت تولید میزان مناسب از رادیکال‌های هیدروکسیل را ندارد تا بتواند میزان بیشتری از COD را حذف کند (Martinez-Huitle & Brillas, 2009).

با افزایش نسبت  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  از صفر به ۰/۲ کارآمدی حذف COD به ۲۳ درصد فزونی می‌یابد. در نهایت، حداکثر کارآمدی سامانه در حدود ۴۲ درصد در نسبت  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  برابر با ۰/۶ حاصل می‌شود. این امر به‌علت افزایش یون  $Fe^{2+}$  به‌منزله کاتالیزور است و مطابق با واکنش (۱) با هیدروژن پراکسید واکنش می‌دهد و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌کند که سبب اکسایش مواد آلی می‌شود (Babuponnusami & Muthukumar, 2012). قابل‌ذکر است که کارآمدی سامانه در صورت افزایش این نسبت تا ۰/۸ تغییر محسوسی نشان نمی‌دهد (کارآمدی تقریباً ثابت)، اما میزان بیش از حد یون آهن در سامانه منجر به تولید بیشتر لجن آهن می‌شود. همچنین، افزایش بیش از حد غلظت یون  $Fe^{2+}$  بر اساس واکنش (۵) سبب مصرف رادیکال هیدروکسیل می‌شود که کاهش کارآمدی سامانه را به‌دنبال خواهد داشت (Zhang et al., 2012; Atmaca, 2009; Brillas et al., 2009; Lopez et al., 2004). بنابراین نسبت  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  معادل با ۰/۶ نسبت بهینه در نظر گرفته می‌شود.

هیدروکسیل برای اکسید کردن مواد آلی نیاز داریم و برعکس. بنابراین، با تنظیم نسبت  $[H_2O_2]/COD_i$ ، با توجه به اینکه نسبت  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  ثابت است، با افزایش میزان  $H_2O_2$  میزان غلظت  $Fe^{2+}$  افزایش می‌یابد که به تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل و در نتیجه اکسایش بیشتر مواد آلی می‌انجامد و برعکس (Kang & Hwang, 2000; Rivas et al., 2003; Ugur et al., 2007).

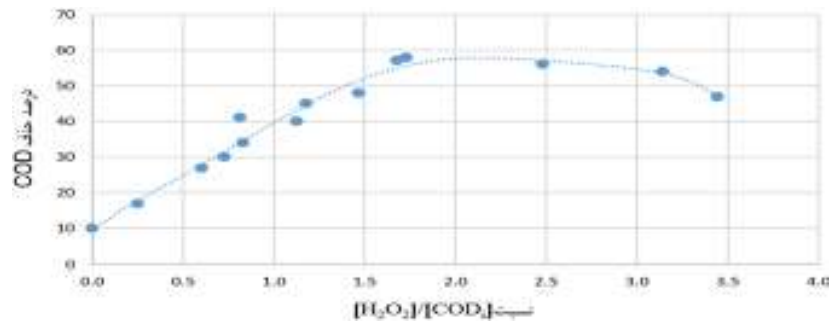
با در نظر گرفتن این موضوع که نمونه مورد آزمایش در تحقیق حاضر، نمونه واقعی از فاضلاب چرم‌سازی است، تمامی نمونه‌های آزمایش مربوط به این بخش  $COD$  اولیه یکسانی ندارد و در بازه‌ای ۹۰۰ تا ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در نوسان است. بنابراین، مطابق با جدول ۲، با افزودن مقادیر ۰ تا ۳۳۹۰ میلی‌گرم بر لیتر  $H_2O_2$  به نمونه‌های مختلف با  $COD$  اولیه متفاوت نمودار نشان داده شده در شکل ۴ نسبت بهینه  $[H_2O_2]/COD_i$  تعیین شد.

شرایط کنترل‌شده تعریف می‌شود (APHA, AWWA, WEF, 2005). بنابراین، برای کارآمد ساختن فرایند حذف، دوز بهینه واکنش‌گرهای فتون که  $Fe^{2+}$  و  $H_2O_2$  است باید بر اساس  $COD$  اولیه تعیین شود (Zhang et al., 2006). اگرچه در فرایند فتون هیدروژن پراکسید منبع اصلی تولید رادیکال است، نباید میزان  $Fe^{2+}$  و  $H_2O_2$  به تنهایی در نظر گرفته شود، بلکه نسبت  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  مهم است. از این جهت که واکنش (۱) واکنش اصلی در تولید رادیکال هیدروکسیل است تا زمانی ادامه خواهد داشت که  $H_2O_2$  کافی برای واکنش با  $Fe^{2+}$  در محیط وجود داشته باشد (Zhang et al., 2012). از طرف دیگر، پس از انجام آزمایش‌های صورت پذیرفته مشخص شد میزان  $H_2O_2$  مورد نیاز واکنش به شدت به  $COD$  اولیه بستگی دارد، زیرا با افزایش  $COD$  اولیه میزان مواد آلی موجود در سامانه بیشتر می‌شود، در نتیجه طبق واکنش (۸) به میزان بیشتری رادیکال

جدول ۲. مقادیر  $H_2O_2$  و  $COD_i$  برحسب میلی‌گرم بر لیتر و نسبت  $[H_2O_2]/COD_i$  و درصد حذف  $COD$

| شماره نمونه | $COD_i$ (mg/L) | $H_2O_2$ (mg/L) | $[H_2O_2]/COD_i$ | $COD$ removal (%) |
|-------------|----------------|-----------------|------------------|-------------------|
| ۱           | ۱۰۵۰           | ۰               | ۰/۰۰             | ۱۰                |
| ۲           | ۹۰۰            | ۲۲۶             | ۰/۲۵             | ۱۷                |
| ۳           | ۱۴۹۵           | ۹۰۴             | ۰/۶۲             | ۲۷                |
| ۴           | ۱۲۳۶           | ۹۰۴             | ۰/۷۳             | ۳۰                |
| ۵           | ۹۷۲            | ۷۹۱             | ۰/۸۱             | ۴۱                |
| ۶           | ۱۵۰۸           | ۱۲۵۰            | ۰/۸۲             | ۳۴                |
| ۷           | ۹۹۶            | ۱۱۳۰            | ۱/۱۳             | ۴۰                |
| ۸           | ۹۶۰            | ۱۱۳۰            | ۱/۱۷             | ۴۵                |
| ۹           | ۹۲۵            | ۱۳۵۶            | ۱/۴۴             | ۴۸                |
| ۱۰          | ۹۴۰            | ۱۵۸۲            | ۱/۶۸             | ۵۷                |
| ۱۱          | ۱۳۰۶           | ۲۲۶۰            | ۱/۷۳             | ۵۸                |
| ۱۲          | ۹۱۰            | ۲۲۶۰            | ۲/۴۸             | ۵۶                |
| ۱۳          | ۱۰۷۸           | ۳۳۹۰            | ۳/۱۴             | ۵۴                |
| ۱۴          | ۹۸۵            | ۳۳۹۰            | ۳/۴۴             | ۴۷                |





شکل ۴. بررسی تأثیر نسبت  $[H_2O_2]/[COD_i]$  بر کارآمدی فرایند فردفتون

( $pH=3$ ،  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]=0.06$ ، جریان  $0.7$  آمپر، مدت زمان ماند  $90$  دقیقه)

شدت جریان معادل  $0.8$  آمپر در نتیجه افزایش شدت جریان و در نتیجه تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتر، بیشترین درصد حذف COD برابر با  $61$  اتفاق می‌افتد. پس از آن، با افزایش جریان، کارآمدی سامانه تا میزان  $1$  آمپر تقریباً ثابت می‌ماند. بنابراین، آمپراژ  $0.8$  آمپر جریان بهینه انتخاب می‌شود. شدت جریان بیشتر دارای تأثیر بازدارندگی در واکنش  $2$  است که در مجموع منجر به کاهش بازده فرایند می‌شود (Brillas et al., 2009). طبق شکل ۵، با اعمال شدت جریان بیش از  $1$  آمپر کارآمدی سامانه کاهش می‌یابد که علت آن انجام واکنش جانبی  $11$ ، همچنین تجزیه هیدروژن پراکسید طبق واکنش (۳) به آب و اکسیژن است (Deng & Englehardt, 2007; Atmaca, 2009).

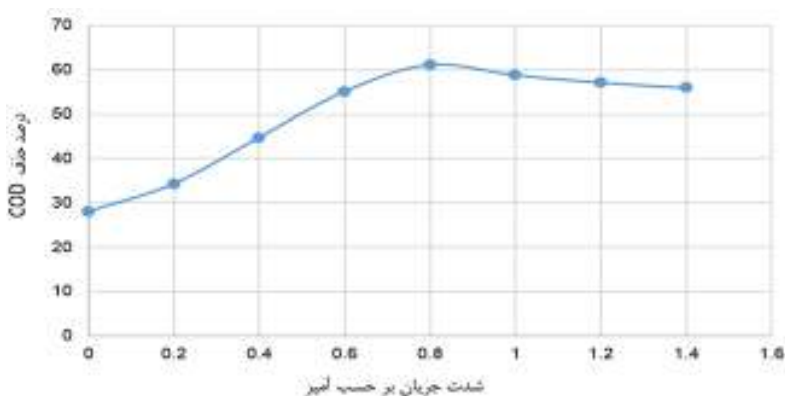


واکنش  $11$  با گرفتن الکترون مانع انجام واکنش اصلی تولید الکترون در فرایند فنتون می‌شود که همان واکنش (۲) و واکنش احیای آهن سه ظرفیتی و تبدیل آن به آهن دو ظرفیتی است (Atmaca, 2009). از سوی دیگر، با افزایش شدت جریان میزان ولتاژ نیز فزونی می‌یابد. این امر موجب مصرف بیشتر انرژی و پایین آمدن راندمان می‌شود (Wang & Lemley, 2010).

همان‌گونه که در شکل ۴ و جدول ۲ قابل مشاهده است، بیشترین میزان حذف COD معادل با  $58$  درصد در نسبت  $[H_2O_2]/[COD_i]$  برابر با  $1.7$  است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش نسبت  $[H_2O_2]/[COD_i]$  تا حدود  $2.5$  کارآمدی سامانه تغییر محسوسی نمی‌کند، اما با افزایش بیشتر این نسبت در کارآمدی سامانه به علت شکل گرفتن واکنش‌های جانبی رادیکال‌خواری با کاهش چشمگیری مواجه می‌شویم. بنابراین، با توجه به متغیر بودن COD اولیه و نمودار نشان داده شده در شکل ۴ نسبت  $[H_2O_2]/[COD_i]$  برابر با  $2$  نسبت بهینه در نظر گرفته می‌شود.

#### ۴.۳. تأثیر شدت جریان

افزایش شدت جریان سبب افزایش تبدیل آهن  $Fe^{3+}$  به آهن  $Fe^{2+}$  می‌شود که در نتیجه، تأثیرگذاری فرایند فنتون افزایش می‌یابد و واکنش (۲) به وقوع می‌پیوندد (Zhang et al., 2012; Badalians et al., 2014). مطابق با شکل ۵، هنگامی که جریانی در سامانه آزمایشی برقرار نیست، در عمل فقط فرایند فنتون موجود و کارآمدی سامانه تنها  $28$  درصد است. پس از برقراری جریان برق در سامانه، کارآمدی آن به صورت قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد که علت آن احیای آهن سه ظرفیتی به دو ظرفیتی است (Nidheesh & Gandhimathi, 2012). طبق شکل ۵، در



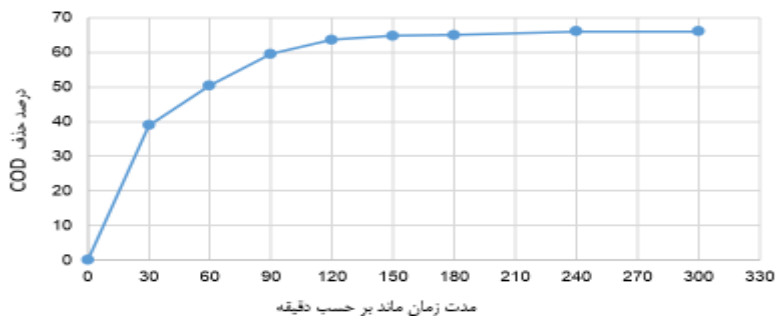
شکل ۵. بررسی تأثیر شدت جریان بر کارآمدی فرایند فردفتون

( $\text{pH}=3$ ،  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=0/6$ ، غلظت پراکسید هیدروژن ۲۲۶۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان ماند ۹۰ دقیقه)

۶۵ درصد رسید و بعد از پنج ساعت به ۶۶ درصد افزایش یافت. باید توجه داشت که با افزایش مدت زمان ماند، مواد آلی موجود در فاضلاب سامانه شانس بیشتری برای انجام واکنش های اکسایش با اکسیدکننده های فعالی همچون رادیکال های هیدروکسیل خواهد داشت، اما مدت زمان ماند از دیدگاه انرژی نیز اهمیت دارد (Bianco et al., 2009; Atmaca, 2011). همچنین، با گذشت زمان غلظت رادیکال هیدروکسیل به دلیل کاهش میزان پراکسید هیدروژن کاهش می یابد، بنابراین برای ایجاد تعادل بین میزان حذف COD، ظرفیت تصفیه سامانه و مصرف انرژی مدت زمان ۱۲۰ دقیقه مدت زمان بهینه انجام واکنش تعیین می شود.

### ۵.۳. مدت زمان ماند

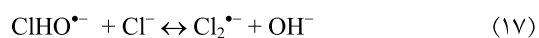
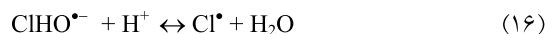
مدت زمان ماند به منزله یکی از پارامترهای مهم بهره برداری است. در سامانه ترکیبی فتون و الکتروشیمیایی مدت زمان تا حد زیادی کاهش می یابد. مدت زمان ماند کم سامانه از سویی سبب تسهیل بهره برداری، و از سویی دیگر کاهش قابل توجه حجم راکتور یا به عبارتی ظرفیت تصفیه می شود (Zhang et al., 2012; Badalians et al., 2014). همان گونه که در شکل ۶ مشاهده می شود، در دو ساعت اولیه آزمایش بیشترین کارآمدی حذف حاصل می شود که حدود ۶۴ درصد است. علت آن نیز غلظت زیاد مواد آلی تجزیه پذیر در سامانه آزمایشی است (Le & Shoda, 2008; Zhang et al., 2013; Wei et al., 2014). کارآمدی سامانه آزمایشی یک ساعت پس از آن به



شکل ۶. بررسی تأثیر مدت زمان ماند بر کارآمدی فرایند فردفتون

( $\text{pH}=3$ ،  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=0/6$ ، غلظت پراکسید هیدروژن ۲۲۶۰ میلی گرم بر لیتر، جریان ۰/۸ آمپر)

شور یکی از رادیکال‌خوارهای  $\text{HO}^{\bullet}$  به‌شمار می‌رود. به‌همین دلیل انتظار می‌رود فرایند فنتون در چنین فاضلاب‌هایی متوقف شود. اما مطابق با واکنش‌های (۱۵) تا (۱۹)، هالوژن‌ها در واکنش با رادیکال هیدروکسیل تبدیل به گونه‌های هالوژن بازفعال شده یا RHS می‌شود. این گونه‌های هالوژن بازفعال تولیدشده نیز در اکسید مواد آلی شرکت می‌کند، اما بسیار انتخابی‌تر از رادیکال هیدروکسیل عمل می‌کند و با ترکیبات آلاینده آلی غنی از الکترون واکنش می‌دهد ( Grebel et al., 2010; Liao et al., 2001; Gallard et al., 1999).



RHSها، نسبت به رادیکال هیدروکسیل، علاوه‌بر انتخابی عمل کردن، قدرت اکسایش کمتری دارد ( $E_{10} = 1.36 \text{ V vs. SHE}$ ). در نتیجه، به‌صورت کلی باعث کاهش نسبی در عملکرد فنتون می‌شود ( Grebel et al., 2010; Liao et al., 2001; Gallard et al., 1999).

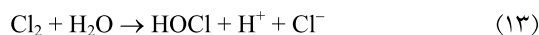
از طرف دیگر، در فاضلاب‌های شور به‌دلیل حضور آنیون‌ها و کاتیون‌های مولد شوری، هدایت الکتریکی بالاست که سبب تسریع سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌شود (Zhang et al., 2013; Butler et al., 2011). با وجود این، کاتیون‌های موجود در الکترولیت در اطراف سطح کاتد جذب می‌شود و در اثر تجمع کاتیون‌ها یون  $\text{Fe}^{3+}$  شانس کمتری برای احیاشدن طی واکنش (۲) پیدا می‌کند. خود  $\text{Fe}^{3+}$  نیز به‌عنوان کاتیون به سمت کاتد جذب شده روی آن می‌نشیند. در نهایت، این امر سبب کاهش کارایی سامانه می‌شود (شکل ۷) ( Zhang et al., 2013; Grebel et al., 2010; Liao et al., 2001).

### ۶.۳. اثر یون کلر

یون‌های کلر موجود در نمونه فاضلاب شور چرم‌سازی شکارکننده یا رادیکال‌خوار رادیکال‌های هیدروکسیل عمل می‌کند و کارایی حذف COD را کاهش می‌دهد ( Liao et al., 2001). به‌علت میزان بالای یون کلر موجود در نمونه فاضلاب (۳۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) اکسایش مستقیم یون کلر در آند کلر محلول تولید می‌کند (واکنش ۱۲) ( Martinez-Huitle & Brillas, 2009; Zhang et al., 2013).



از نشانه‌های آزادشدن کلر در آند، شکسته‌شدن الکتروده‌های گرافیت آندی و قربانی شدن به شکل متخلخل است. علاوه‌بر این، بوی نافذ و قابل‌درک کلر در محیط آزمایش نیز از دیگر نشانه‌های آزادشدن آن در آند است. هنگامی که کلر تولیدشده طی فرایند الکتروشیمیایی در آند، در سایر قسمت‌های سامانه پخش می‌شود، به سرعت با مولکول آب ترکیب می‌شود و طبق واکنش (۱۳) تشکیل هیپوکلرو اسید و طبق واکنش (۱۴) تشکیل اسد کلریدریک می‌دهد (Deng & Englehardt, 2007).



هیپوکلرو اسید و کلریدریک اسید تولیدشده طبق واکنش‌های (۱۳) و (۱۴) خاصیت گندزدایی و ضدعفونی‌کنندگی دارد که باعث کاهش آثار بوی بد فاضلاب و نابودی کلیفرم‌های روده‌ای می‌شود ( WHO, 2000; Christensen, 2003). باید این نکته را در نظر داشت که اگرچه هیپوکلرو اسید تولیدشده مواد آلی موجود در نمونه فاضلاب را اکسید می‌کند، قدرت اکسایش آن ( $E_0 = 1.49 \text{ V vs. SHE}$ ) در مقایسه با قدرت اکسیدکنندگی رادیکال هیدروکسیل ( $E_0 = 2.80 \text{ V vs. SHE}$ ) بسیار کم است، به‌طوری که این اسید قابلیت بالایی در حذف COD نخواهد داشت ( Zhang et al., 2013; Butler et al., 2011; Martinez-Huitle & Brillas, 2009; Deng & Englehardt, 2007).

آنیون‌های هالوژن‌ها به‌خصوص  $\text{Cl}^{-}$  در فاضلاب‌های

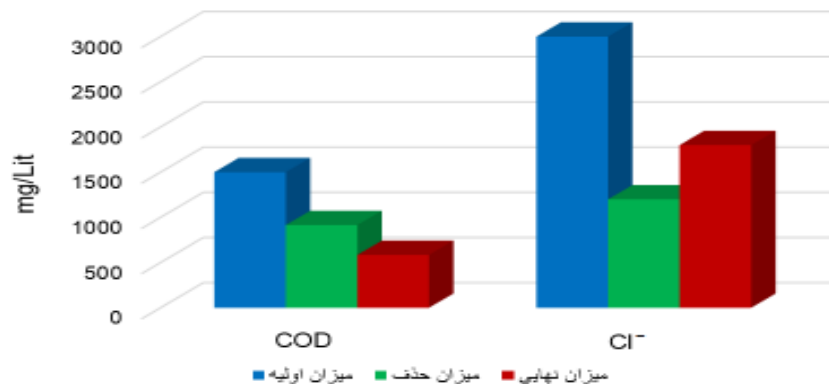


شکل ۷. شکسته شدن آند به دلیل آزاد شدن کلر و نشستن آهن روی کاتد

### ۷.۳. بررسی حذف یون کلر

با توجه به وجود یون کلر موجود در نمونه فاضلاب مورد تحقیق (جدول ۱)، کارامدی فرایند فردفتون در حذف یون کلر را تحت شرایط بهینه حذف COD بررسی می‌کنیم که در فاضلاب چرم‌سازی به وفور و با غلظت بسیار بالا یافت می‌شود (Lofrano et al., 2013; Chowdhury et al., 2013; Mandal et al., 2010b). طبق نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها، فرایند فردفتون تحت شرایط  $\text{pH}=3$ ، نسبت  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=0/6$ ، غلظت پراکسید هیدروژن  $2260$

میلی گرم بر لیتر، جریان  $0/8$  آمپر و مدت زمان  $120$  دقیقه قابلیت حذف  $40$  درصدی یون کلر را داراست. همچنین، آزاد شدن گاز کلر طی فرایند آندیک تا زمانی که جریان الکتریکی برقرار باشد منجر به کاهش یون کلر و در نتیجه شوری می‌شود. لذا، با توجه به انرژی مصرفی و زمان بهینه حذف COD میزان حذف  $40$  درصدی کلر حاصل شد. در شکل ۸، کارامدی فرایند فردفتون تحت شرایط بهینه ذکر شده در حذف یون کلر و COD مقایسه شده است.



شکل ۸. مقایسه میزان حذف COD و یون کلر طی فرایند فردفتون

( $\text{pH}=3$ ،  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=0/6$ ، غلظت پراکسید هیدروژن  $2260$  میلی گرم بر لیتر، زمان ماند  $120$  دقیقه، جریان  $0/8$  آمپر)

آلی موجود در فاضلاب مورد بررسی است. رادیکال هیدروکسیل عامل اصلی اکسایش در فرایند فتون است که به صورت غیرانتخابی با تمامی ترکیبات آلی موجود در

همان‌طور که گفتیم COD شاخص آلاینده‌های آلی اکسیدشونده موجود در فاضلاب تعریف می‌شود (APHA, AWWA, WEF, 2005). این تعریف شامل تمامی ترکیبات

یون کلر از فاضلاب شور چرم‌سازی بررسی شد. طبق نتایج حاصل، کارایی حذف COD و یون کلر طی فرایند فردفتون تحت شرایط راهبری بهینه  $\text{pH}=3$ ، نسبت  $0/6$   $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=$  غلظت پراکسید هیدروژن  $2260$  میلی‌گرم بر لیتر، جریان  $0/8$  آمپر و مدت زمان  $120$  دقیقه، به ترتیب برابر با  $61$  و  $40$  درصد است. همچنین، نتایج حاصل حاکی از آن است که حذف COD طی فرایند فردفتون در فاضلاب‌های شور به علت حضور بالای یون کلر به نسبت کمتری کارآمد است. علت این امر شکار رادیکال‌های هیدروکسیل و عامل اصلی حذف مواد آلی طی فرایند فتون با یون کلر و تولید RHSهایی است که نه تنها عوامل اکسیدکننده ضعیف‌تری نسبت به رادیکال‌های هیدروکسیل است، بلکه برخلاف آن، به صورت کاملاً انتخابی عمل می‌کند و تنها ترکیباتی را اکسید می‌کند که خاصیت الکترون‌دهی بالاتری دارد. در مقایسه با مطالعات پیشین، در خصوص حذف COD از فاضلاب‌های صنعتی غیرشور، حضور یون کلر علاوه بر کاهش کارآمدی سامانه در حذف COD، نسبت بهینه  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COD}]_i$  به علت نیاز به تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل در خنثی‌سازی عملکرد رادیکال‌خواری یون کلر را افزایش می‌دهد. همچنین، با بررسی نتایج حذف  $40$  درصد یون کلر از فاضلاب شور چرم‌سازی، که در فرایندهای الکتروشیمیایی در آند صورت می‌گیرد، پیش‌بینی می‌شود که با افزایش مدت زمان ماند و پتانسیل الکتریکی، حذف یون کلر نیز افزایش یابد.

#### یادداشت‌ها

1. Chemical Oxygen Demand (COD)
2. Advanced Oxidation Process (AOP)
3. Electro-Fenton Process (EFP) or (EAOP)
4. Reactive Halogen Species (RHS)

فاضلاب وارد واکنش اکسایش می‌شود (بدلیانس و همکاران، ۱۳۹۳). این در حالی است که RHSهای تولیدشده و ناشی از حضور یون کلر به صورت انتخابی ترکیبات آلی دارای خاصیت الکترون‌دهی بیشتر را اکسید می‌کند (Grebel et al., 2010)، بنابراین پیش‌بینی می‌شود که حضور ترکیبات کم‌الکترون یا الکترون‌دوست، همچون فرمالدهید و Azo-dyeها که به صورت مرسوم در فاضلاب چرم‌سازی موجود است (Gavin, 2014; Grebel et al., 2010; LoPachin 2010; Mwinyihija, 2010) باعث می‌شود که RHSها که تمایل زیادی برای واکنش با ترکیبات غنی از الکترون دارد با آن واکنش ندهد و به طور مجموع کارایی سامانه در حذف COD را کاهش دهد. بنابراین، میزان حذف COD برابر با  $61$  درصد در فاضلاب شور توجیه‌پذیر است که در مقایسه با فاضلاب‌های غیرشور پایین‌تر است. طبق مطالعات Lee و Shoda (2008)، میزان حذف COD از فاضلاب غیرشور دامداری طی فرایند فتون با COD اولیه  $5000-5700$  میلی‌گرم بر لیتر و با نسبت  $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{COD}_i$  برابر با  $1/05$  معادل  $88$  درصد است. این در حالی است که طبق مطالعات Zhang و همکاران (2012) میزان حذف COD از شیرابه محل دفن با غلظت بالای یون کلر طی فرایند الکتروفنتون با COD اولیه  $2720$  میلی‌گرم بر لیتر و با نسبت  $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{COD}_i$  برابر با  $2/12$  معادل  $62$  درصد است که منطبق با نتایج مطالعه حاضر است. لازم به ذکر است که در عین حال که یون کلر آثار ذکر شده را بر کارآمدی سامانه گذاشته است، به طور هم‌زمان در حال حذف شدن از سامانه و کاهش میزان شوری است.

#### ۴. بحث و نتیجه‌گیری

در این تحقیق کارآمدی سامانه فردفتون در حذف COD و

## منابع

- بدليانس قلى كندى، گ.، نيلى اردكانى، م. ۱۳۹۴. ارتقاي عملكردى سامانه تركيبى فنتون و الكترولوشيميائى (فردفتون) براى تثبيت بهينه لجن مازاد بيولوژيكي و مصرف بهينه انرژى، مخيط شناسى، سال ۴۱، شماره ۳ ص ۶۹۵-۷۰۹.
- بدليانس قلى كندى، گ.، مسيحي، ح.ر. و ميرابى، م. ۱۳۹۳. استفاده هم زمان فرايندهاى فنتون و الكترولوشيميائى براى کاهش بار آلى لجن مازاد بيولوژيكي، مخيط شناسى، سال ۴۰، شماره ۱ ص ۱۷۷-۱۸۸.
- APHA, AWWA, WEF. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21<sup>st</sup> Edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. Washington, DC, USA.
- Atmaca, E. 2009. Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 163, pp. 109-114.
- Babuponnusami A., Muthukumar K. 2012. Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fend photo-electro-Fenton processes. *Journal of Hazard Materials*. Vol. 183, pp. 1-9.
- Badalians Gholikandi G., Masihi H.R., Azimipour M., Abrishami, A., Mirabi, M. 2014. Optimizing stabilization of waste-activated sludge using Fered-Fenton process and artificial neural network modeling (KSOFM, MLP). *Journal of Environmental Science and Pollution Research*. Vol. 21, pp. 7177-7186.
- Bianco, B., De Michelis, I., Vegliò, F. 2011. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 186, No 2, pp. 1733-38.
- Brillas, E., Sires, L., Oturan, MA. 2009. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Journal of Chemical Reviews*. Vol. 109, No. 12, pp. 6570-6631.
- Butler, E., Hung, Y.T., Yu-Li Yeh, R., Al Ahmad, M.S. 2011. Review of Electrocoagulation in Wastewater Treatment. *Journal of Water*. Vol. 3, pp. 495-525.
- Chen, Y., Gu, G. 2005. Preliminary studies on continuous chromium(VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process. *Journal of Bioresource Technology*. Vol. 96, No. 15, pp. 1713-1721.
- Christensen, E.W. 2003. The Definitive Solution to Disinfection in Facility Water Distribution Systems & Equipment. *Journal of Infection and Immunity*. Vol. 71, No. 2, pp.621-638.
- Chowdhury, M., Mostafa, M.G., Tapan, K.B., Ananda, K.S. 2013. Treatment of leather industrial effluents by filtration and coagulation processes. *Journal of Water Resources and Industry*. Vol. 3, pp.11-12.
- Deng, Y., Englehardt, J.D. 2007. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Journal of Waste Management*. Vol. 27, pp. 380-388.
- Fahim, N.F., Barsoum, B.N., Eid, A.E., Kalil, M.S. 2012. Removal of chromium (III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 136, No. 2, pp. 303-309.
- Golder A., Samanta A., Ray S. 2007. Removal of trivalent chromium by electro coagulation. *Journal of Separation and Purification Technology*. Vol. 53, No. 1, pp. 3-41.
- Gallard, H., De Laat, J., Legube, B. 1999. Spectrophotometric study of the formation of Iron (III)-Hydroperoxy complexes in homogenous aqueous solutions. *Journal of Water research*. Vol. 33, No. 13, pp. 2929-2936.
- Grebel, J., Pignatello, J., Mitch, W. 2010. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters. *Journal of Environmental Science Technology*. Vol. 44, pp. 6822-6828.
- Jinwook, C., Junbeum, K., Youngnoh, K., Yongwoo, H. 2013. Assessment and selection of best available technology (BAT) for wastewater facilities in the leather tanning and finishing industry. *Journal of Resources, Conservation and Recycling*. Vol. 70, pp. 32-37.
- Kang, Y.W., Hwang, K.Y. 2000. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Journal of Water Research*. Vol. 34, pp. 2786-2790.
- Kobya, M., Bayramoglu, M., Eyvaz, M. 2007. Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 148, No. 1, pp. 311-8.

- Kim, S., Vogelpohl, A. 1998. Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton process. *Journal of Chemical Engineering Technology*. Vol. 21, pp. 187-191.
- Lee, H., Shoda, M. 2008. Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 153, pp.1314-1319.
- Lefebvre, O., Moletta, R. 2006. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review. *Journal of Water Research*. Vol. 40, pp. 3671-3682.
- Liao, C.H., Kang, S.F., Wu, F.A. 2001. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process. *Journal of Chemosphere*. Vol. 44, pp. 1193-1200.
- Lofrano, G., Sureyya, M., Gülsüm, E.Z., Derin, O. 2013. Review of Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters. *Journal of Science of the Total Environment*. Vol. 461, No. 462, pp. 265-281.
- LoPachin, R.M., Gavin, T. 2014. Molecular Mechanisms of Aldehyde Toxicity: A Chemical Perspective. *Journal of Chemical Research in Toxicology*. Vol. 27, No. 7, pp. 1081-1091.
- Lopez, A., Pagano, M., Volpe, A., Di Pinto, A. 2004. Fenton's pretreatment of mature landfill leachate. *Journal of Chemosphere*. Vol. 54, pp. 1000-1005.
- Mandal, T., Dasgupta, D., Mandal, S., Datta, S. 2010a. Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 180, No. 1-3, pp. 204-211.
- Mandal, T., Maity, S., Dasgupta, D., Datta, S. 2010b. Advanced oxidation process and bio treatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. *Journal of Desalination*. Vol. 250, No. 1, pp. 87-94.
- Martinez-Huitle, C.A., Brillas, E. 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review, *Appl. Catal. B: Environ*. Vol. 87, pp. 105-145.
- Mwinyihija, M. 2010. Eco toxicological Diagnosis in the Tanning Industry. Chapter 2: Main Pollutants and Environmental Impacts of the Tanning Industry. Springer New York Dordrecht Heidelberg London.
- Moreno-Casillas, H., Cocke, D., Gomes, J., Parga, P., Peterson, E. 2007. Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Separation and Purification Technology*. Vol. 56, pp. 204-211.
- Moussavi, G., Barikbin, B., Mahmoudi, M. 2010. The removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using aerobic granular SBR. *Journal of Chemical Engineering*. Vol. 158, No. 3, pp. 498-504.
- Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R. 2012. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Journal of Desalination*. Vol. 299, pp. 1-15.
- Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Gimeno, O., Carvalho, F. 2003. Fenton-like oxidation of landfill leachate. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. Vol. 38, pp. 371-379.
- Samarghandi, M. (2008). The removal efficiencies of Phenol, Pb, Cd and Cr by means of four treatment methods including chemical, photochemical, electrochemical and combined method. Tehran University of Medical Sciences.
- Sedlak, D.L., Andren, A.W. 1991. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Journal of Environmental Science and Technology*. Vol. 25, pp. 777-782.
- Ugur, K., Apaydin, O., Talha Gonullu, M. 2007. Reduction on COD wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 143, pp. 33-40.
- Wang, Q., Lemley, A.T. 2001. Kinetic model and optimization of 2, 4-D degradation by anodic Fenton treatment. *Journal of Environmental Science and Technology*. Vol. 35, pp. 4509-4514.
- Wei, J., Song, Y., Meng, X., Tu, X., Pic J. 2014. Transformation characteristics of organic pollutants in Fered-Fenton process for dry-spun acrylic fiber wastewater treatment. *Journal of Water Science and Technology*. Vol. 70, No. 12, pp. 1976-1982.
- WHO. 2000. Environmental Health Criteria 216: Disinfectants and Disinfectant By-Products. World Health Organization. Geneva, Switzerland.
- Wu, X., Zhang, H., Li, Y., Zhang, D., Li, X. 2014. Factorial design analysis for COD removal from landfill leachate by photoassisted Fered-Fenton process. *Journal of Environmental Science and Pollution Research*. Vol. 21, pp. 8595-8602.

Ye, Z., Zhang, H., Yang, L., Wu, L., Qian, Y., Geng, J., Chen M. 2016. Effect of a solar Fered-Fenton system using a recirculation reactor on biologically treated landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*. in Press.

Zhang, W., Yang, X., Wang, D. 2013. Complete Removal of Organic Contaminants from Hypersaline Wastewater by the Integrated Process of Powdered Activated Carbon Adsorption and Thermal Fenton Oxidation. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 52, pp. 5765-5771.

Zhang, H., Ran, X., Wu, X. 2012. Electro-Fenton treatment of mature landfill leachate in a continuous flow reactor. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 241, No. 242, pp. 259-266.

Zhang, H., Zhang, D., Zhou, J. 2006. Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 135, pp. 106-111.

Zhou, M., Yu, Q., Lei, L., Barton, G. 2007. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Journal of Separation and Purification Technology*. Vol. 573, pp. 380-387.

1.