



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال هفتم، شماره‌ی ۲۸
بهار ۱۳۹۵، صفحات ۲۱-۷

تحلیلی بر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) و کاربرد آن در تصفیه آب و فاضلاب

احمد اصل هاشمی

گروه بهداشت، واحد تبریز، دانشگاه علوم پزشکی، تبریز، ایران
aaslhashemi@yahoo.com

علی نویدی بخشایش

گروه بهداشت، واحد تبریز، دانشگاه علوم پزشکی، تبریز، ایران

چکیده

کمبود آب در بسیاری از کشورهای خشک و نیمه خشک یک نگرانی عمده و یک نیاز روز افزون محسوب می‌شود. از طرفی اغلب مواد آلی حاضر در فاضلاب‌ها را می‌توان تصفیه کرد، اما تعداد موادی که با بهره‌گیری از فرآیندهای معمول حاضر، قابل تصفیه نیستند و یا کمی تصفیه می‌شوند، رو به فزونی است. از این رو کشورها می‌بایستی با مدیریت صحیح مصرف و یافتن منابع آب جایگزین به جای منابع متداول، بر این بحران غلبه نمایند. در این راستا تحقیقات جدید به منظور تبدیل مولکول‌های پیچیده و مقاوم به مولکول‌های ساده‌تر منجر به معرفی روش‌های جدید تحت عنوان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) گردید. این فرآیندها به منظور تصفیه پساب‌های صنعتی از جمله پساب‌های کارخانه‌های تولید مواد شیمیایی، پالایشگاه‌ها، صنایع لاستیک، صنایع کاغذسازی و بسیاری از صنایع دیگر با موفقیت به کار گرفته شده‌اند. هدف اصلی تصفیه فاضلاب، تولید پساب مناسب جهت تخلیه به محیط‌های پذیرنده است. به نحوی که استانداردهای تصفیه پساب رعایت شده و ضرر و زیان به محیط پذیرنده وارد نگردد. بنابراین تصفیه فاضلاب با فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته علاوه بر حفظ محیط زیست و ارتقاء سلامت عمومی، باعث بازگشت آب به طور مستقیم و غیر مستقیم به چرخه مصرف می‌گردد و با توجه به مسئله بحران آب در قرن اخیر، اهمیت موضوع هر چه بیش‌تر نمایان می‌شود.

کلیدواژه: (AOPs)، تصفیه، آب، فاضلاب.

مقدمه

همه جوامع هم به صورت جامد و هم به صورت مایع، فضولاتی تولید می کنند. بخش مایع این فضولات یا فاضلاب اساساً همان آب مصرفی جامعه است که در نتیجه کاربردهای مختلف آلوده شده است. از نظر منابع تولید فاضلاب را می توان ترکیبی از مایع یا فضولات دانست که توسط آب از مناطق مسکونی اداری، تاسیسات تجاری و صنعتی حمل شده و بر حسب مورد با آب های زیرزمینی، آب های سطحی و سیلاب ها آمیخته است. فاضلاب جمع آوری شده از جوامع شهری و روستایی نهایتاً باید به منابع آب یا خاک بازگردند بنابراین برای حفظ محیط زیست آلاینده های فاضلاب و تا حد قابل قبولی از آن ها باید از فاضلاب حذف شوند [۱].

تعداد ترکیبات آلی که از شروع قرن ساخته شده اند از مرز نیم میلیون گذشته است و هر سال حدود ۱۰۰۰۰ ترکیب جدید به آن اضافه می شود. در طول ۲۰ تا ۳۰ سال گذشته تعداد مراکز صنعتی که فضولات خود را به شبکه فاضلاب شهری تخلیه می کنند افزایش چشم گیری یافته است. اگرچه اغلب مواد آلی حاضر در فاضلاب ها را می توان تصفیه کرد، اما تعداد موادی که با بهره گیری از فرآیندهای معمول حاضر، قابل تصفیه نیستند و یا کمی تصفیه می شوند، رو به فزونی است [۱].

انواع و خواص فاضلاب ها

به طور کلی می توان گفت فاضلاب ها بسته به شکل پیدایش و خواص آن ها به سه گروه تقسیم می شوند.

فاضلاب های خانگی - فاضلاب های صنعتی - فاضلاب های سطحی

۱- فاضلاب های خانگی

فاضلاب های خانگی خالص تشکیل شده اند از فاضلاب دستگاه های بهداشتی خانه ها مانند توالت، دستشویی، حمام- ها، ماشین های لباسشویی و ظرفشویی، پساب آشپزخانه ها و یا

فاضلاب به دست آمده از شست و شوی قسمت های مختلف خانه، ولی آنچه که در شبکه گردآوری فاضلاب شهری به نام فاضلاب خانگی جریان دارد، به جز فاضلاب خانگی خالص دارای مقداری فاضلاب به دست آمده از مغازه ها فروشگاه ها، تعمیرگاه ها، کارگاه ها، رستوران ها و نظایر آن ها می باشد [۲].

خواص فاضلاب خانگی

- رنگ فاضلاب

رنگ فاضلاب خانگی نشان دهنده عمر آن است. فاضلاب تازه دارای رنگ خاکستری است، پس از مدتی که فاضلاب گندیده و کهنه شد رنگ آن تیره و سیاه می شود [۲].

- بوی فاضلاب

بوی فاضلاب ناشی از گازهایی است که در اثر متلاشی شدن مواد آلی بوجود می آید. بوی فاضلاب تازه قابل تحمل تر از فاضلاب کهنه است. بوی فاضلاب کهنه بیش تر ناشی از گاز هیدروژن سولفور می باشد که در اثر فعالیت باکتری های بی هوازی و در نتیجه احیای سولفات ها به سولفیدها تولید می گردد [۲].

- درجه اسیدی

فاضلاب خانگی خالص و تازه معمولاً حالتی خنثی و یا متمایل به قلیایی دارد. تنها در اثر ماندن و شروع عمل گندیدگی گازهای اسیدی (هیدروژن سولفور) تولید گردیده و درجه اسیدی فاضلاب کاهش یافته و خاصیت اسیدی پیدا می کند [۲].

- دمای فاضلاب

به علت اعمال زیستی باکتری های موجود در فاضلاب درجه گرمای فاضلاب معمولاً بیش تر از درجه گرمای آن در همان محیط است. درجه گرمای فاضلاب در سردترین روزهای زمستان غالباً از ۱۰ درجه سانتی گراد کم تر نمی رود و در روزهای معمولی فاضلاب درجه گرمایی در حدود ۲۰ درجه سانتی گراد دارد [۲].

فاضلاب‌های صنعتی

خواص فاضلاب‌های صنعتی و پساب کارخانه‌ها کاملاً بسته به نوع فرآورده کارخانه دارد. با توجه به این موضوع مهم-ترین تفاوتی که می‌تواند فاضلاب کارخانه‌ها با فاضلاب-های خانگی داشته باشد عبارتند از:

الف- امکان وجود مواد و ترکیبات شیمیایی سمی در فاضلاب کارخانه‌ها بیش‌تر است

ب- غالباً خاصیت خوردندگی بیش‌تری دارند

ج- خاصیت اسیدی یا قلیایی زیادی دارند

د- امکان وجود موجودات زنده در آن‌ها کم‌تر است [۲].

تنها بخشی از فاضلاب کارخانه‌ها که تقریباً در تمام کارخانه‌ها خاصیتی یکسان دارند، فاضلاب به دست آمده از تشکیلات خنک‌کننده آن‌هاست. در فاضلاب برخی از کارخانه‌ها مانند کارخانه‌های بهره‌برداری از معادن، کارخانه‌های فولادسازی و کارخانه‌ها شیمیایی بیش‌تر مواد خارجی را معدنی تشکیل می‌دهند در صورتی که در برخی دیگر از کارخانه‌ها مانند کارخانه‌های تهیه مواد غذایی و کارخانه‌های نشاسته‌سازی بیش‌تر مواد خارجی در فاضلاب، مواد آلی هستند. درجه آلودگی این فاضلاب‌ها می‌تواند گاهی چندین برابر و حتی ده‌ها برابر آلودگی فاضلاب خانگی باشد [۲].

فاضلاب‌های سطحی (آب‌های سطحی)

فاضلاب‌های سطحی ناشی از بارندگی، ذوب یخ‌ها و برف-های نقاط بلند هستند که به‌علت جریان در سطح زمین و تماس با آشغال‌ها و کثافات روی زمین و شستن سطوح خیابان‌ها و پشت‌بام‌ها آلوده شده‌اند.

تمرکز بر کاهش ضایعات و کاهش مصرف آب در سال-های اخیر و ایجاد پساب‌های غلیظ‌تر با حضور مواد سمی بیش‌تر را در پی داشته است. از این رو دفع مناسب ضایعات و پساب‌های صنعتی و کاهش آلاینده‌ها به منظور دستیابی به

استانداردهای زیست محیطی روز به روز اهمیت بیش‌تری می‌یابد [۲].

هدف از تصفیه فاضلاب

الف- تامین شرایط بهداشتی برای زندگی مردم

ب- پاک‌نگهداشتن محیط زیست

ج- بازیابی فاضلاب

استفاده دوباره از فاضلاب تصفیه شده به جای آب شیرین جهت آبیاری کشاورزی به مراتب ارزان‌تر از شیرین‌سازی آب دریاهای شور می‌باشد. این مسئله در ایران که در بسیاری از نقاط آن مردم با کمبود آب شیرین مواجه هستند می‌تواند در مصرف آب شیرین آب مورد استفاده در آبیاری کشاورزی صرفه جویی نماید. علاوه بر این به‌علت وجود مواد کودی در فاضلاب تصفیه شده می‌تواند منبع غذایی خوبی برای گیاهان و تقویت کشتزارها گردد.

د- تولید کود طبیعی از لجن به‌دست آمده

ه- تولید انرژی

نزدیک به ۷۰ درصد گازهای تولید شده در انبارهای هضم لجن را گاز متان تشکیل می‌دهد که ارزش حرارتی آن در حدود ارزش سوختی گاز شبکه شهری می‌باشد [۲].

سالانه در جهان بیش از هفتصد هزار تن مواد رنگ‌زا سنتز می‌شود که ۵۰ درصد آن‌ها آزو هستند و کاربردهای زیادی در صنایع مختلف به‌ویژه نساجی دارند. حدود ۱۵ درصد از تولید سالانه رنگ‌زاهای سنتزی در طی فرآیندهای رنگ-رزی وارد پساب‌های صنایع می‌شوند. با پیشرفت صنایع رنگ‌زاهای نساجی، هر روز رنگ‌زاهای جدیدی وارد بازار می‌شوند که خواص رنگ‌رزی بهتری دارند. این بهبود ناشی از پایداری ساختاری رنگ‌زاهای می‌باشد و سبب مقاوم شدن آن‌ها در برابر تجزیه بیولوژیک و حتی تجزیه شیمیایی می-گردد [۴].

تحقیقات جدید به‌منظور تبدیل مولکول‌های پیچیده و مقاوم به مولکول‌های ساده‌تر منجر به معرفی روش‌های جدید تحت عنوان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP)

ب) واکنش‌های انتشاری که در آن‌ها رادیکال تبدیل به دیگر رادیکال‌های آزاد می‌گردد.

ج) واکنش‌های پایانی که رادیکال آزاد تبدیل به یک ترکیب آزاد می‌گردد [۱۲].

با این حال رسیدن به سطحی از اکسیداسیون برای ترکیبات مقاوم تر و سمی تر توسط فرآیندهای AOP نیاز به غلظت‌های بسیار بالا و زمان واکنش بسیار طولانی دارد چرا که در این واکنش‌ها ترکیبات واسطه تولید خود به عنوان رقیب ترکیبات اولیه با رادیکال OH وارد واکنش می‌گردند. اصطلاحاً به عنوان نابود کننده رادیکال OH (Scavenger) عمل می‌کنند. بنابراین معدنی شدن یک ترکیب آلی در شرایط بسیار بالا بوده و زمان واکنش اگر به حد کافی طولانی باشد حاصل خواهد گردید. به همین دلیل وقتی از فرآیند AOP به عنوان فرآیند تصفیه استفاده می‌گردد انجام آزمایش در مقیاس آزمایشگاهی یا پایلوت بر روی ترکیبات آلی مورد نظر ضروری می‌باشد [۱۲]. روش‌های اکسایش پیشرفته به‌طور کلی با یکی از دو روش روش زیر انجام می‌شوند:

۱- اکسایش با اکسیژن در محدوده دمایی مابین شرایط محیطی و شرایط موجود در زباله سوزها و فشار ۱-۲۰ مگا پاسکال

۲- استفاده از اکسید کننده‌های قوی مثل ازن (O_3) با آب اکسیژنه (H_2O_2) یا فنتون‌هایی که قادر به تولید محصولات جانبی با واکنش‌پذیری قوی (رادیکال‌های هیدروکسیل) می‌باشند [۵].

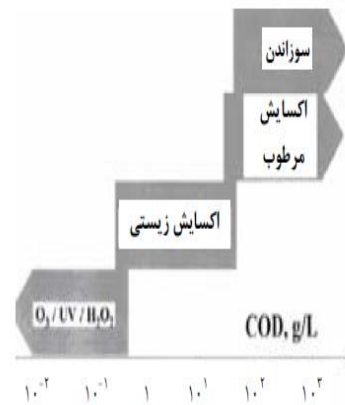
گردید. این فرآیندها به منظور تصفیه پساب‌های صنعتی از جمله پساب‌های کارخانه‌های تولید مواد شیمیایی، پالایشگاه‌ها، صنایع لاستیک، صنایع کاغذسازی و بسیاری از صنایع دیگر با موفقیت به کار گرفته شده‌اند. پیش‌تر روش‌های مختلف فیزیکی - شیمیایی نظیر الکتروکلیتولیز، اسمز معکوس، تبادل یونی و جذب روی مواد مختلف نظیر کربن فعال، زغال، تراشه‌های چوب و سیلیکاژل، به منظور حذف رنگ و COD از پساب به کار گرفته شده‌اند که در حوزه کاربردی بودن از موفقیت نسبی برخوردار بوده‌اند ولی از آنجایی که روش‌های مذکور تنها آلودگی را از فاز آبی به شبکه جامد منتقل می‌کند و فرآیند تخریبی نیستند، تکنیک‌های فراگیر به حساب نمی‌آیند [۸]. در سال ۱۹۸۷ گلیر (Glaze) اکسایش پیشرفته را به عنوان فرآیندهای تصفیه آب در دما و فشار محیط شامل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل که به اندازه کافی در زلال سازی آب موثرند را معرفی کرد.

رادیکال‌های هیدروکسیل یک اکسید کننده شیمیایی قوی و غیر انتخاب‌گر هستند که خیلی سریع با ترکیبات شیمیایی ترکیب می‌گردند. بسته به طبیعت نوع ماده آلی، دو نوع حمله اولیه با رادیکال‌های هیدروکسیل داریم که یا رادیکال هیدروکسیل می‌تواند یک اتم هیدروژن را از ماده آلی جدا کند مثل آلکان‌ها یا آلکل‌ها و یا این که به آلاننده‌هایی نظیر آلفین‌ها یا ترکیبات آروماتیک اضافه شود [۵]. با توجه به این که عمر رادیکال‌های هیدروکسیل کم است لذا باید در محل تولید گردند و تهیه آن در غلظت‌های بالا قبل از شروع عملیات تصفیه توصیه نمی‌گردد. مکانیسم تولید رادیکال‌های هیدروکسیل با ترکیبات آلی بسیار خاصی از غلظت رادیکال OH پیچیده ولی با این حال این واکنش و به طور کلی واکنش‌های رادیکالی را در سه مرحله می‌توان تفسیر کرد [۱۲].

الف) واکنش اولیه یا آغازین که در آن‌ها رادیکال‌های آزاد تولید می‌گردد.

ازن بیشترین اکسیداسیون ترمودینامیک را در بین اکسیدانت‌های معمول که برای بیش از هشت دهه در تصفیه آب استفاده شده است را دارد [۱۰].

میزان واکنش پذیری ازن برای بسیاری از آب‌های آلوده کم است. در حالی که در ترکیب با H_2O_2 ، UV و یا در pHهای بالا رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌کند که سرعت واکنش پذیری بالایی دارند. رنج ثابت سرعت برای واکنش رادیکال‌های OH با مواد آلی به طور میانگین $10^9 - 10^{10} \text{ S}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ است. که بیش تر از هر اکسیدانت رایج دیگر شناخته شده است [۱۰].



شکل ۱: محدوده استفاده از روش‌های مختلف از بین بردن آلاینده‌ها بر اساس اکسی زن مورد نیاز شیمیایی

جدول ۱ - پتانسیل‌های استاندارد برای انتخاب گندزدهای شیمیایی [۱۰]

ترکیبات	فرمول	پتانسیل (V)	واکنش فرضی
Chlorine	Cl_2	۱/۳۶	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$
Bromine	Br_2	۱/۰۹	$Br_2 + 2e = 2Br^-$
Iodine	I_2	۰/۵۴	$I_2 + 2e = 2I^-$
Ozone	O_3	۲/۰۷	$O_3 + 2e + 2H^+ = O_2 + H_2O$
Dioxide Chlorine	ClO_2	۱/۹۱ ^a	$ClO_2 + 5e + 2H_2O = Cl^- + 4OH^-$
		۰/۹۵ ^b	$ClO_2 + e = ClO_2^-$

a واکنش بصورت کلی

b آنچه که اغلب در آب اتفاق می‌افتد

جدول ۲ - ثابت‌های سرعت واکنش ($k, \text{M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$) ازن و رادیکال هیدروکسیل [۵].

رادیکال هیدروکسیل	ازن	ماده آلی
$10^9 - 10^{11}$	$10^3 - 10^4$	آلکن‌های کلردار
$10^9 - 10^{10}$	10^3	فنل‌ها
$10^8 - 10^{10}$	$10 - 100$	ماده آلی حاوی نیتروژن
$10^8 - 10^{10}$	$1 - 100$	آروماتیک‌ها
$10^9 - 10^{10}$	۱	کتون‌ها
$10^8 - 10^9$	$0.01 - 1$	الکل‌ها

در این فرآیندها (AOP) رادیکال هیدروکسیل مواد آلی را با یکسری واکنش بطور کامل به مواد معدنی تبدیل می‌کند و برخلاف سایر اکسیدان‌ها گروه خاصی از مواد در مقابل آن‌ها مقاومت نشان نمی‌دهند. مزایای دیگر این فرآیند عبارتند از:

۱- جهت انجام این فرآیند به دما یا فشار خاصی نیاز نمی‌باشد

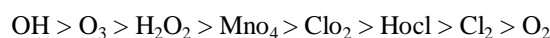
۲- همه مواد در این فرآیند اکسید می‌شوند

۳- در این فرآیند مواد زاید ثانویه تولید نمی‌شود [۱۰].

همان‌طور که قبلاً اشاره شد فرآیند اکسیداسیون پیشرفته AOP عبارتست از استفاده از رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد OH بعنوان یک اکسیداسیون قوی برای شکستن موادی که اکسیدان‌های متعارف هم‌چون اکسیژن، ازن و کلر قادر به شکستن آن‌ها نمی‌باشند. قدرت اکسیداسیون نسبی مهم‌ترین اکسیدان‌ها در مقایسه با کلر در جدول ۳ آمده است [۱۳]. همان‌طور که ملاحظه می‌شود بعد از فلور رادیکال هیدروکسیل قوی‌ترین اکسیدان می‌باشد.

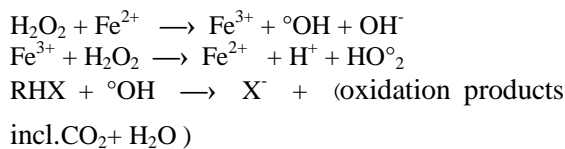
نسبت قدرت اکسیداسیون مواد

اکسیدان متداول در صنعت آب و فاضلاب به ترتیب زیر می‌باشد.



جدول ۳- قدرت اکسیداسیون نسبی مهم‌ترین اکسیدان‌ها نسبت به کلر [۱۳].

ماده اکسیدان	پتانسیل اکسیداسیون الکترو شیمیایی EOP(V)	EOP نسبی با کلر
فلور	۳/۰۶	۲/۲۵
رادیکال هیدروکسیل	۲/۸	۲/۰۵
اتم اکسیژن	۲/۴۲	۱/۷۸
ازن	۳/۰۸	۱/۵۲
آب اکسیژنه	۱/۷۸	۱/۳
اسید هیپو کلرو	۱/۴۹	۱/۱
دی اکسید کلر	۱/۵	۱/۱
گاز کلر	۱/۳۶	۱
مولکول اکسیژن	۱/۲۳	۰/۹
یون هیپو کلریت	۰/۹	۰/۶۶
یون کلریت	۰/۷۶	۰/۵۶



انجام واکنش‌های شیمیایی، ناشی از حضور رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل است. اضافه گردیدن OH به ترکیب آلی (غیر اشباع آلیفاتیک و آروماتیک) و تشکیل محلول آلی رادیکال آزاد، جذب هیدروژن، انتقال و جابجایی الکترون که با تشکیل یون‌هایی با ظرفیت الکترونی بالا و احیای رادیکال آزاد هیدروکسیل و نیز برخورد و واکنش میان رادیکال‌های آزاد منجر به تشکیل ترکیباتی پایدار می‌گردد [۸].

فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOP) و به‌خصوص معرف فنتون، پراکسید هیدروژن در حضور یون‌های آهن ۲ با موفقیت برای تیمار پساب‌های صنعتی از جمله پساب کارخانجات تولید مواد شیمیایی، پالایشگاه‌ها، صنایع لاستیک، صنایع کاغذسازی و بسیاری از صنایع دیگر بکار گرفته شده‌اند [۳].

معرف فنتون می‌تواند برای پساب‌ها، پسماندها و خاک‌های آلوده با اهداف زیر به کار گرفته شود:

- حذف آلاینده‌های ارگانیک

- کاهش سمیت (toxicity)

- بهبود تخریب پذیری

- حذف BOD

- حذف COD

- حذف رنگ و بو

نرخ واکنش‌های انجام شده در این فرآیند به حضور بازدارنده‌هایی مثل t-butanol و یون‌های Cl⁻ بستگی دارد. همان‌طور که اشاره شد رادیکال‌های هیدروکسیل یکی از فعال‌ترین گونه‌های شیمیایی شناخته شده است و از نظر فعالیت پس از فلورین در مقام دوم قرار دارد (با قدرت اکسایش ۲/۰۶) [۳].

روش‌های اکسایش پیشرفته

چندین روش مختلف جهت تولید رادیکال‌های OH وجود دارد. این روش‌ها شامل روش‌های فتوشیمیایی و غیر فتوشیمیایی می‌باشند [۵].

۱- از ناسیون در pH بالا (>۸/۵)

۲- ازن و آب اکسیژنه (O₃/H₂O₂) pH

۳- ازن و کاتالیست (O₃/catalyst)

۴- فنتون (H₂O₂/UV)

۵- O₃/UV

۶- H₂O₂/UV

۷- O₃/H₂O₂/UV

۸- فتو فنتون / سیستم‌های شبیه فنتون

۹- اکسایش فتوکاتالیستی (UV/TiO₂)

الف- روش‌های غیر فتوشیمیایی

چهار روش جهت تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بدون استفاده از انرژی نورانی موجود است. دو نوع از این روش‌ها، شامل واکنش ازن می‌باشد در حالی که در روش‌های دیگر، از یون‌های Fe²⁺ به‌عنوان کاتالیست استفاده می‌کنند. این روش‌ها به ترتیب زیر می‌باشند [۱۱].

۱- سیستم فنتون ۲- از ناسیون در مقادیر pH بالا (>۸/۵)

۳- ازن با آب اکسیژنه ۴- ازن و کاتالیست

فنتون (Fenton)

فعالیت این سیستم اولین بار در سال ۱۸۹۴ به‌وسیله کاشف آن H.J.H.fenton مشاهده شد ولی استفاده از آن تا دهه ۱۹۳۰ که مکانیزم آن شناخته شد به تاخیر افتاد [۳].

از این ترکیب تا دهه ۱۹۶۰ برای اکسیداسیون مواد سمی هیچ استفاده‌ای نشد [۶]. از فرآیند فنتون (H₂O₂/Fe²⁺) به دلیل سهولت اجراء، امکان بکارگیری آن در مقیاس‌های مختلف و ملاحظات اقتصادی و تیماری مناسب شناخته شده است. اصول بنیادین فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با به-کارگیری محلول فنتون را می‌توان به شرح زیر بیان کرد.

پارامترهای موثر در اکسایش پیشرفته فنتون

۱) غلظت آهن

در نبود آهن رادیکال‌های هیدروکسیل تشکیل نمی‌شوند در نتیجه از آلاینده‌ها حذف صورت نمی‌گیرد ولی با افزایش مقدار آن روند حذف آلاینده شتاب می‌گیرد و این روند تا نقطه‌ای پیش می‌رود که افزایش بیش‌تر از آن مقدار در روند واکنش بی‌تاثیر است. وجود یک مقدار اپتیمم آهن از خصوصیات معرف فنتون است [۳].

۲) نوع آهن

برای اغلب موارد نوع آهن Fe^{2+} یا Fe^{3+} چندان اهمیتی ندارد. در صورتی که مقدار اندکی از معرف فنتون (کم‌تر از ۱۰-۲۵ mg/l آب اکسیژنه) مورد استفاده قرار گیرد برخی از محققان Fe^{2+} را ترجیح می‌دهند [۳].

۳) غلظت H_2O_2

با اضافه کردن H_2O_2 به پساب، شاهد یک کاهش پایدار در مقدار COD هستیم. با افزایش H_2O_2 از یک میزان معین، toxicity به شدت کاهش می‌یابد. اغلب مشاهده می‌شود افزایش میزان هیدروژن پراکساید سبب افزایش درصد حذف آلاینده‌ها می‌شود ولی در هر صورت در تعیین مقدار H_2O_2 باید دقت کرد زیرا باقی‌مانده H_2O_2 سبب افزایش COD می‌شود و از سویی دیگر برای بسیاری از میکرو ارگانیسم‌ها مضر است. بنابراین مقدار هیدروژن پراکساید باید به مقداری تنظیم شود که تقریباً تمام آن مورد مصرف قرار گیرد [۳].

۴) دما

در برخی متون دمای $30^{\circ}C$ به‌عنوان دمای اپتیمم منظور شده است و تحقیقات دیگر نشان داده‌اند که افزایش دما از ۱۰ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد راندمان فرآیند را تحت تاثیر قرار نمی‌دهد. در صورتی که دما از $40^{\circ}C$ بالا رود راندمان

استفاده از H_2O_2 به دلیل شتاب گرفتن تجزیه آن کاهش می‌یابد [۳].

۵) اثر pH

pH سیستم به طور مشخص تخریب آلاینده‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. pH اپتیمم در اغلب موارد حدود ۳ بوده و در pHهای پایین‌تر (کم‌تر از ۲/۵) تشکیل $Fe(H_2O)_2^{2+}$ که با هیدروژن پراکساید به آرامی واکنش می‌دهد سبب کاهش مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) و در نتیجه باعث کاهش بازده فرآیند می‌شود. در شرایط قلیایی نیز به دلیل تبدیل Fe^{2+} به $Fe(OH)_3$ که خود سبب تجزیه H_2O_2 می‌شود، از تشکیل رادیکال‌های OH جلوگیری می‌کند و موجب کاهش بازده می‌شود [۳].

۶) اثر زمان واکنش

زمان واکنش به عوامل متعددی بستگی دارد که از این میان، کاتالیست و غلظت پساب بیش‌ترین اثر را دارند. برای پساب‌های حاوی مواد فنلیک با غلظت کم‌تر از ۲۵۰ mg/l زمان معمول واکنش ۳۰-۶۰ دقیقه است. برای پساب‌های پیچیده‌تر و غلیظ‌تر واکنش ممکن است ساعت‌ها طول بکشد که در این‌گونه موارد افزودن معرف فنتون ترجیح داده می‌شود [۳].

از آنجایی که واکنش اکسیداسیون طی مراحل متعددی صورت می‌گیرد و ترکیبات میانی مختلفی تشکیل می‌شود که ممکن است خود آلاینده سمی محسوب شوند تنظیم شرایط عملیاتی از قبیل دما، pH، غلظت هیدروژن پراکساید، غلظت یون‌های آهن و نسبت رقیق سازی پساب از اهمیت فوق‌العاده بالایی برخوردار است [۳].

ثابت سرعت برای واکنش یون‌های فرس (Fe^{2+}) با آب اکسیژنه خیلی زیاد است و Fe^{2+} در عرض چند ثانیه تا چند دقیقه در حضور مقادیر زیادی آب اکسیژنه به Fe^{3+} اکسید می‌شود. آب اکسیژنه به صورت کاتالیزوری توسط Fe^{3+}

فرآیند فنتون که جهت تصفیه فاضلاب بکار می رود شامل چهار مرحله است [۶].

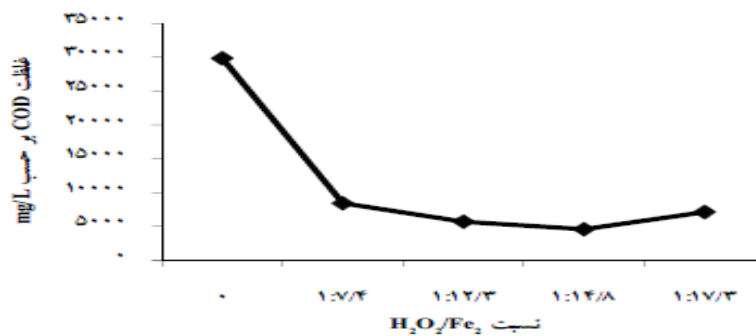
- ۱- اکسیداسیون ۲- خنثی سازی ۳- انعقاد/ خنثی ساز
- ۴- جداسازی فاز مایع از جامد (ته نشینی)

یافته‌ها و بحث

طی مطالعه‌ای که توسط آقای فرخی و همکاران در سال ۱۳۸۸ بر روی تجزیه پذیری شیرابه زباله یکی از مناطق شهر اهواز انجام شد، بعد از حصول غلظت‌های بهینه H_2O_2 و Fe^{2+} و مدت زمان مناسب و بکار بردن این مقادیر نتایج قابل ملاحظه‌ای به دست آمد. چهار مرحله انجام شده به شرح زیر می‌باشد [۶]:

مرحله اول- تعیین غلظت بهینه H_2O_2

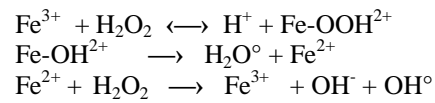
در این مرحله با ثابت نگه داشتن مقدار آهن متناسب با COD نمونه، مقادیر مختلف آب اکسیژنه به نمونه اضافه گردید که در نسبت مولاریته بیش‌ترین کارآیی حذف COD بدست آمد که بالغ بر 4560 mg/l بوده است و در نسبت‌های بالاتر و کم‌تر از این مقدار نتایج مطلوبی بدست نیامد [۶].



نمودار ۱: میزان کاهش COD در نسبت‌های مختلف

غلظت‌های H_2O_2 و تغییر مقادیر Fe^{2+} نسبت مولی این دو تغییر یافته و بالاترین راندمان حذف در نسبت $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 1:14/8$ دست آمد [۶].

تجزیه شده و طبق واکنش‌های زیر رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند.

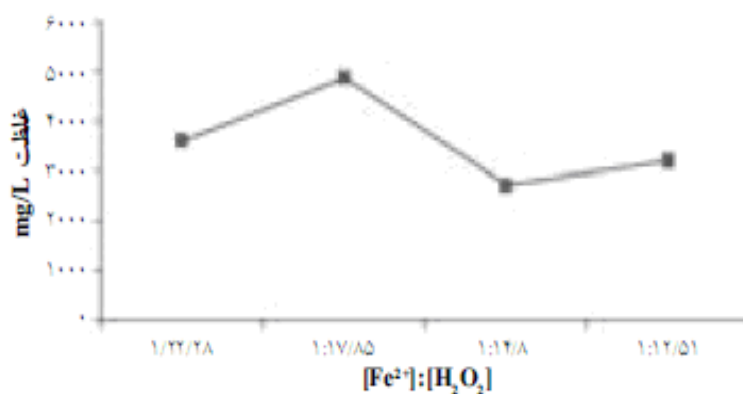


روش مرسوم اکسیداسیون ترکیبات آلی توسط ازن یا آب اکسیژنه در بسیاری از موارد، مواد آلی را کاملاً به CO_2 و H_2O تبدیل نمی‌کند. در بعضی از واکنش‌ها محصولات فرعی اکسایش باقی‌مانده در محلول ممکن است سمی و یا حتی خیلی سمی‌تر از ترکیب اولیه باشد. اتمام کامل واکنش‌های اکسایش می‌تواند با اضافه کردن واکنش با تشعشعات UV با طول موج 254 nm جهت بازدهی بیش‌تر همراه ازن باشد [۱۴].

از مزایای کاربرد فرآیند اکسیداسیون فنتون این است که فرآیند مذکور ترکیبی از اکسیداسیون و انعقاد است. از دیگر مزیت‌های این فرآیند نسبت به سایر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، کوتاه بودن زمان واکنش، غیر سمی بودن و ارزان بودن ترکیبات آن (آهن و هیدروژن پراکساید) است.

مرحله دوم - تعیین غلظت بهینه Fe^{2+}

در این مرحله برعکس روش قبل با ثابت نگهداشتن

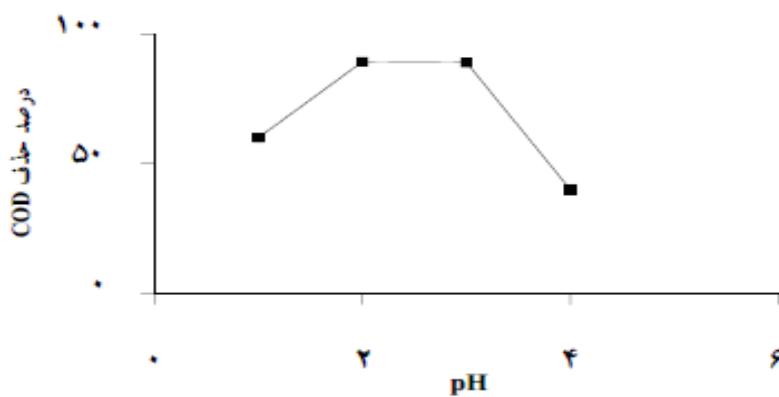


نمودار ۲: شرایط بهینه حذف COD در ۶۰ دقیقه - pH=3

pHهای مختلف، بهترین میزان حذف COD در pH=۳-۳/۵ را نشان می‌دهد [۶].

مرحله سوم- تعیین اثر pH

pH اثر کلیدی بر عملکرد فرآیند فتون و راندمان آن در حذف مواد غیر قابل تجزیه دارد. نتایج به دست آمده در

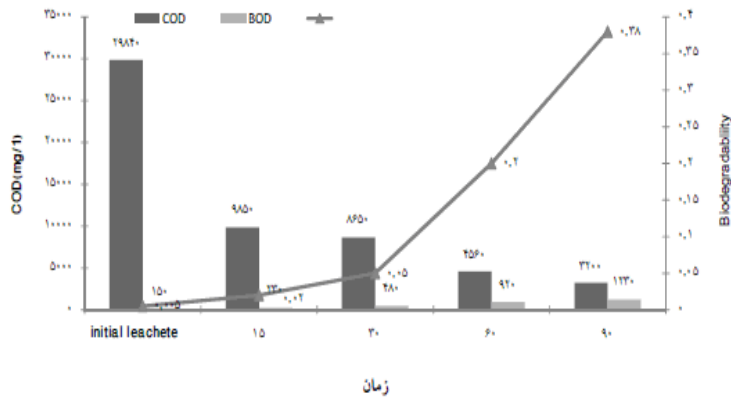


نمودار ۳: وضعیت آزمایش فتون در پی اچ‌های مختلف و در زمان ۶۰ دقیقه

حذف COD به دست آمد که در زمان ۹۰ دقیقه بیش‌ترین وضعیت تجزیه‌پذیری راندمان حذف COD حاصل شد (با گذشت زمان راندمان حذف افزایش می‌یابد) [۶].

مرحله چهار- بررسی اثر زمان واکنش و افزایش

در این مرحله که پس از به دست آمدن نسبت بهینه $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 1:14/8$ و pH بهینه که بیش‌ترین میزان



نمودار ۴: تغییرات نسبت BOD₅/COD و افزایش راندمان تصفیه شیرآبه طی زمان‌های مختلف pH=۳ و نسبت [H₂O₂]/[Fe²⁺] = ۱:۱۴/۸

زیتون) که دارای مشخصات جدول ۴ بود انجام گرفت [۸].

بنابراین با اعمال شرایط بهینه به دست آمده در طی مراحل مذکور قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی شیرابه (BOD₅/COD) از ۰/۰۰۵ به ۰/۳۸ ارتقاء یافت، که یک نتیجه قابل توجه می‌باشد [۶]. بررسی دیگری که توسط آقای علی آبادی و همکاران روی (کاربرد عملیات اسید کراکینگ همراه با فرآیند فتون در تصفیه پساب روغن

جدول ۴- مشخصه های پساب استخراج سانتری فوژی روغن از زیتون

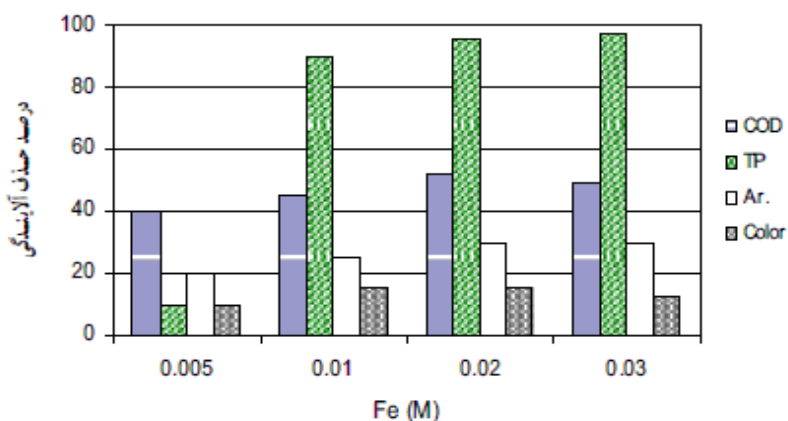
مقدار	شاخص‌های آلاینده‌گی
۵/۴	pH
۷۴۴۰۰ mg/l	COD
۲۶۶۵ NTU	کدورت
۱/۸۳ g/l	کل ترکیبات فنلیک

*رقیق سازی کدورت به نسبت ۵ : ۱ صورت گرفته است.

مولار تنظیم شد. پس از گذشت ۴ ساعت در دستگاه همزن نمونه‌های آزمایشی خارج شدند و کاهش آلاینده‌های پساب بررسی و نتایج زیر حاصل شد [۸].

تاثیر یون‌های آهن

pH نمونه‌های پساب در مقدار ۳ و غلظت هیدروژن پراکساید در سطح ۰/۵ مولار تنظیم شد سپس غلظت یون‌های آهن در مقادیر ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳

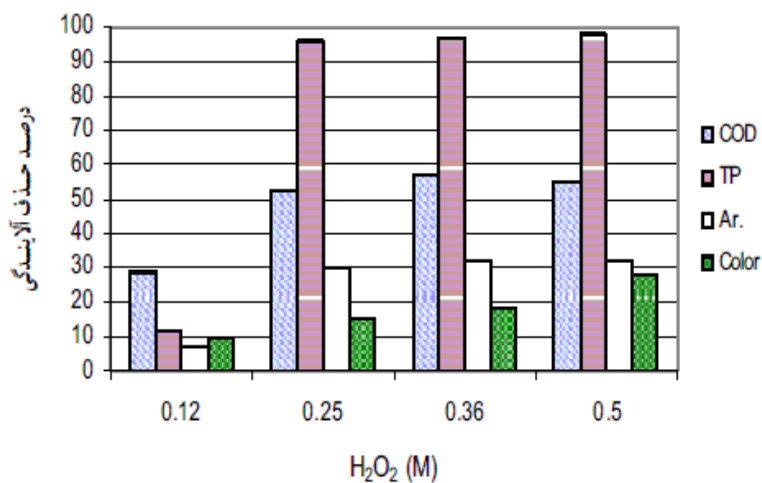


نمودار ۵: تاثیر غلظت یون های آهن در کاهش شاخص های آلاینده گی [۸].

بررسی غلظت هیدروژن پراکساید در بازدهی فرآیند

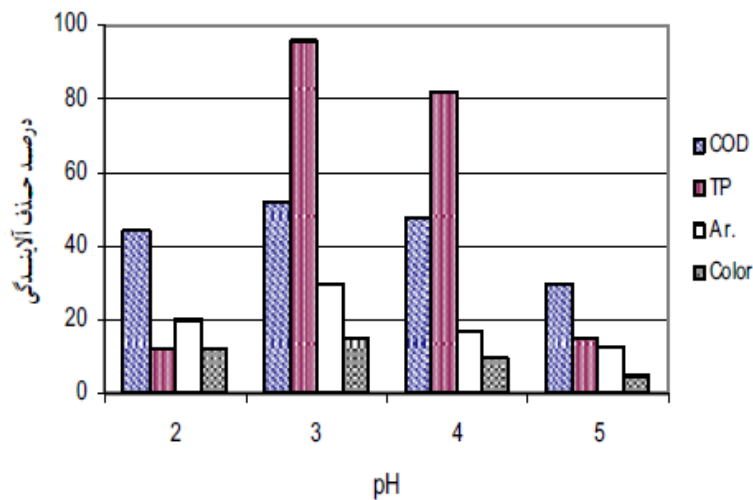
جدول زیر مشخص شده است (با افزایش غلظت هیدروژن پراکساید درصد حذف نیز افزایش یافته است) [۸].

به این منظور نمونه های مختلفی با غلظت های ۰/۱۲، ۰/۲۵، ۰/۳۶، ۰/۵ مولار H₂O₂ تهیه گردید که نتایج آنالیز در



نمودار ۶: اثر غلظت هیدروژن پراکساید در کاهش شاخص های آلاینده گی پساب [۸].

۳- شکل ۳ تاثیر pH های مختلف در راندمان حذف آلاینده ها را نشان می دهند که بیشترین راندمان حذف در pH = ۳ می باشد [۸].



نمودار ۷: تاثیر pH بر راندمان حذف شاخص‌های آلاینده‌ها [۸].

۴- در نهایت جدول ۴ اثر دو دمای مختلف را در حذف آلاینده‌ها، در فرآیند فتون را نشان می‌دهد، مشاهده می‌شود که تاثیر دما در حذف آلاینده‌های مختلف متفاوت می‌باشد [۸].

جدول ۵- تاثیر دما در کاهش شاخص آلاینده‌ها [۸]

درصد حذف آلاینده‌ها		شاخص آلاینده‌ها
۳۰ درجه سانتیگراد	۲۵ درجه سانتیگراد	
۵۱	۵۲	COD
۹۸	۹۶	کل ترکیبات فنلیک
۲۷	۳۰	آروماتیستی
۱۸	۱۵	رنگ

نتیجه‌گیری

کمبود آب در بسیاری از کشورهای خشک و نیمه خشک یک نگرانی عمده و یک نیاز روز افزون محسوب می‌شود. همه جوامع هم به صورت جامد و هم به صورت مایع، فضولاتی تولید می‌کنند. استفاده دوباره از فاضلاب تصفیه شده به جای آب شیرین جهت آبیاری کشاورزی به مراتب ارزان‌تر از شیرین‌سازی آب دریاها می‌باشد. تعداد ترکیبات آلی که از شروع قرن ساخته شده‌اند از مرز نیم میلیون گذشته است و هر سال حدود ۱۰۰۰۰ ترکیب جدید

در نهایت فرآیند فتون در pH برابر ۳ و در شرایط بهینه قادر است به ترتیب ۵۷، ۹۷، ۱۸، ۳۲ درصد از COD، کل ترکیبات فنلیک، رنگ و آروماتیستی پساب را حذف نماید. مطالعه اخیر نشان داد که ترکیب عملیات اسید کراکینگ و فرآیند فتون می‌تواند به ترتیب ۷۷/۲۱، ۹۷/۹، ۶۹/۶۶، ۷۰/۷۶ درصد از آلاینده‌های فوق را حذف کند [۸]. مهندس موسوی و همکاران نشان دادند که بالاترین میزان حذف LAS، COD، BOD در نسبت مولی LAS / H₂O₂ برابر ۴۰ رخ می‌دهد [۹].

منابع

- [۱] ابریشم چی، ا؛ افشار، ع؛ جمشید، ب؛ ۱۳۸۵، مهندسی فاضلاب، جلد اول مرکز نشر دانشگاهی، چاپ چهارم، ۷-۳.
- [۲] منزوی، م.ت؛ ۱۳۸۸، تصفیه فاضلاب، موسسه انتشارات دانشگاه تهران، جلد دوم، چاپ دوازدهم، ۱۱-۲.
- [۳] علی آبادی، م؛ میرعارفین، س.م؛ مقدم رضایی، م؛ کاربرد فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در کاهش بار آلاینده‌ی پساب‌های صنعتی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، مجله تحقیقات پیشرفته، شماره ۲، ۵۳-۴۹.
- [۴] موحدیان عطار، ح؛ رضایی، ر؛ ۱۳۸۵، بررسی کارآیی فناوری اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته (AOP) در تجزیه رنگزای پلی آزوی مستقیم با فرایند UV/H_2O_2 ، نشریه آب و فاضلاب شماره ۵۹، ۸۳-۷۵.
- [۵] رحیمی ممقانی، ا؛ فاتحی فر، ا؛ عبادی، ا؛ محمدزاده، ج.س؛ ۱۳۸۷، امکان سنجی استفاده از روش‌های اکسایش پیشرفته برای تصفیه آب و فاضلاب، مجله شیمی ایران، سال هفتم شماره ۳۸، ۷۴-۶۲.
- [۶] فرخی، م؛ کوتی، م؛ موسوی، غ.ر؛ تکدستان، ا؛ ۱۳۸۸، مطالعه بهبود قابلیت تجزیه پذیری شیرابه به روش اکسیداسیون فنتون، مجله سلامت و محیط، فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، شماره دوم، ۱۲۳-۱۴۴.
- [7] Otoran, M.A., Brillas, E., 2007, "Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EOPs) for Environmental Applications", *Portugaliae Electro chemical Acta* 25, 1-18.
- [۸] علی آبادی، م.، فاضل، ش.، وهب زاده، ف.، ۱۳۸۸، کاربرد عملیات اسید کراکینگ و فرآیند فنتون در تصفیه پساب روغن زیتون، نشریه آب و فاضلاب، شماره ۵۷، ۳۶-۳۰.
- [۹] موسوی، ع.ر؛ محوی، ا.ح؛ مصدافی نیا، ع.ر؛ ناصری، س؛ هنری، ح.ر؛ ۱۳۸۶، بررسی کارآیی فناوری اکسیداسیون پیشرفته در بهبود تصفیه پذیری فاضلاب حاوی سورفاکتان با فرآیند Fe^{+2}/H_2O_2 ، دهمین همایش ملی بهداشت محیط، همدان.
- [۱۰] فرخی، م؛ کوتی، م؛ موسوی، غ.ر؛ تکدستان، ا؛ ۱۳۸۸، مطالعه بهبود قابلیت تجزیه پذیری شیرابه به روش اکسیداسیون فنتون، مجله سلامت و محیط، فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، شماره دوم، ۱۲۳-۱۴۴.
- [11] Lawrence, k w., Yung, t.h., Howard, h.lo., 2004, *Handbook of industrial hazardous wastes treatment*, Second edition, disiribution by USA New York, Monticello.
- [12] Otoran, M. A., Brillas, E., 2007, *Electrochemical Advanced Oxidat Processes (EOPs) for Environmental Applications*, *Portugalete Electro chemical Acta* 25, 1-18.

به آن اضافه می‌شود. در طول ۲۰ تا ۳۰ سال گذشته تعداد مراکز صنعتی که فضولات خود را به شبکه فاضلاب شهری تخلیه می‌کنند افزایش چشم‌گیری یافته است. اگرچه اغلب مواد آلی حاضر در فاضلاب‌ها را می‌توان تصفیه کرد، اما تعداد موادی که با بهره‌گیری از فرآیندهای معمول حاضر، قابل تصفیه نیستند و یا کمی تصفیه می‌شوند، رو به فزونی است. پیش‌تر روش‌های مختلف فیزیکی-شیمیایی نظیر الترافیلتراسیون، اسمز معکوس، تبادل یونی و جذب روی مواد مختلف نظیر کربن فعال، زغال، تراشه‌های چوب و سیلیکاژل، به‌منظور حذف رنگ و COD از پساب به کار گرفته شده‌اند که در حوزه کاربردی بودن از موفقیت نسبی برخوردار بوده‌اند ولی از آن‌جایی که روش‌های مذکور تنها آلودگی را از فاز آبی به شبکه جامد منتقل می‌کند و فرآیند تخریبی نیستند، تکنیک‌های فرآگیر به حساب نمی‌آیند. در این راستا تحقیقات جدید به‌منظور تبدیل مولکول‌های پیچیده و مقاوم به مولکول‌های ساده‌تر منجر به معرفی روش‌های جدید تحت عنوان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) گردید.

این فرآیندها به منظور تصفیه پساب‌های صنعتی از جمله پساب‌های کارخانه‌های تولید مواد شیمیایی، پالایشگاه‌ها، صنایع لاستیک، صنایع کاغذسازی و بسیاری از صنایع دیگر با موفقیت بکار گرفته شده‌اند. هدف اصلی تصفیه فاضلاب، تولید پساب مناسب جهت تخلیه به محیط‌های پذیرنده است. به‌نحوی که استانداردهای تصفیه پساب رعایت شده و ضرر و زیان به محیط پذیرنده وارد نگردد. بنابراین تصفیه فاضلاب با فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته علاوه بر حفظ محیط زیست و ارتقاء سلامت عمومی، باعث بازگشت آب به‌طور مستقیم و غیر مستقیم به چرخه مصرف می‌گردد و با توجه به مسئله بحران آب در قرن اخیر، اهمیت موضوع هر چه بیش‌تر نمایان می‌شود.

[13] Lawrence, k.w., Yung, t.h., Howard, h. lo., 2006, Wast treatment in the process industries, Published by CRC press, Taylor & Francis Group.