Journal of Arak University of Medical Sciences

August & September 2021. Vol 24. Issue 3

Research Paper

Investigation on the Efficiency of Modified Fenton on the Treatment of Leachate Generated From Oily Sludge Composting

*Ali Koolivand[1], Parisa Rastgordani[2], Emad Mohammadtalebi[2]

1. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Arak University of Medical Sciences, Arak, Iran.
2. Student Research Committee, Arak University of Medical Sciences, Arak, Iran.

Use your device to scan and read the article online

Citation: Koolivand A, Rastgordani P, Mohammadtalebi E. [Investigation on the Efficiency of Modified Fenton on the Treatment of Leachate Generated From Oily Sludge Composting (Persian)]. Journal of Arak University of Medical Sciences (JAMS). 2021; 24(3):324-333. https://doi.org/10.32598/JAMS.24.3.2117.8

https://doi.org/10.32598/JAMS.24.3.2117.8

CC BY NC

Article Info:

Received: 28 Jul 2020

Accepted: 09 Feb 2021

Available Online: 01 Aug 2021

Key words:

Total petroleum hydrocarbons, Modified Fenton, Oil sludge composting, Leachate

ABSTRACT

Background and Aim The leachate from oil sludge compost into the environment, which is resistant to decomposition, causes several environmental problems. Therefore, it needs to be treated using efficient processes. This study aimed to investigate the efficiency of the modified Fenton process for treating these oil sludge leachates.

Methods & Materials In this experimental study, leachate samples were collected, and then modified Fenton solution was prepared by adding $Fe_2(SO_4)3$ to H_2O_2. Then the effect of time parameters (15, 30, 60, 90, and 120 minutes), modified Fenton concentration of 20, 50, 100, and 200 mg/l with pH 3, 5, 9, and three initial concentration of COD (500, 1000 and 1500 mg/l) was examined.

Ethical Considerations This study has been registered in Arak University of Medical Sciences with codes 2645 and 2765.

Results The reduction of COD and TPH in the optimal time of 60 minutes, initial COD of 500 mg/l, pH of 3, and Fenton concentration of 200 mg/l were 9.04 and 77.42%, respectively. The experiments showed that the removal efficiency of COD and TPH with increasing residence time and the concentration of modified Fenton are directly proportional and with decreasing, the initial concentration of COD and pH is inversely proportional.

Conclusion The use of modified Fenton is an efficient method for treating leachate from petroleum sludge compost.

Extended Abstract

1. Introduction

The discharge of oil sludge into the environment poses significant risks to human health and the environment [1-4]. Proper treatment can prevent the relevant contaminants [5, 6]. One of the most critical treatment processes is biodegradation, such as composting [7], which produces contaminated leachate [8-10]. Koolivand et al. results [11, 12] showed that Hydrogen Peroxide and Fenton have good efficiency in reducing Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). One of the advantages of the modified process is the ability to operate in a wide range of pH [13]. Some studies [14, 15] have been conducted to treat municipal waste leachate by Fenton. Other related studies have been done by Hosseini et al. [16], Attarian and Mokhtarani [17], Mahdad et al. [18], Hashemi et al. [19], and Mokhtarani et al. [20]. This study aimed to evaluate the

* *Corresponding Author:*
Ali Koolivand, PhD.
Address: Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Arak University of Medical Sciences, Arak, Iran.
Tel: +98 (86) 33686443
E-mail: akulivand@yahoo.com

efficiency of the modified Fenton process in leachate treatment from petroleum sludge compost.

2. Materials and Methods

The leachate used in this study was obtained from the oil sludge composting process by the Windrow method. First, Fenton solution was prepared in the laboratory, and after preparing the desired concentrations, it was added directly to the reactors containing 200 ml of compost leachate. In the Fenton solution, hydrogen peroxide to iron was set to about 10: 1 [21]. Iron was supplied by the chemical substance ferric sulfate $Fe_2(SO_4)_3$. Independent variables in this study included initial leachate concentration, modified Fenton concentration, reaction time, and pH. The pH of the samples was adjusted at each stage using solutions of sulfuric acid and sodium at 3, 5, and 9. After adding the desired concentrations (20, 50, 100, and 200 mg / l) of modified Fenton solution to the test reactors, sampling was performed at 15, 30, 60, 90, and 120 minutes and COD and TPH of each sample were measured as dependent variables of the study. The initial COD of the models used in the experiments was about 500, 1000, and 1500 mg / l. TNRCC 1005 and TNRCC 1006, provided by the Texas Department of Natural Resources, measured TPH [22].

3. Results

Table 1 shows the effect of pH, initial leachate concentration, and the modified Fenton concentration on the COD reduction efficiency. Table 2 shows the effect of pH and the modified Fenton concentration on the TPH reduction efficiency of the leachate. The results showed the lower the pH of the leachate, the higher the COD removal efficiency. Therefore, naturally, the highest COD removal efficiency is obtained at pH=3. At this pH, the highest efficiency (more than 90%) was obtained in 60 minutes with a concentration of 200 mg/l Fenton. According to the results, COD removal efficiency increased from 15 to 60 minutes, and no significant change in removal rate was observed for more than 60 minutes. Therefore, 60 minutes can be considered as the optimum reaction time of the modified Fenton. Also, it was found that the higher the concentration of modified Fenton, the higher the removal efficiency. Therefore, naturally, the highest COD reduction efficiency is related to the 200 mg/l modified Fenton concentration.

The results also showed that the higher the initial concentration of COD, the lower the removal efficiency, so the highest efficiency in COD was 500 mg/l. According to Table 2, which shows the TPH reduction efficiency of the leachate sample in 60 minutes, at modified Fenton concentrations in the range of 20-200 mg/l and pH=3, the TPH removal efficiency is about 31-77%. Be. These cultivars are in the range of 25-72 and 20-65% for pH=5 and pH=9, respectively.

4. Discussion and Conclusion

At a very low pH, the formation of $Fe(H_2O)$ 2+, which reacts very slowly with hydrogen peroxide, reduces the number of hydroxyl radicals and thus the process efficiency. The decrease in efficiency in alkaline conditions is due to the conversion of Fe_2 + to $Fe(OH)_3$ precipitate, which causes decomposition of H_2O_2 and prevents the formation of OH radicals [23]. A similar study by Tengrui et al. [23] found an optimum pH of 3 that is consistent with the results of this study. The time required to complete the Fenton reaction depends on several factors, such as the concentration of Fenton used and the nature and concentration of the contaminant [23].

In Fenton's reaction, the removal efficiency does not change much from time to time. There may even be a slight decrease, which can be due to the production of some metabolites and intermediate products due to the decomposition of the intended contaminant [23]. The results of Farrokhi et al. [14] showed in the Fenton process, the highest amount of COD removal of waste leachate is obtained in

Table 1. COD reduction efficiency of leachate samples at different leachate concentrations at an optimum reaction time of 60 minutes

Modified Fenton Concentration (mg/l)	COD=500 mg/l					
	PH=3	PH=5	PH=9	PH=3	PH=5	PH=9
20	36.77	32.25	29.38	19.00	16.59	15.00
50	56.47	51.24	47.70	29.43	26.39	24.49
100	89.63	89.30	81.09	48.01	45.75	41.66
200	91.04	90.25	83.69	49.35	46..83	43.18

Table 2. Effect of modified pH and Fenton concentration on leachate TPH reduction efficiency at an optimum reaction time of 60 min

Modified Fenton Concentration (mg/l)	TPH= 170 mg/l		
	PH=3	PH=5	PH=9
20	31.27	25.89	20.20
50	46.50	40.70	34.46
100	73.66	68.24	60.67
200	77.42	72.14	65.50

Journal of
Arak University of Medical Sciences

the pH range of 3.5-3, and the reaction time is 90 minutes, which is consistent with the results of this study. Among the important factors in the efficiency of the modified Fenton process are the concentration of Fenton used and the initial concentration of the contaminant [23].

The results of the oxidation study of Kerman city waste leachate using the Fenton process carried out by Malakoutian et al. [15] showed the maximum COD removal efficiency is obtained at a contact time of 75 minutes at pH=3 iron concentration of 1400 mg/l. Therefore, based on the results, it can be said that the use of low concentrations of modified Fenton has a slight effect on the removal of TPH, which is consistent with the results of Watts's study [24]. Overall, it can be concluded that the modified Fenton process can effectively reduce the COD of leachate from petroleum sludge compost.

Ethical Considerations

Compliance with ethical guidelines

This study has been registered in Arak University of Medical Sciences with codes 2645 and 2765.

Funding

Thihs study was supported by the Arak University of Medical Sciences.

Authors' contributions

All authors met the standard writing criteria based on the recommendations of the International Committee of Medical Journal Publishers.

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

بررسی کارایی فنتون اصلاح‌شده در تصفیه شیرابه حاصل از کمپوست لجن‌های نفتی

*علی کولیوند[۱]، پریسا راستگردانی[۲]، عماد محمدطالبی[۲]

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم‌پزشکی اراک، اراک، ایران.
۲. کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم‌پزشکی اراک، اراک، ایران.

اطلاعات مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۸ تیر ۱۳۹۹
تاریخ پذیرش: ۲۱ بهمن ۱۳۹۹
تاریخ انتشار: ۱۰ مرداد ۱۴۰۰

چکیده

زمینه و هدف ورود شیرابه حاصل از کمپوست لجن‌های نفتی به محیط که ترکیباتی مقاوم به تجزیه هستند، سبب بروز مشکلات زیست‌محیطی متعددی می‌شود. بنابراین لازم است که با استفاده از فرایندهای کارآمد تصفیه شود. هدف از انجام این مطالعه بررسی کارایی فرایند فنتون اصلاح‌شده برای تصفیه شیرابه حاصل از کمپوست لجن‌های نفتی است.

مواد و روش‌ها در این مطالعه تجربی، نمونه‌های شیرابه جمع‌آوری و سپس محلول فنتون اصلاح‌شده با اضافه کردن ترکیب $Fe_2(SO_4)_3$ به H_2O_2 تهیه شد. سپس اثر پارامترهای زمان (۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه)، غلظت فنتون اصلاح‌شده (۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، pH (۳، ۵ و ۹) و سه غلظت اولیه COD (۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر) بررسی شد.

ملاحظات اخلاقی این مطالعه با کدهای ۲۶۴۵ و ۲۷۶۵ در دانشگاه علوم‌پزشکی و خدمات بهداشتی‌درمانی اراک به ثبت رسیده است.

یافته‌ها میزان کاهش COD و TPH در حالت زمان اپتیمم ۶۰ دقیقه، COD اولیه ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر ۳ و غلظت فنتون ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌ترتیب برابر با ۹۱/۰۴ و ۷۷/۴۲ درصد بود. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد که با راندمان حذف COD و TPH با افزایش زمان ماند و غلظت فنتون اصلاح‌شده نسبت مستقیم و با کاهش غلظت اولیه COD و pH نسبت معکوس دارد.

نتیجه‌گیری استفاده از فنتون اصلاح‌شده روشی کارآمد برای تصفیه شیرابه حاصل از کمپوست لجن‌های نفتی است.

کلیدواژه‌ها:
کل هیدروکربن‌های نفتی، فنتون اصلاح‌شده، کمپوست لجن‌های نفتی، شیرابه

مقدمه

توسعه فعالیت‌های نفتی در کشورهای نفت‌خیز سبب بروز مشکلات زیست‌محیطی متعددی برای آن کشورها شده که یکی از مهم‌ترین آن‌ها آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی است. از جمله مهم‌ترین این ترکیبات، لجن‌های نفتی موجود در کف مخازن ذخیره نفت خام است که یک ترکیب چسبنده و نسبتاً جامد است [۱، ۲]. تخلیه این نوع لجن‌های نفتی به زمین خطرات بزرگی را برای محیط زیست و سلامت انسان‌ها به وجود می‌آورد، زیرا باعث ورود هیدروکربن‌های فرار به هوا و نشت آلاینده‌ها به آب‌های زیرزمینی و خاک می‌شود [۳، ۴]. با مدیریت صحیح و یک روش تصفیه مناسب می‌توان از گسترش سطحی و عمقی آلودگی‌های مربوط جلوگیری کرد [۵، ۶].

یکی از مهم‌ترین فرایندها برای تصفیه ترکیبات نفتی، تجزیه بیولوژیکی است. میکروارگانیسم‌هایی مانند باکتری‌ها و قارچ‌ها ترکیبات هیدروکربنی را به ترکیبات آلی و دیگر محصولات نهایی معدنی مانند دی‌اکسیدکربن و آب تبدیل می‌کنند. این میکروارگانیسم‌های تجزیه‌کننده ترکیبات نفتی قادر هستند از این ترکیبات به عنوان منبع کربن و انرژی استفاده و آلاینده را به داخل سلول منتقل و در جریان متابولیسم خود از آن استفاده کنند [۷]. فرایند کمپوست از جمله روش‌های پالایش زیستی ترکیبات نفتی است که برای تصفیه این نوع لجن می‌توان از آن استفاده کرد، که البته می‌تواند تولید شیرابه‌ای آلوده را به همراه داشته باشد [۸-۱۰].

اکسیداسیون شیمیایی یکی از روش‌های مؤثر تصفیه این نوع شیرابه است که مستلزم استفاده از یک عامل اکسیدکننده همچون پراکسیدهیدروژن و فنتون است. رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی ناشی از واکنش‌های پراکسیدهیدروژن و فنتون قادر به

* نویسنده مسئول:
علی کولیوند
نشانی: اراک، دانشگاه علوم‌پزشکی اراک، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط.
تلفن: ۳۳۶۸۶۴۴۳ (۸۶) ۹۸+
پست الکترونیکی: akulivand@yahoo.com

تجزیه و تخریب آلاینده‌های آلی از جمله هیدرکربن‌های نفتی است. یافته‌های مطالعات نبی‌زاده و همکاران نشان دادند که فرایند پراکسید هیدروژن و فنتون کارایی خوبی در کاهش کل هیدرکربن‌های نفتی[1] (TPH) از لجن‌های نفتی دارد [۱۱، ۱۲]. سرعت معمول واکنش بین رادیکال‌های هیدروکسیل و مواد آلی در حدود ۱۰۱۰-۱۰۹ (M-1S-1) گزارش شده است. دو نوع کلی از فرایند فنتون وجود دارد که اولی همان فنتون استاندارد است که در آن از آهن فرو (Fe^{2+}) به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود. دومی که با نام‌های «شبه‌فنتون» و «فنتون‌اصلاح‌شده» از آن یاد می‌شود، حاوی آهن فریک (Fe^{3+}) است. یکی از مزایای کاربرد فرایند اصلاح‌شده توانایی عمل در دامنه وسیعی از pH است [۱۳].

با وجود اینکه در کشور مطالعات متنوعی [۱۴، ۱۵] درباره تصفیه شیرابه پسماندهای شهری با استفاده از فرایند فنتون انجام شده است اما هیچ‌کدام درباره شیرابه حاصل از کمپوست لجن‌های نفتی نبوده است. چندین مطالعه نیز وجود دارند که با استفاده از فرایندهای گوناگون فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی اقدام به تصفیه شیرابه کمپوست ناشی از پسماندهای شهری کرده‌اند. از مهم‌ترین فرایندهای استفاده‌شده در این تحقیقات می‌توان به راکتورهای هوازی با جریان اختلاط کامل و پیستونی در مطالعه حسینی و همکاران [۱۶]، راکتور ناپیوسته متوالی[2] در مطالعه عطاریان و مختارانی [۱۷]، فرایند اکسیداسیون پیشرفته H_2O_2/UV در مطالعه مهداد و همکاران [۱۸]، فرایند الکتروکواگولاسیون در مطالعه هاشمی و همکاران [۱۹] و فرایند فتوکاتالیستی UV/TiO_2 در مطالعه مختارانی و همکاران [۲۰] اشاره کرد. بنابراین با توجه به نفت‌خیز بودن ایران و اهمیت این موضوع در کشور، مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی فرایند فنتون اصلاح‌شده در تصفیه شیرابه حاصل از کمپوست لجن‌های نفتی انجام شد.

مواد و روش‌ها

شرایط راکتورها و واکنش‌های اکسیداسیون

مطالعه تجربی حاضر در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم‌پزشکی اراک انجام شد. شیرابه استفاده‌شده در این تحقیق از فرایند کمپوست لجن‌های نفتی به روش ویندرو به دست آمد. در این فرایند کمپوست، پسماند شهری و نمونه لجن نفتی پس از خرد و الک شدن با نسبت‌های اختلاط متفاوتی با هم مخلوط شدند. پس از اختلاط، نسبت C/N/P (توسط NH_4Cl و KH_2PO_4) مخلوط به‌دست‌آمده به ترتیب در حدود ۱۰۰/۵/۱ تنظیم شد و در شرایط ویندرو قرار گرفت تا در معرض فعالیت میکروبی باشد. میزان رطوبت توده مواد واکنش‌داده‌شده نیز در حدود ۶۰ درصد تنظیم شد و در طول زمان واکنش نیز رطوبت به طور مداوم اندازه‌گیری شد و در صورت کاهش با اضافه کردن آب، میزان رطوبت تنظیم شد. برای تأمین اکسیژن و شرایط هوازی توده، عملیات اختلاط و هم زدن توده به صورت دستی با تواتر زمانی دو بار در هفته انجام گرفت. پس از سپری شدن مدت‌زمان برابر با ۱۲ هفته، شیرابه تولیدی در توده‌های گوناگون کمپوست جمع‌آوری و با هم مخلوط شدند. COD، pH و TPH شیرابه به‌دست‌آمده به ترتیب برابر با ۶/۳، ۱۵۰۱ میلی‌گرم بر لیتر و ۱۷۰ میلی‌گرم بر لیتر بود.

شیرابه کمپوست لجن‌های نفتی پس از جمع‌آوری در ظروف پلاستیکی و در دمای یخچال نگهداری شد. در ابتدا محلول فنتون در محیط آزمایشگاه تهیه و پس از آماده کردن غلظت‌های موردنظر، به صورت مستقیم به راکتورهای حاوی ۲۰۰ میلی‌لیتر شیرابه کمپوست اضافه شد. برای آماده‌سازی محلول فنتون نسبت پراکسیدهیدروژن به آهن در حدود ۱۰ به ۱ تنظیم شد. چنین گزارش شده است که بالاترین کارایی حذف هیدروکربن‌های نفتی در این نسبت رخ می‌دهد [۲۱]. آهن از طریق ماده شیمیایی سولفات فریک $Fe_2(SO_4)_3$ تأمین شد. به دلیل ایجاد کف و دمای بالا در هنگام کار، اضافه کردن سولفات فریک به پراکسید هیدروژن در شرایط حمام آب سرد انجام شد. محلول شبه‌فنتون ساخته‌شده در ظرف شیشه‌ای تیره در دمای یخچال نگهداری شد. متغیرهای مستقل این مطالعه شامل غلظت اولیه شیرابه، غلظت فنتون اصلاح‌شده، زمان واکنش و pH بود. pH نمونه‌ها در هر مرحله با استفاده از محلول‌های اسیدسولفوریک و سود برابر با ۳، ۵ و ۹ تنظیم شد. پس از اضافه کردن غلظت‌های مورد نظر (۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) از محلول فنتون اصلاح‌شده به راکتورهای آزمایش، در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه نمونه‌برداری شد و میزان COD و TPH هر نمونه به عنوان متغیرهای وابسته تحقیق اندازه‌گیری شدند. میزان COD اولیه نمونه‌های استفاده‌شده در آزمایش‌ها در حدود ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. راکتورها در طول مدت زمان آزمایش روی شیکر قرار داشتند تا هم شرایط اختلاط نمونه‌ها تأمین شود و هم مواد معلق شیرابه ته‌نشین نشوند. همه آزمایش‌ها در دمای محیط و با دو بار تکرار انجام شد.

سنجش TPH

برای اندازه‌گیری TPH از روش TNRCC ۱۰۰۵ و TNRCC ۱۰۰۶ که اداره منابع طبیعی ایالت تگزاس آمریکا ارائه کرده است، استفاده شد. در این روش از دستگاه گازکروماتوگراف (GC) به همراه آشکارساز FID استفاده شد. در ابتدا با استفاده از n-پنتان استخراج هیدروکربن‌های نفتی صورت گرفته و به دنبال آن آشکارسازی با استفاده از GC-FID صورت پذیرفت. برای استخراج TPH از نمونه‌های جمع‌آوری شده، ابتدا ویال مخصوص از داخل فریزر خارج و اجازه داده شد تا به دمای اتاق برسد، ۵ میلی‌لیتر پنتان به نمونه اضافه و کاملاً مخلوط شد. پس از آن به مدت حداقل یک شبانه‌روز اجازه داده شد تا ذرات آن به‌خوبی

1. Total Petroleum Hydrocarbon
2. Styrene-butadiene rubber

تهنشین شوند و درنهایت میزان TPH آن به صورت مجموع گستره کربن‌ها (C_6-C_{35}) سنجش و گزارش شد.

روش‌های آماری

برای تجزیه و تحلیل داده‌های به‌دست‌آمده و تهیه نمودار و گراف‌های مورد نیاز در این تحقیق از نرم‌افزار EXCELL استفاده شد.

یافته‌ها

در تصویرهای شماره ۱، ۲ و ۳ اثر زمان واکنش (۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه) و غلظت فنتون اصلاح‌شده (۲۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در pHهای متفاوت شیرابه (۳، ۵ و ۹) نشان داده شده است:

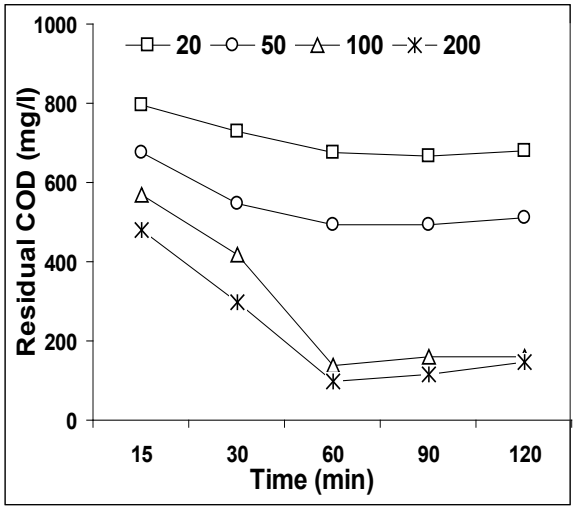
در جدول شماره ۱ اثر pH، غلظت اولیه شیرابه و همچنین غلظت فنتون اصلاح‌شده در راندمان کاهش COD و در جدول شماره ۲ اثر pH و غلظت فنتون اصلاح‌شده در راندمان کاهش TPH از شیرابه نشان داده شده است.

بحث

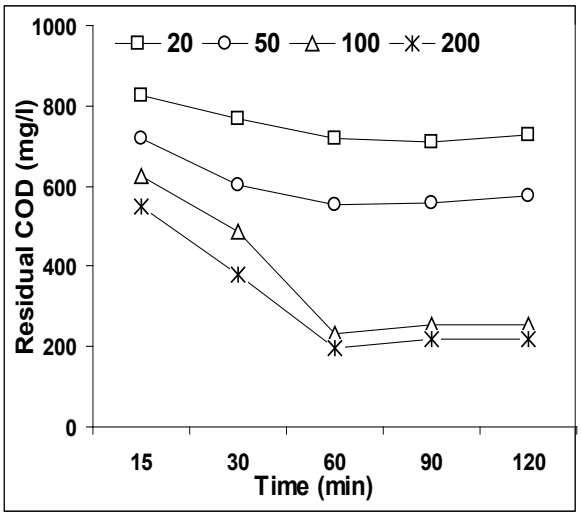
راندمان حذف COD

pH محیط واکنش بر راندمان فرایند فنتون بسیار اثرگذار است، همان طور که در تصویرهای شماره ۱، ۲ و ۳ و جدول شماره ۱ نشان داده شده است، هرچه pH شیرابه کمتر باشد، راندمان حذف COD بیشتر است. بنابراین طبیعتاً بیشترین راندمان حذف COD در pH=۳ حاصل می‌شود، به طوری که در این pH، بیشترین راندمان (بیش از ۹۰ درصد) در زمان ۶۰ دقیقه با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست می‌آید. در pHهای بسیار کم، تشکیل $Fe(H_2O)^{2+}$ که با پراکسیدهیدروژن بسیار آرام واکنش می‌دهد، سبب کاهش مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل و درنتیجه کاهش بازده فرایند می‌شود. همچنین واکنش یون‌های Fe^{3+} با پراکسیدهیدروژن نیز متوقف می‌شود. در pHهای کمتر از ۴ نیز تخریب آلاینده‌ها به دلیل کاهش یون‌های آزاد آهن در محلول کاهش می‌یابد و این می‌تواند به دلیل تشکیل کمپلکس بین یون‌های Fe^{2+} و بافر یا به دلیل رسوب اکسی‌هیدروکسی‌فریک در محیط واکنش باشد. کاهش راندمان در شرایط قلیایی به دلیل تبدیل Fe^{2+} به رسوب $Fe(OH)_3$ است که خود سبب تجزیه H_2O_2 می‌شود و از تشکیل رادیکال‌های OH جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، تحقیقات نشان می‌دهد پتانسیل اکسایشی رادیکال‌های OH نیز با افزایش pH کاهش می‌یابد [۲۲]. در مطالعه مشابه که تنگرویی و همکاران [۲۳] انجام دادند، میزان pH بهینه برابر ۳ به دست آمد که با نتایج حاصل از این تحقیق هم‌خوانی دارد. یکی از خصوصیات مثبت فنتون اصلاح‌شده این است که در مقایسه با فنتون معمولی در دامنه وسیع‌تری از pH عمل می‌کند. بنابراین با وجود اینکه بهترین راندمان در pH=۳ اتفاق می‌افتد ولی تفاوت بسیار زیادی با pHهای ۵ و ۹ ندارد.

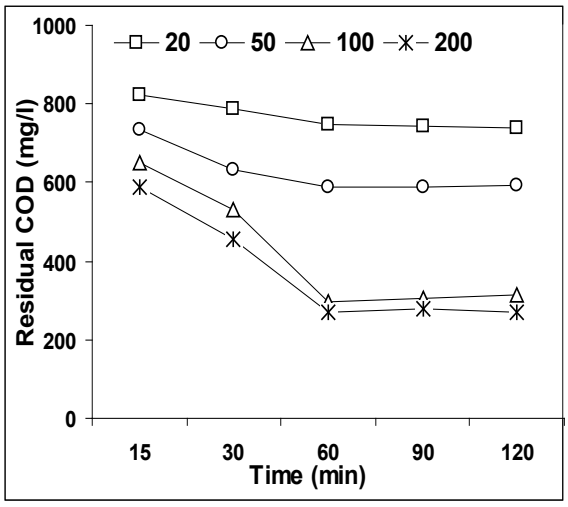
یکی دیگر از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر راندمان فرایندهای شیمیایی، زمان واکنش فرایند است. زمان مورد نیاز برای تکمیل واکنش فنتون به عوامل متعددی همچون غلظت فنتون استفاده‌شده و ماهیت و غلظت آلاینده بستگی دارد. برای ترکیبات پیچیده یا غلیظ‌تر، واکنش ممکن است ساعت‌ها طول بکشد که در این موارد افزودن مرحله‌ای معرف فنتون ترجیح داده می‌شود [۲۲]. با توجه به نتایج مندرج در تصاویر و جداول، از زمان ۱۵ تا ۶۰ دقیقه راندمان حذف COD افزایش یافته و در زمان‌های



تصویر ۱. اثر زمان واکنش (۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه) و غلظت فنتون اصلاح‌شده (۲۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در کاهش COD در نمونه شیرابه در pH برابر با ۳



تصویر ۲. اثر زمان واکنش (۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه) و غلظت فنتون اصلاح‌شده (۲۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در کاهش COD در نمونه شیرابه در pH برابر با ۵



تصویر ۳. اثر زمان واکنش (۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه) و غلظت فنتون اصلاح‌شده (۲۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در کاهش COD در نمونه شیرابه در pH برابر با ۹

بیش از ۶۰ دقیقه تغییر محسوسی در میزان حذف مشاهده نشد. بنابراین با عنایت به اینکه بهترین نتیجه در ۶۰ دقیقه به دست آمده است، می‌توان ۶۰ دقیقه را به عنوان زمان اپتیمم واکنش فنتون اصلاح‌شده در نظر گرفت. با عنایت به اینکه در واکنش فنتون، غلظت‌های بالایی از رادیکال آزاد هیدروکسیل در دقایق اولیه واکنش تولید می‌شود، از یک زمانی به بعد راندمان حذف تغییر چندانی ندارد و حتی ممکن است که اندکی نیز کاهش وجود داشته باشد که می‌تواند به علت تولید بعضی متابولیت‌ها و محصولات واسطه ناشی از تجزیه آلاینده مورد نظر باشد [۲۲]. در زمان بهینه و در pH=۳ در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فنتون اصلاح‌شده بیشترین راندمان حذف (بیش از ۹۰ درصد) به دست آمد. نتایج مطالعه فرخی و همکاران [۱۴] نشان داد که در فرایند فنتون بیشترین میزان حذف COD شیرابه پسماند در محدوده pH برابر با ۳-۳/۵ و زمان واکنشی در حد ۹۰ دقیقه به دست می‌آید که با نتایج مطالعه حاضر هم‌خوانی دارد.

از جمله فاکتورهای مهم در راندمان فرایند فنتون اصلاح‌شده، غلظت فنتون استفاده‌شده و همچنین غلظت اولیه آلاینده است. در این خصوص، غلظت پراکسیدهیدروژن نقش بسیار مهمی در فرآیند اکسیداسیون با معرف فنتون دارد. اغلب مشاهده می‌شود که افزایش میزان پراکسیدهیدروژن باعث افزایش درصد حذف آلاینده‌ها می‌شود، ولی در هر صورت در تعیین مقدار پراکسیدهیدروژن بایستی دقت کافی شود، زیرا حضور بیش از حد پراکسیدهیدروژن نیز خود نقش بازدارندگی برای تشکیل

جدول ۱. راندمان کاهش COD از نمونه شیرابه در غلظت‌های متفاوت شیرابه در زمان واکنش اپتیمم ۶۰ دقیقه

غلظت فنتون اصلاح‌شده (mg/l)	COD= 500 mg/l			COD= 1500 mg/l		
	PH=3	PH=5	PH=9	PH=3	PH=5	PH=9
۲۰	۳۶/۷۷	۳۲/۲۵	۲۹/۳۸	۱۹/۰۰	۱۶/۵۹	۱۵/۰۰
۵۰	۵۶/۴۷	۵۱/۲۴	۴۷/۷۰	۲۹/۴۳	۲۶/۳۹	۲۴/۴۹
۱۰۰	۸۹/۶۳	۸۹/۳۰	۸۱/۰۹	۴۸/۰۱	۴۵/۷۵	۴۱/۶۶
۲۰۰	۹۱/۰۴	۹۰/۲۵	۸۳/۶۹	۴۹/۳۵	۴۶/۸۳	۴۳/۱۸

جدول ۲. اثر pH و غلظت فنتون اصلاح‌شده در راندمان کاهش TPHشیرابه در زمان واکنش اپتیمم ۶۰ دقیقه

غلظت فنتون اصلاح‌شده (mg/l)	TPH= 170 mg/l		
	PH= 3	PH= 5	PH= 9
۲۰	۳۱/۲۷	۲۵/۸۹	۲۰/۲۰
۵۰	۴۶/۵۰	۴۰/۷۰	۳۴/۴۶
۱۰۰	۷۳/۶۶	۶۸/۲۴	۶۰/۶۷
۲۰۰	۷۷/۴۲	۷۲/۱۴	۶۵/۵۰

رادیکال‌های هیدروکسیل دارد. از این رو مقدار پراکسیدهیدروژن باید به میزانی تنظیم شود که تقریباً تمام آن مصرف شود. همچنین غلظت آهن نیز لازم است مناسب باشد. در نبود آهن، رادیکال‌های هیدروکسیل به‌خوبی تشکیل نمی‌شوند. از طرفی افزایش بسیار زیاد یون‌های آهن به مخلوط واکنش سبب افزایش یون‌های آهن اضافی در محلول و کاهش احتمالی راندمان می‌شود؛ بنابراین وجود یک مقدار اپتیمم آهن، از خصوصیات معرف فنتون است [۲۲]. با توجه به نتایج آورده شده در جداول و تصاویر، مشخص است که هرچه غلظت فنتون اصلاح‌شده بیشتر باشد، راندمان حذف هم بیشتر است. بنابراین به طور طبیعی بیشترین راندمان کاهش COD مربوط به غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فنتون اصلاح‌شده است. نتایج همچنین نشان دادند هرچه غلظت اولیهCOD بیشتر باشد، راندمان حذف کمتر است؛ به طوری که بیشترین راندمان در COD برابر با ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. نتایج مطالعه ملکوتیان و همکاران [۱۵] بر اکسیداسیون شیرابه پسماند کرمان با استفاده از فرایند فنتون نشان داد که حداکثر راندمان حذف COD در زمان تماس ۷۵ دقیقه در pH=۳ و غلظت آهن ۱۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر است.

راندمان حذف TPH

با توجه به جدول شماره ۲ که راندمان کاهش TPH از نمونه شیرابه در زمان ۶۰ دقیقه را نشان می‌دهد، در غلظت‌های فنتون اصلاح‌شده در محدوده ۲۰۰-۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH=۳، راندمان حذف TPH در حدود ۳۱ تا ۷۷ درصد است. این ارقام برای pH=۵ و pH=۹ به ترتیب در محدوده ۲۵ تا ۷۲ و ۲۰تا ۶۵ درصد قرار دارد. بنابراین بر اساس نتایج به‌دست‌آمده می‌توان گفت که استفاده از غلظت‌های کم فنتون اصلاح‌شده تأثیر اندکی بر میزان حذف TPH دارد که با نتایج مطالعه واتز [۲۴] سازگاری دارد. بر اساس گزارش واتز برای تجزیه و حذف آلاینده‌های نفتی غلظت‌های بالایی از پراکسیدهیدروژن لازم است و با افزایش میزان کاربرد پراکسیدهیدروژن و فنتون، راندمان و میزان حذف TPH نیز افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

فرایند فنتون اصلاح‌شده به شکل مؤثری می‌تواند COD شیرابه حاصل از کمپوست لجن‌های نفتی را کاهش دهد. در این خصوص لازم است تا عوامل مؤثر بر فرایند همچون غلظت اولیه فنتون،pH و زمان واکنش به‌درستی تنظیم شوند. کارایی این فرایند برای کاهش TPH کمتر از COD است و لازم است مقادیر بیشتری از فنتون اصلاح‌شده استفاده شود.

ملاحظات اخلاقی

پیروی از اصول اخلاق پژوهش

این مطالعه با کدهای ۲۶۴۵ و ۲۷۶۵ در دانشگاه علوم‌پزشکی و خدمات بهداشتی‌درمانی اراک به ثبت رسیده است.

حامی مالی

این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه علوم‌پزشکی اراک اجرا شد.

مشارکت نویسندگان

همه نویسندگان معیارهای استاندارد نوشتن کمیته بین المللی ناشران مجلات پزشکی را رعایت کرده‌اند.

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان این مقاله تعارض منافع ندارد.

References

[1] Koolivand A, Naddafi K, Nabizadeh R, Saeedi R. Optimization of combined in-vessel composting process and chemical oxidation for remediation of bottom sludge of crude oil storage tanks. Environ Technol. 2018; 39(20):2597-603. [DOI:10.1080/09593330.2017.1362037] [PMID]

[2] Varjani SJ. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. Bioresour Technol. 2017; 223:277-86. [DOI:10.1016/j.biortech.2016.10.037] [PMID]

[3] Thion C, Cébron A, Beguiristain T, Leyval C. PAH biotransformation and sorption by Fusarium solani and Arthrobacter oxydans isolated from a polluted soil in axenic cultures and mixed co-cultures. Int Biodeterior Biodegradation. 2012; 68:28-35. [DOI:10.1016/j.ibiod.2011.10.012]

[4] Zhang C, Qi J, Cao Y. Synergistic effect of yeast-bacterial co-culture on bioremediation of oil-contaminated soil. Bioremediat J. 2014; 18(2):136-46. [DOI:10.1080/10889868.2013.847402]

[5] Muangchinda C, Rungsihiranrut A, Prombutara P, Soonglerdsongpha S, Pinyakong O. 16S metagenomic analysis reveals adaptability of a mixed-PAH-degrading consortium isolated from crude oil-contaminated seawater to changing environmental conditions. J Hazard Mater. 2018; 357:119-27. [DOI:10.1016/j.jhazmat.2018.05.062] [PMID]

[6] Zhang Y, Zhao Q, Jiang J, Wang K, Wei L, Ding J, et al. Acceleration of organic removal and electricity generation from dewatered oily sludge in a bioelectrochemical system by rhamnolipid addition. Bioresour Technol. 2017; 243:820-27. [DOI:10.1016/j.biortech.2017.07.038] [PMID]

[7] Poorsoleiman MS, Hosseini SA, Etminan A, Abtahi H, Koolivand A. [The efficiency of acinetobacter radioresistens strain ka2 isolated from oily sludge for degrading of crude oil (Persian)]. J Arak Univ MedSci. 2019; 22(5):78-89. [DOI:10.32598/JAMS.22.5.78]

[8] Koolivand A, Godini K, Saeedi R, Abtahi H, Ghamari F. Oily sludge biodegradation using a new two-phase composting method: Kinetics studies and effect of aeration rate and mode. Process Biochem. 2019; 79:127-34. [DOI:10.1016/j.procbio.2018.12.003]

[9] Poorsoleiman MS, Hosseini SA, Etminan A, Abtahi H, Koolivand A. Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons by using a two-step inoculation composting process scaled-up from a mineral-based medium: Effect of biostimulation of an indigenous bacterial strain. Waste and Biomass Valorization. 2021; 12(4):2089-96. [DOI:10.1007/s12649-020-01140-z]

[10] Mnif I, Mnif S, Sahnoun R, Maktouf S, Ayedi Y, Ellouze-Chaabouni S, et al. Biodegradation of diesel oil by a novel microbial consortium: Comparison between co-inoculation with biosurfactant-producing strain and exogenously added biosurfactants. Environ Sci Pollut Res Int. 2015; 22(19):14852-61. [DOI:10.1007/s11356-015-4488-5] [PMID]

[11] Koolivand A, Naddafi K, Nabizadeh R, Jafari AJ, Nasseri S, Yunesian M, et al. Application of hydrogen peroxide and fenton as pre-and post-treatment steps for composting of bottom sludge from crude oil storage tanks. Pet Scie Technol. 2014; 32(13):1562-8. [DOI:10.1080/10916466.2012.697961]

[12] Koolivand A, Naddafi K, Nabizadeh R, Nasseri S, Jafari AJ, Yunesian M, et al. Degradation of petroleum hydrocarbons from bottom sludge of crude oil storage tanks using in-vessel composting followed by oxidation with hydrogen peroxide and Fenton. J Mater Cycles Waste Manag. 2013; 15(3):321-7. [DOI:10.1007/s10163-013-0121-1]

[13] Nam K, Rodriguez W, Kukor JJ. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. Chemosphere. 2001; 45(1):11-20. [DOI:10.1016/S0045-6535(01)00051-0]

[14] Farrokhi M, Kouti M, Mousavi G R, Takdastan A. [The study on biodegradability enhancement of landfill leachate by fenton oxidation (Persian)]. Iran J Health Environ. 2009; 2(2):114-23. https://www.sid.ir/en/journal/ViewPaper.aspx?id=160390

[15] Malakootian M, Ahmadian M, Loloei M. [Influence of fenton process on treatability of Kerman city solid waste leachate (Persian)]. Iran J Health Environ. 2010; 3(2):123-34. http://ijhe.tums.ac.ir/article-1-118-en.html

[16] Hassani A, Mokhtarani N, Bayatfard A. [Post treatment of composting leachate using combination of aerobic completely mixed and plugs flow reactors (Persian)]. J EnvironSci Technol. 2012; 14(1):4-9. https://jest.srbiau.ac.ir/?_action=articleInfo&article=2209&lang=en

[17] Attarian P, Mokhtarani N. [Post-treatment of composting leachate by Sequencing Batch Reactor (SBR) (Persian)]. Modares Civil Eng J. 2018; 18(1):171-82. https://mcej.modares.ac.ir/article-16-15839-en.html

[18] Mahdad F, Younesi H, Bahramifar N, Hadavifar M. [Optimization of compost leachate treatment using advanced oxidation process h_2o_2/uv (Persian)]. Modares Civil Eng J. 2017; 17(2):247-56. https://mcej.modares.ac.ir/article-16-305-en.html

[19] Hashemi H, Alipor Samani E, Amin M M, Bina B. [Urvey on electrocoagulation process efficiency on Isfahan composting plant leachate treatment (Persian)]. J Health System Res. 2013; 9(9):969-78. http://hsr.mui.ac.ir/article-1-669-en.html

[20] Mokhtarani N, Khodabakhshi S, Ayati B. [UV-TiO2 Photocatalytic degradation of compost leachate (Persian)]. Modares Civil Eng J. 2014; 14(20):137-46. https://mcej.modares.ac.ir/article-16-951-en.html

[21] Goi A, Trapido M. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: The Fenton reagent versus ozonation. Environ Technol. 2004; 25(2):155-64. [DOI:10.1080/09593330409355448] [PMID]

[22] Wu C, Chen W, Gu Z, Li Q. A review of the characteristics of Fenton and ozonation systems in landfill leachate treatment. Sci Total Environ. 2021; 762:143131. [DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.143131] [PMID]

[23] Tengrui L, Al-Harbawi A, Jun Z, Bo LM. The effect and its influence factors of the Fenton process on the old landfill leachate. J Appl Sci. 2007; 7(5):724-7. [DOI:10.3923/jas.2007.724.727]

[24] Watts RJ. Hydrogen peroxide for physicochemically degrading petroleum-contaminated soils. Remediat J. 1992; 2(4):413-25. [DOI:10.1002/rem.3440020407]

This Page Intentionally Left Blank