

## معالجة مياه صرف معامل إعادة تدوير الورق بوساطة أكسدة فنتون وبالتجريع المتقطع للمؤكسد

الدكتورة سلوى حجار\*  
الدكتور عبد الحكيم بنود\*  
الدكتور نوزت النبغلي\*\*  
أميرة محمد الأحمد\*\*\*

(تاريخ الإيداع 8 / 9 / 2014. قُبِلَ للنشر في 19 / 1 / 2015)

### □ ملخص □

تعد مياه صرف معامل تدوير الورق من المياه الملوثة للبيئة والمستعصية على المعالجة البيولوجية بسبب قيمة COD المرتفعة لها وقيمة BOD<sub>5</sub> المنخفضة. وقد تم في هذه الورقة دراسة معالجة هذه المياه بوساطة أكسدة فنتون  $Fe^{2+} / H_2O_2$  حيث درست العوامل الرئيسية المؤثرة على هذه الأكسدة مثل جرعة  $H_2O_2$  وجرعة  $Fe^{2+}$  واستراتيجية تجريع  $H_2O_2$  وذلك في قيمة لـ pH تقارب 3. وقد أثبتت طريقة فنتون فعاليتها في الحصول على كفاءة إزالة لـ COD وصلت إلى 78.5% عند جرعة إجمالية للبيروكسيد مقدارها 2.2g/l وباستراتيجية للتجريع منقطعة إلى أربع دفعات بفواصل زمنية 15min. كما ثبت تجريبياً أن التجريع المتقطع إلى أربع دفعات أفضل من التجريع ذي الدفعة الواحدة في نقطتين الأولى هي كفاءة إزالة COD والثانية هي نسبة  $BOD_5/COD$  إذ وصلنا في التجريع المتقطع إلى نسبة تقارب 0.32 مما يجعل المياه الخارجة من عملية الأكسدة بالتجريع المتقطع مؤهلة للمعالجة البيولوجية.

**الكلمات المفتاحية:** معامل تدوير الورق، أكسدة فنتون، الأكسدة المتقدمة، بيروكسيد الهيدروجين، التجريع المتقطع.

\*أستاذ - قسم البيئة - كلية الهندسة المدنية - جامعة حلب - سورية.  
\*أستاذ - قسم البيئة - كلية الهندسة المدنية - جامعة حلب - سورية.  
\*\*أستاذ مساعد - قسم العلوم الأساسية - كلية الهندسة المدنية - جامعة حلب - سورية.  
\*\*\*طالبة دراسات عليا (دكتوراه) - كلية الهندسة المدنية - جامعة حلب - سورية.

## Treatment of Paper Mill Wastewater Using Fenton Oxidation by Intermittent Dosing of Oxidant

Dr. Salwa Hajjar\*  
Dr. Abdulhakim Bannoud\*  
Dr. Nawzat Nabghali\*\*  
Amira Muhammad Alahmad\*\*\*

(Received 8 / 9 / 2014. Accepted 19 / 1 / 2015)

### □ ABSTRACT □

Paper mill wastewater is an environment contaminated wastewater , and refractory to biological treatment due to its high value of COD and low value of  $BOD_5$ .

This research studies the treatment of mentioned wastewater using Fenton Oxidation  $Fe^{2+}/H_2O_2$ . The effect of some key elements on this oxidation such as  $H_2O_2$  and  $Fe^{2+}$  doses, dosage strategy of  $H_2O_2$ , with a pH value near 3 was studied. Fenton method showed high efficiency of COD removal reached 78.5 % with a total hydrogen peroxide dose of 2.2g/l applied in four doses and intervals of 15min.

Experiments also proved that intermittent dosage - four doses - are better than giving whole dose in one stroke. Results appeared evidently in two points: the efficiency of COD removal and the ratio of  $BOD_5/COD$ ; since we reached through intermittent dosages a value of  $BOD_5/COD$  near 0.32 , which eventually allows effluent from Fenton oxidation process to be treated biologically.

**Keywords:** Paper mill, fenton oxidation, advanced oxidation, hydrogen peroxide, intermittent dosing.

---

\*Professor, Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, University of Aleppo, Syria.

\*Professor , Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, University of Aleppo, Syria.

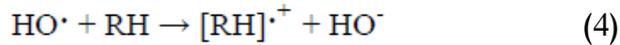
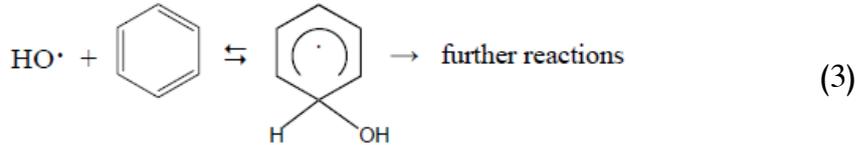
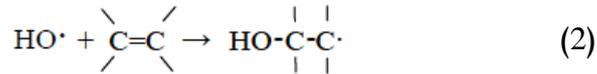
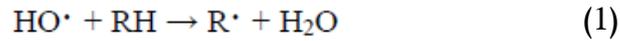
\*\*Associate Professor, Dept. of Basic Science, Faculty of Civil Engineering, University of Aleppo, Syria.

\*\*\*Postgraduate student, Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, University of Aleppo, Syria.

## مقدمة:

تعد مياه صرف معامل تدوير الورق من المياه ذات الاحتياجات الخاصة في معالجتها بسبب قيم COD (الأكسجين اللازم للأكسدة الكيميائية) المرتفعة لها وقيم BOD (الأكسجين اللازم للأكسدة البيولوجية) المنخفضة حيث تتراوح نسبة  $BOD_5 / COD$  بين (0.02-0.07) (THOMPSON, G. et al, 2001) وهي أقل من 0.3-0.4 التي تعتمدها المراجع العلمية (RODRIGUES, A. et al, 2008) وأيضاً بسبب الكميات الكبيرة للمياه المستخدمة في هذه الصناعة والتي قد تصل إلى  $60m^3$  من الماء العذب لكل طن من الورق المنتج AHMAD, A.L. et al, (2008). وتحتاج المطاحن الحديثة للنفايات الورقية إلى  $(50-15)m^3$  من الماء لإنتاج طن واحد من الورق أو الورق المقوى (THOMPSON, G. et al, 2001; BUYUKKAMACI, N. et al, 2010). هذا الأمر يستدعي إعادة استخدام المياه مرة ثانية في المعمل، وهذا ما يؤدي إلى رفع قيم الملوثات الموجودة في مياه الصرف بما في ذلك قيم COD و TSS (المواد الصلبة المعلقة الكلية).... وغيرها من القيم مما يجعل هذه المياه غير قابلة للإلقاء في شبكة المجاري أو للاستخدام في ري المزروعات بدون معالجة. وهكذا فإن معالجة هذه المياه لملاءمة متطلبات التصريف أو إعادة الاستخدام تحتاج إلى حلول ملائمة اقتصادياً وتكنولوجياً (TERRAZAS, E. et al, 2010).

تعتمد عمليات الأكسدة الكيميائية المحفزة على توليد جذر الهيدروكسيل ذي القدرة التفاعلية العالية والذي يعد مؤكسداً رئيسياً وقيمة جهده النظامي  $E^{\circ}=2.80 \text{ v(NHE)}$  (NHE=Normal Hydrogen Electrode). وإن جذور الهيدروكسيل تتفاعل بشكل غير إنتقائي مع المركبات العضوية ولكن بشكل رئيسي تكون محبة لالكترونات الروابط غير المشبعة، كما يمكن إضافتها إلى حلقة المركبات الأروماتية. يمكن لجذر الهيدروكسيل نزع الهيدروجين بوساطة نقله للإلكترون كما في المعادلات (1-4) (PIGNATELLO, J. et al, 2006). إن نواتج نهاية عملية المعدنة تكون عادة ثاني أكسيد الكربون والماء والأيونات غير العضوية بدون إنتاج بقية (فضلة) كبيرة. وإن قيمة ثابت السرعة لمعظم هذه التفاعلات تكون ضمن المجال  $10^6 - 10^9 \text{ l. mol}^{-1}. \text{s}^{-1}$  (HOIGNÉ J, 1997).



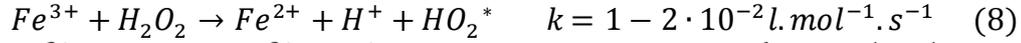
وإن آلية أكسدة فنتون معقدة جداً إذ أن المراجع العلمية تعطي عشرات المعادلات التي تستخدم لوصف هذه الآلية (PERA-TITUS, M. et al, 2004) ومع ذلك فإنه يمكن تلخيص ذلك عن طريق الخطوات الآتية:

إن مزج بيروكسيد الهيدروجين مع شوارد الحديدي في محلول حمضي يولد جذور الهيدروكسيل كما في المعادلة (5) (Yoon, j. et al, 2001) والتي سوف نتعامل في وقت لاحق المركبات القابلة للتأكسد وخاصة العضوية منها المتواجدة في المحلول.



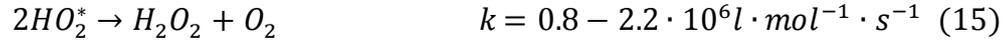
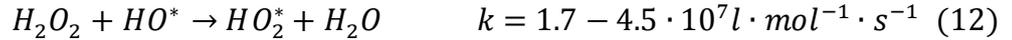
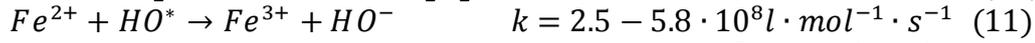
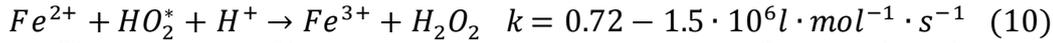
وبما أن شاردة الحديدية تتصرف كمادة محفزة فلا بد من إعادة توليدها، الأمر الذي يمكن أن يحصل من خلال

التفاعلات الآتية :



وتبين المعادلات الواردة أدناه تفاعلات الجذور المؤكسدة بالإضافة إلى التفكك الذاتي لـ  $H_2O_2$  والذي يأخذ

جزءاً من العمليات المعقدة كما في المعادلات (10-16).



حيث أن ثابته السرعة التي في الأعلى أشير إليها من قبل Sychev و (SYCHEV, A. Y. et Isaak

al, 1995).

يعد تركيز المادة المؤكسدة في الأنظمة المعتمدة على أكسدة فنتون من العوامل الرئيسية التي تؤثر بشكل كبير

في تحلل المواد العضوية. وإن تركيز  $H_2O_2$  له ارتباط مباشر بجذور الهيدروكسيل المنتجة، وهذا يرجع إلى حقيقة أنه

عند التركيز العالي لبيروكسيد الهيدروجين فإنه يتم كسح الجذور المؤكسدة  $HO^*$  ونقلها إلى جذور  $HO_2^*$  الأقل فعالية.

كما أن استراتيجية الأكسدة بإضافة بيروكسيد الهيدروجين هي قضية مهمة للأخذ بالحسبان، وإنه قد تم في

أعمال بيب (YIP, A.C.-K. et al, 2005) تقسيم كمية بيروكسيد الهيدروجين المضاف إلى جرعتين حيث تمت

إضافة 80% من الكمية المطلوبة لمعدنة الملوثات بشكل كامل نظرياً (تحويلها إلى ثاني أكسيد الكربون وماء) قبل بدء

التفاعل بينما أضيفت 20% المتبقية عند الزمن 15 دقيقة، وكان الهدف من هذا التقسيم منع كسح أو إزالة  $HO^*$  التي

تحدث غالباً عند الجرعات الكبيرة من بيروكسيد الهيدروجين كما في المعادلة (12).

ومقارنة مع الدورات التي تم فيها إضافة 100% من بيروكسيد الهيدروجين عند الزمن صفر، فقد كانت

الإضافة المجزأة إلى 80% ثم 20% أكثر إيجابية في إزالة TOC، وكان هذا ملاحظاً بشكل خاص عند الزمن 15

دقيقة عندما تم إضافة 20% من بيروكسيد الهيدروجين. مع امداد أقل من البيروكسيد فإن 80% من الجرعة المضافة

كانت قادرة على تجاوز الكسح وسبب ذلك أن الجذور المؤكسدة المتولدة كانت تستهدف فقط مركبات الصباغ العضوية

وإن إضافة (20%) من الجرعة المتبقية من بيروكسيد الهيدروجين عند الزمن 15 دقيقة واصلت أكسدة المواد العضوية

وحافظت على مستويات إزالة أعلى لـ TOC. وقد أجريت محاولة أخرى لتزيد من إزالة TOC وذلك من خلال توفير

كمية زائدة للبيروكسيد عند الزمن 60 دقيقة، عندما كان كل البيروكسيد قد استهلك تماماً حيث أن النتائج أظهرت أن

هناك زيادة كبيرة لإزالة TOC عند الزمن 60 دقيقة عندما تم إضافة كمية زائدة من البيروكسيد مقدارها 20% من الكمية

المقررة للعمل. كواحدة من النتائج التي تم الوصول إليها هو أن تقسيم الجرعات المطلوبة من بيروكسيد الهيدروجين إلى

80% و 20% أو إعطاء جرعة زائدة بمقدار 20% في الدقيقة 60 استطاع أن يقلل من تأثير الكسح وأيضاً يزيد من

معدلات إزالة TOC (YIP, A.C.-K. et al, 2005).

ولم يتم حتى الآن توثيق القيمة المثلى لجرعة المواد المحفزة بشكل دائم ، وفي بعض الحالات فإن جودة أداء الأكسدة كانت تزيد مع زيادة كمية المادة المحفزة المستخدمة (BOBU ,M.M. et al, 2007). ولكن هذا يعتمد بالطبع على مجال الجرعات المدروسة وظروف التشغيل.

كما أن قيمة pH للوسط هي من الأمور الحاسمة في ظروف التشغيل، إذ يعتمد أداء الأكسدة المحفزة المعقد بشكل واضح على قيمة pH حيث يكون نشاط المحفزات أعظماً عندما تكون قيمة pH=2.8 (PIGNATELLO,J. et al,1999) وعند القيم العالية لـ pH فإنه قد تم اكتشاف فعالية أقل بسبب نقصان أنواع الحديد الحر نتيجة تشكل أكسي هيدروكسيد الحديدي المترسب.

وبين الجدول (1) أشكال توضع أيون الحديد الثلاثي في المحلول عند مجالات مختلفة لقيمة pH.

الجدول (1) أنواع الحديد الثلاثي في المحلول ومجال قيمة pH التي يكون المركب فيها مسيطراً.

أنواع Fe	PH
$[Fe^{3+}(H_2O)_6]^{3+}$	1-2
$[Fe^{3+}(HO)(H_2O)_5]^{2+}$	2-3
$[Fe^{3+}(HO)_2(H_2O)_4]^+$	3-4

وكما هو واضح من هذا الجدول فإن مركب  $[Fe^{3+}(HO)(H_2O)_5]^{2+}$  يسود في قيمة لـ pH تتراوح بين 2-3. وأغلبية أيونات الحديد عند أخفض من هذه الـ pH ستكون على شكل مركب  $[Fe^{3+}(H_2O)_6]^{3+}$  (SAFARZADEH-AMIRI, A. et al,1996).

علماً بأن بعض المراجع (TING-ZHI, L. et al,2014) قد أوردت فكرة العمل بـ pH تقارب 4.5، ومراجع أخرى (Feng ,J. et al, 2004) قد أوردت العمل في pH تقارب الاعتدال وذلك لمنع تآكل الأنابيب والتجهيزات وحصلوا على نتائج مقبولة بسبب أن pH أثناء عمل فنتون تتناقص بشكل تلقائي.

### أهمية البحث وأهدافه:

مما سبق نجد أنه من الأهمية بمكان أن نضع هدفاً لبحثنا معالجة مياه صرف معاملة تدوير الورق بطريقة الأكسدة المحفزة فنتون وذلك لتحضير هذه المياه للمعالجة البيولوجية وذلك بنقل المركبات المستعصية على التحلل البيولوجي إلى مركبات وسطية قابلة للتحلل البيولوجي.

### طرائق البحث ومواده:

بما أن ملوثات مياه معاملة إعادة تدوير الورق يمكن أن تكون هدفاً جيداً لجذور الهيدروكسيل لتقوم بأكسديتها فإننا قد قمنا بدراسة تطبيق أكسدة فنتون على عينات تركيبية من هذه المياه. يتم عادة تركيب هذه العينات باستعمال المواد الكيميائية والعضوية بالنسب المبينة في الجدول (2) ومن ثم تم مضاعفة التراكيز أو تمديد المياه تبعاً للتراكيز الأولية اللازمة للعمل.

الجدول (2) المواد الكيميائية التي تستعمل في تركيب مياه مشابهة لمياه صرف معمل تدوير الورق (PELTOLA, M. et al,2011)

الكمية (mg/L)	اسم المادة	الصيغة
20	فوسفات البوتاسيوم ثنائي الهيدروجين	$KH_2PO_4$
10	كبريتات الحديد	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
400	كبريتات الألمنيوم	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$
200	كلوريد الكالسيوم	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$
70	كربونات الكالسيوم	$CaCO_3$
122	خلات المغنيزيوم	$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$
6	كلوريد المنغنيز	$MnCl_2$
200	نمات الصوديوم	$HCOONa$
200	نشاء	Starch
200	Sodium pyruvate	$C_3H_3NaO_3$
20	كبريتات الأمونيوم	$(NH_4)_2SO_4$
200	Sodium glydate	$C_2H_3NaO_3$
100	Alkyle ketene dimer	AKD Glue
6	الحمض الدبالي	Humic acid

نلاحظ من هذا الجدول احتواء المياه التركيبية على مركبات عضوية ولا عضوية وإنه يتوقع من أكسدة فنتون أن تقوم بنقل هذه المركبات إلى مركبات وسطية قابلة للتحلل البيولوجي.

وقد قمنا عبر هذا العمل بقياس كل من COD باستعمال جهاز lovipoint الذي يقيس COD بمقارنتها مع عينة شاهدة حاوية على مياه مقطرة وذلك بعد وضع العينة والشاهدة في حاضنة بدرجة حرارة  $150^\circ C$  لمدة ساعتين. وقد تم الأخذ بعين الاعتبار تداخل شوارد الحديد مع نتائج قياس COD بقيمة  $0.15g$  لكل  $1g Fe^{2+}$  (MONTANO, J.,2007) كما طرحت قيمة بيروكسيد الهيدروجين الموجودة في العينة من قيمة COD (بعد المعالجة كانت قيمة COD المتبقية في العينة قليلة جداً). كما تم قياس  $BOD_5$  باستعمال جهاز lovipoint آخر موضوع في حاضنة بدرجة حرارة  $20^\circ C$  لمدة خمسة أيام، وقد أجري ذلك القياس بعد تعيين تركيز بيروكسيد الهيدروجين المتبقي في العينة بعد الأكسدة لإزالته قبل وضع العينات لقياس  $BOD_5$ . (وتمت هذه الإزالة بإضافة كبريتيت الصوديوم بكمية ملائمة تبعاً لكمية بيروكسيد الهيدروجين المتبقي في الماء والذي تم تعيين تركيزه بواسطة جهاز lovipoint ثالث أيضاً). كما قمنا بقياس (المواد الصلبة الكلية) TS و pH والناقلية والمواد الصلبة المنحلة الكلية TDS بالطرائق التقليدية.

كما استعمل أثناء العمل ككواشف كل من بيروكسيد الهيدروجين (تركيز  $33\% w/v$ ) وكبريتات الحديد ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) ذي النقاوة ( $99.5\%$ ).

واستعمل حمض الكبريت (تركيز  $95-97\%$ ) وهيدروكسيد الصوديوم بشكل بودرة من أجل ضبط قيم pH لمراحل العمل المختلفة.

وقد تم إجراء تجارب فنتون في أوعية من البيركس بحجم 800ml وكانت كمية السائل في كل وعاء 500ml مع تثبيت درجة حرارة التجربة على  $30 \pm 2$  °C بواسطة منظم حراري أتوماتيكي. تتم أكسدة فنتون عادةً في ظروف حامضية لذلك تم تخفيض قيمة pH هذه العينات بإضافة حمض الكبريت حتى أصبحت قيمة pH تقارب 3، ومن ثم إضافة كبريتات الحديدي المذكورة أعلاه وذلك للحصول على شاردة الحديدي بتركيز 0.5g/L وقد تم تثبيت مبدئي لتركيز شاردة الحديدي على هذه القيمة استثناساً بالمراجع العلمية باعتبار أنه كان يقوم بدور المحفز وليس المؤكسد. ثم في السلاسل الأخيرة من العمل قمنا بدراسة تأثير تغيير جرعة الحديدي على الحل الأمثل. وتم إضافة بيروكسيد الهيدروجين (تركيز 33% w/v) بالتركيز المحدد لسلسلة التجارب المعينة وبعدها تم خلط العينات بواسطة قضيب مغناطيسي ولمدة زمنية قيمتها تقارب الساعة ومن ثم قمنا بإجراء التحاليل اللازمة.

### النتائج والمناقشة:

#### العمل المخبري :

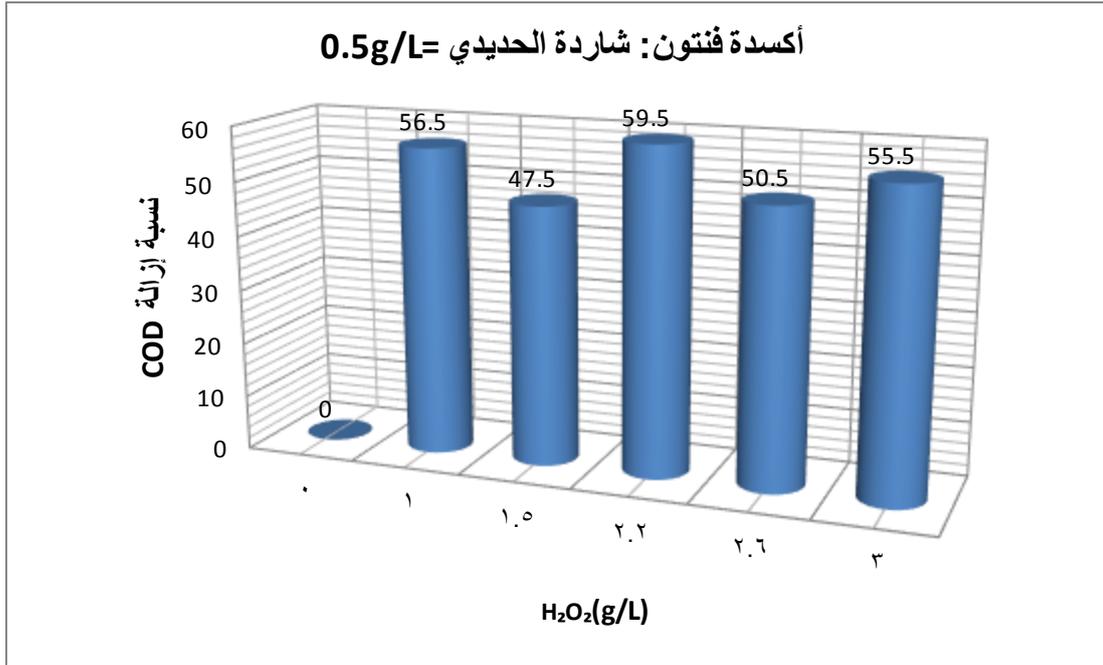
دُرس في هذه الورقة عبر أكسدة فنتون تغيير جرعات بيروكسيد الهيدروجين الذي قدم دفعة واحدة وذلك بتثبيت قيمة تركيز شوارد الحديدي 0.5g/L ومن ثم درست طريقة تجريب بيروكسيد الهيدروجين ومقارنة التجريب بدفعة واحدة مع التجريب على أربع دفعات، ثم درس للقيمة الأمثل من جرعة بيروكسيد الهيدروجين وللطريقة الأمثل للتجريب تأثير تغيير قيمة تركيز شوارد الحديدي على كفاءة معالجة مياه معامل تدوير الورق بطريقة أكسدة فنتون. وقد تم جميع العمل المبين في هذه الورقة باستعمال مياه تركيبية محضرة بإضافة المواد الكيميائية المبينة في الجدول (2) لنحصل على مياه ذات مواصفات كما في الجدول (3).

الجدول (3) مواصفات المياه التركيبية التي أجريت عليها سلاسل التجارب المختلفة

TDS(mg/l)	الناقلية(ميكروسيمنز/سم)	pH	BOD <sub>5</sub> /COD	BOD <sub>5</sub> (mg/l)	COD(mg/l)
1410	2140	7.6	0.016	16	1000

#### 1- تأثير جرعة البيروكسيد على كفاءة أكسدة فنتون في معالجة مياه صرف معامل تدوير الورق:

لدراسة تأثير جرعة البيروكسيد على كفاءة أكسدة فنتون في إزالة COD من مياه صرف معامل تدوير الورق تم إضافة بيروكسيد الهيدروجين بتركيز تتراوح قيمتها بين 1-3g/L وقد تم وضع هذه الكميات دفعة واحدة وذلك للمياه التركيبية المبينة في الجدول (3) وكانت النتائج كما هو مبين في الشكل (1).



الشكل (1) تغير نسبة إزالة COD بدلالة تركيز بيروكسيد الهيدروجين بتجريب بدفعة واحدة وذلك من أجل مياه تركيبية قيمة COD لها 1000mg/l عند pH تقارب 3 ودرجة حرارة  $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$

نلاحظ من الشكل (1) أن أفضل نسبة إزالة لـ COD من مياه صرف معامل تدوير الورق التركيبية بواسطة أكسدة فنتون كانت من أجل جرعة للبيروكسيد هي 2.2g/l إذ وصلت نسبة الإزالة إلى 59.5%. وبشكل عام فإنه من أجل جرعات للبيروكسيد تتراوح قيمتها بين 1-3g/l كانت تتراوح كفاءة الإزالة بين 47.5-59.5 أي بقيم متقاربة نوعاً ما، علماً بأن القيمة النظرية التي تعطىها المراجع لتركيز البيروكسيد اللازم لإزالة COD هي كما يلي: (MONTANO, J, 2007)

$$1grCOD = 0.03125 mol O_2 = 0.0625mol H_2O_2$$

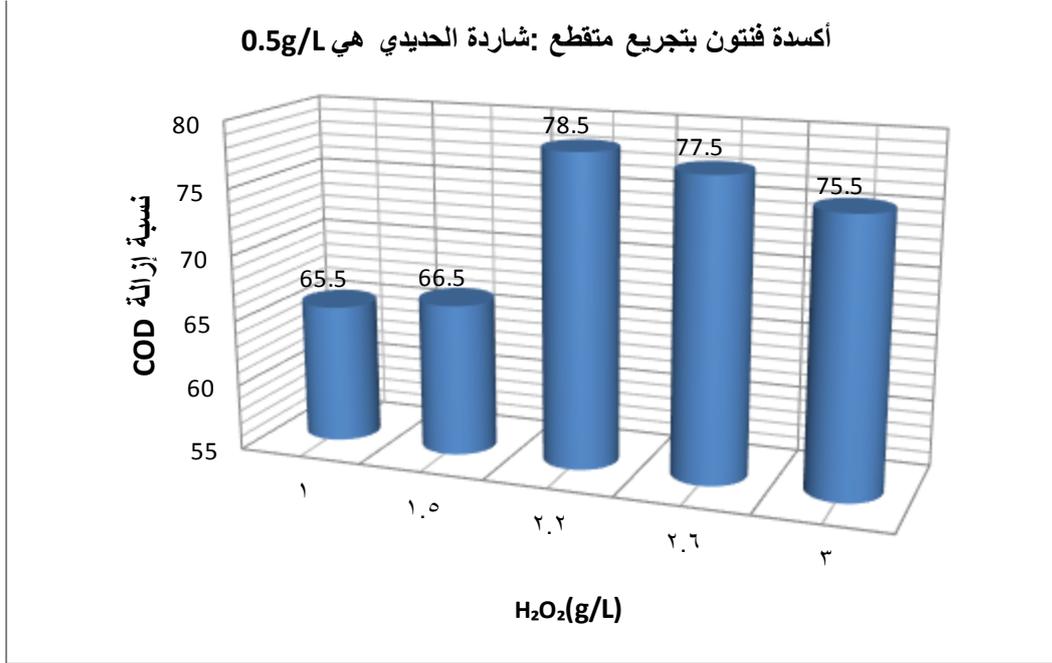
أي ما يساوي 2.125g/l بيروكسد، أي أن الجرعة المثلى لدينا هي أكبر بقليل من القيمة النظرية، حيث أن الهدف من الأكسدة المحفزة هنا هو تحضير المياه للمعالجة البيولوجية وليس الأكسدة الكاملة للملوثات العضوية واللاعضوية وذلك لتجنب زيادة كلفة المعالجة. علماً بأن عملية التمدن الكاملة للملوثات قد تتطلب عملياً ثمانية أضعاف الكمية النظرية (MONTANO, J, 2007)

ومع ذلك فإنه يمكن أن يعزى سبب تأرجح كفاءة إزالة COD مع زيادة جرعة البيروكسيد المقدم إلى المعالجة إلى أن زيادة جرعة البيروكسيد (لعينة غير الأولى وليس لنفس العينة) ستؤدي إلى تفاعل فائض البيروكسيد مع  $HO^*$  مما يؤدي إلى ظهور جذر  $HO_2^*$  ضعيف الفعالية للأكسدة كما في المعادلة (12) ثم إن هذا الجذر سيسبب كسحاً إضافياً لجذور  $HO^*$  (التي لم تستهلك بعد) والفعالة جداً في عملية الأكسدة كما في المعادلة (16) ونقلها إلى ماء وأكسجين جزيئي  $O_2$  والذي تكون عادةً قيمة جهد الأكسدة الالكتروكيميائية له هي  $E^\circ = 1.23Vvs(NHE)$  بينما قيمة جهد الأكسدة لجذر الهيدروكسيل هي  $E^\circ = 2.80Vvs(NHE)$  (TCHOBAGLOUS, 2003) ثم إن إضافة المزيد من بيروكسيد الهيدروجين سيؤدي إلى إظهار جديد لـ  $HO^*$  وأكسدة جديدة للمركبات العضوية المستعصية على التحلل

البيولوجي لإظهار مركبات وسطية قابلة للتحلل البيولوجي ومن ثم إلى نقل هذه المركبات الوسطية إلى ماء و  $CO_2$  وذلك إن أعطينا جرعات كبيرة من بيروكسيد الهيدروجين وهكذا.....

## 2- دراسة تأثير طريقة تجريع بيروكسيد الهيدروجين على عمليات أكسدة فنتون:

تم في هذه المرحلة من العمل مقارنة التجريع ذي الدفعة الواحدة الموصوف أعلاه والوارد في المراجع العلمية مع تجريع اقترناه بأربع دفعات، حيث قدمت كمية بيروكسيد الهيدروجين المقررة على أربع مراحل كل منها بنسبة 25% من الجرعة المقررة وبفواصل زمنية مقدارها 15min، ويبين الشكل (2) نتائج التجارب المجرى بهذه الطريقة.



الشكل (2) تغير نسبة إزالة COD مع تغير تركيز بيروكسيد الهيدروجين عند إضافته على دفعات وذلك من أجل مياه تركيبية قيمة COD لها 1000mg/l وذلك بإضافة شاردة الحديدي بتركيز 0.5g/L عند pH تقارب 3 ودرجة حرارة  $(30 \pm 2)^\circ C$

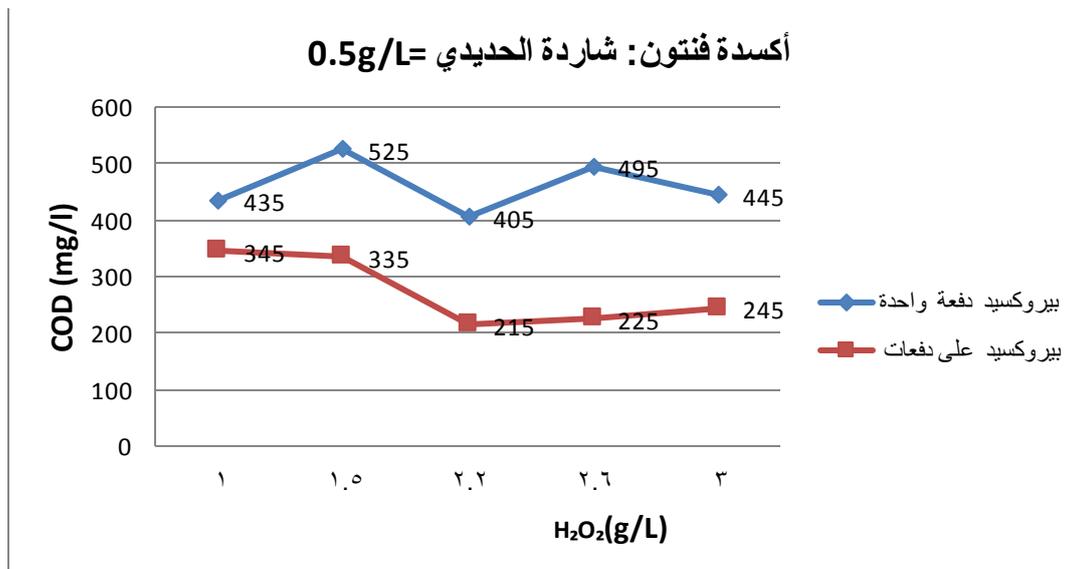
وإن فكرة التجريع المتقطع المقترحة في هذا البحث تعود إلى أن الجرعة الكاملة من بيروكسيد الهيدروجين (بالنسبة إلى كمية المادة العضوية) كانت تتفاعل مع المادة المحفزة كما في المعادلة (5) وتشكل جذر  $HO^*$  المؤكسد. ومن ثم يحصل تفاعل فائض بيروكسيد الهيدروجين مع  $HO^*$  ليسبب كسحاً لـ  $HO^*$  وتتشكل لدينا جذور  $HO_2^*$  كما في المعادلة (12) وذلك قبل أن يتسنى لنا الاستفادة الكاملة من جذور  $HO^*$  في عمليات أكسدة المواد العضوية المستعصية على المعالجة وتحويلها إلى مركبات وسطية ومن ثم الأكسدة التامة لبعضها. وهذه الجذور  $HO_2^*$  ستقوم هي أيضاً بكسح جديد لجذور  $HO^*$  كما في المعادلة (16). وبالتالي فإن جزءاً لا بأس به من بيروكسيد الهيدروجين سيكون غير فعال في عملية الأكسدة. والآن عندما أعطينا ربع الجرعة فقط في الزمن صفر فإنه لن يتوفر أي فائض من بيروكسيد الهيدروجين لإنتاج جذور  $HO_2^*$  (تبعاً لكمية الماد العضوية المتوفرة في السائل). ومن ثم سيعاد الأمر مرة ثانية وثالثة ورابعة، وفي كل مرة سيكون الفائض من بيروكسيد الهيدروجين لإنتاج جذور  $HO_2^*$  قليلاً أو معدوماً وسينتج  $HO^*$  فقط ويستعمل مباشرة للأكسدة كما في المعادلات (1-4).

ويبين الجدول (4) مقارنة كفاءة أكسدة فنتون عند التجريب بدفعة واحدة مع التجريب بأربع دفعات لبيروكسيد الهيدروجين وذلك من أجل جرعات مختلفة لبيروكسيد الهيدروجين وجرعة موحدة لشاردة الحديدية ومياه تركيبية ذات قيمة ل COD هي 1000mg/

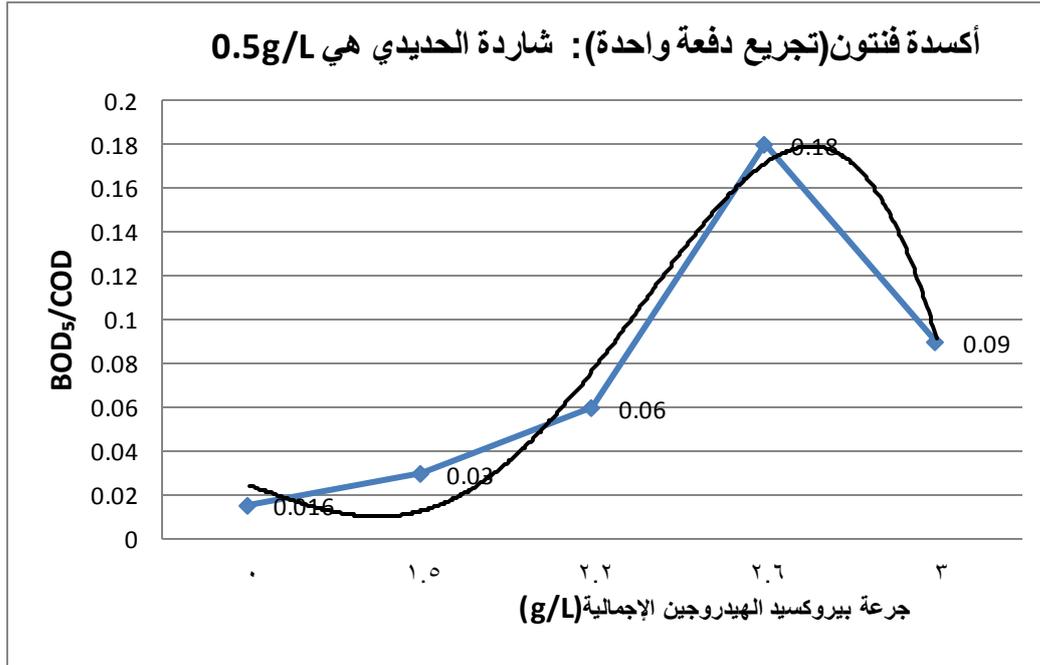
الجدول (4) مقارنة كفاءة أكسدة فنتون عند التجريب بدفعة واحدة مع التجريب بأربع دفعات لبيروكسيد الهيدروجين وذلك من أجل جرعات مختلفة لبيروكسيد الهيدروجين وجرعة موحدة لشاردة الحديدية 0.5g/ل ومياه تركيبية ذات قيمة ل COD هي 1000mg/

كفاءة إزالة COD% من أجل جرعة إجمالية لبيروكسيد الهيدروجين بوحدة g/ل مقدارها:					نوع التجريب
3	2.6	2.2	1.5	1	
55.5	50.5	59.5	47.5	56.5	دفعة واحدة
75.5	77.5	78.5	66.5	65.5	أربع دفعات

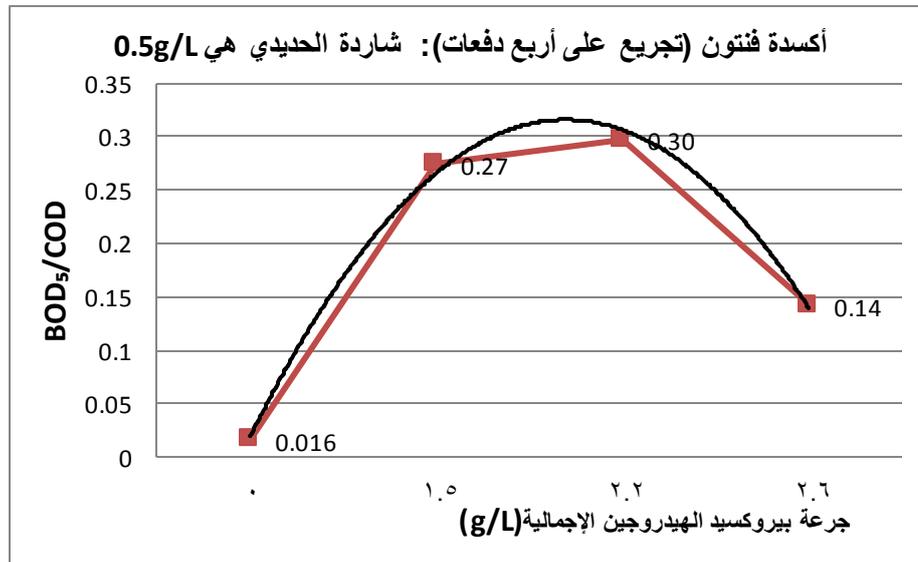
ويبين الشكل (3) مقارنة بين نتائج التجارب التي أجريت بالتجريب بدفعة واحدة والتجارب التي أجريت بالتجريب على أربع دفعات المقترحة في هذا البحث. كما يبين الشكلان (4) و(5) تغير قابلية مياه صرف معامل تدوير الورق للمعالجة البيولوجية مع تغير جرعة البيروكسيد الإجمالية في حالة التجريب ذي الدفعة الواحدة والتجريب المتقطع.



الشكل (3) مقارنة قيم COD المتبقية في المحلول باستخدام كميات محددة من بيروكسيد الهيدروجين وذلك على دفعة واحدة وعلى أربع دفعات وذلك لمياه تركيبية COD لها هي 1000mg/ل وتركيز أيونات الحديد الثاني المستخدم 0.5g/ل عند pH تقارب 3 ودرجة حرارة 30±2°C



الشكل (4) تغير قابلية مياه صرف معامل تدوير الورق للمعالجة البيولوجية BOD<sub>5</sub>/COD مع تغير جرعة البيروكسيد الإجمالية في حالة التجريب المباشر لمياه صرف تركيبية تركيز COD الابتدائي لها 1000mg/l مع جرعة للمادة المحفزة هي 0.5g/l عند pH تقارب 3 ودرجة حرارة 30±2°C



الشكل (5) تغير قابلية مياه صرف معامل تدوير الورق للمعالجة البيولوجية BOD<sub>5</sub>/COD مع تغير جرعة البيروكسيد الإجمالية في حالة التجريب المتقطع لمياه صرف تركيبية تركيز COD الابتدائي لها 1000mg/l مع جرعة للمادة المحفزة هي 0.5g/l عند pH تقارب 3 ودرجة حرارة 30±2°C

نلاحظ من الشكل (3) أن حالة مياه صرف معامل تدوير الورق بعد الأكسدة المتقدمة بطريقة فنتون وبالتجريب المتقطع أفضل منها في حالة استعمال نفس الكمية الإجمالية لبيروكسيد الهيدروجين ولكن بالتجريب دفعة واحدة.

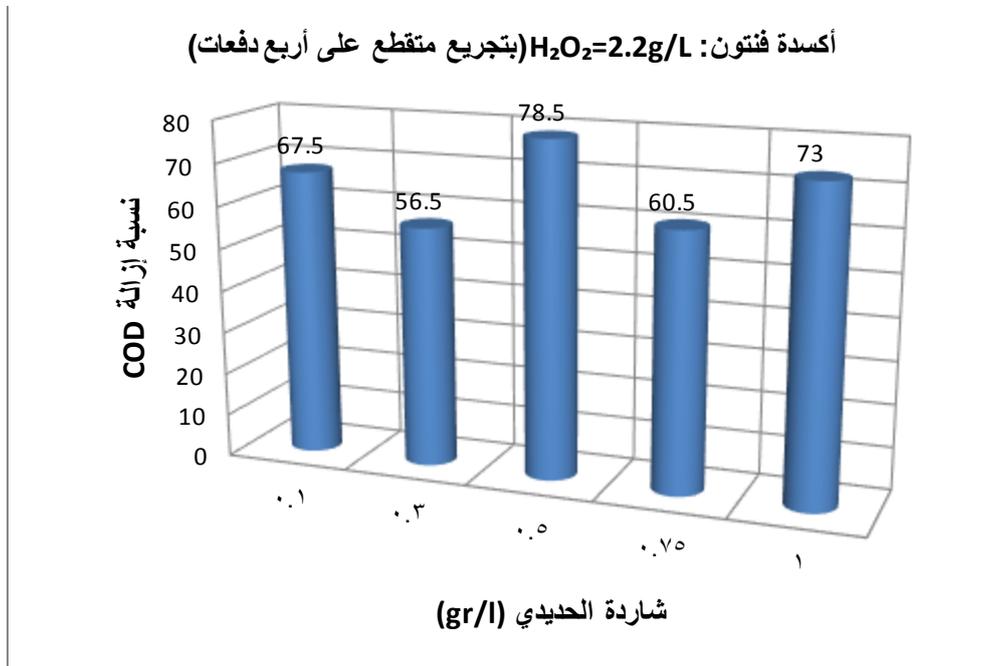
ومن الشكلين (4 و5) نلاحظ ما يلي:

- 1- إن التجريع المتقطع لبيروكسيد الهيدروجين يجعل مياه صرف معامل تدوير الورق أفضل ملائمة للمعالجة البيولوجية إذ وصلنا في حالة التجريع المتقطع إلى قيمة لنسبة  $BOD_5/COD$  تقارب 0.32 بينما كانت النسبة العظمى في حالة استعمال بيروكسيد الهيدروجين بدفعة واحدة هي  $BOD_5/COD=0.18$ .
- 2- في كلا الحالتين كانت تصل نسبة  $BOD_5/COD$  إلى قيمة أعظمية ثم تتناقص هذه النسبة بعدها ويعود هذا إلى تشكل المركبات الوسيطة القابلة للتحلل البيولوجي في جرعة معينة ثم مع زيادة بيروكسيد الهيدروجين ينتقل جزء من هذه المركبات الوسيطة إلى  $CO_2$  و  $H_2O$  وإن هذا الأمر يخفض نوعاً ما قيمة COD ولكنه يخفض بشكل كبير جداً (أو يلغي) قيمة المركبات الوسيطة التي تظهر بسببها قيم لـ  $BOD$  أي يخفض  $BOD$  بشكل كبير جداً أيضاً مما يخفض مرة ثانية كمية هذه المركبات الوسيطة وبالتالي يخفض نسبة  $BOD_5/COD$ .
- 3- للوصول إلى القيمة العظمى لنسبة  $BOD_5/COD$  في حالة التجريع المتقطع إلى جرعة إجمالية لكمية بيروكسيد الهيدروجين المضافة نحتاج إلى 2.2g/l بينما في حالة إضافة بيروكسيد الهيدروجين دفعة واحدة نحتاج إلى كمية 2.6g/l للوصول إلى القيمة العظمى لنسبة  $BOD_5/COD$ .

### 3- دراسة تأثير تركيز شاردة الحديد المضافة كمحفز لعملية أكسدة فنتون على هذه المعالجة:

في هذه السلسلة من التجارب تم تثبيت قيمة بيروكسيد الهيدروجين على القيمة 2.2g/l وقد أضيفت هذه الكمية على أربع دفعات باعتبارها القيمة المثلى والطريقة الأفضل للتجريع وتم تغيير تركيز شاردة الحديد بقيم تتراوح بين (0.1-1)g/l

ويبين الشكل (6) تغيير كفاءة إزالة COD مع تغير تركيز شاردة الحديد المضافة إلى السائل المعالج كمادة محفزة.



الشكل (6) تغيير كفاءة إزالة COD بتابعية تركيز شاردة الحديد وذلك من أجل مياه تركيبية تركيز COD لها هو 1000mg/l وذلك بإضافة بيروكسيد الهيدروجين على أربع دفعات وبتركيز كلي 2.2g/l عند pH تقارب 3 ودرجة حرارة  $(30 \pm 2)^\circ C$

ومع أن زيادة جرعة المادة المحفزة (لعينة أخرى غير الأولى) يزيد عادة من تحلل بيروكسيد الهيدروجين وبالتالي يزيد من إنتاج الجذور  $HO^*$  كما في المعادلة (5)، ولكن هذه الزيادة تترافق أيضاً مع زيادة ظهور  $Fe^{3+}$  كما هو موضح في نفس المعادلة (5) مما يؤدي إلى تشكيل  $Fe - OOH^{2+}$  ومن ثم تشكيل  $Fe^{3+}$  و  $HO_2^*$  ضعيف الأكسدة و  $O_2$  الأضعف أكسدة أيضاً من  $HO^*$  كما في المعادلات (6-9)، وهذا يؤدي إلى تناقص كفاءة الأكسدة، ومن ثم فإن زيادة أكثر لـ  $Fe^{2+}$  (لعينة أخرى) سيؤدي إلى إنتاج أكثر لجذور  $HO^*$  وتجاوز عملية النقل إلى  $Fe - OOH^{2+}$ . وهذا كله كان يترافق مع تراوح كفاءة إزالة COD بين (56.5-78.5%) مع تغيير جرعة الحديدي كمادة محفزة.

ونلاحظ من الشكل (6) أن جرعة 0.1g/l من  $Fe^{2+}$  هي ملائمة من الناحية الاقتصادية من أجل تحفيز أكسدة مياه صرف معامل تدوير الورق والتي تبلغ قيمة COD لها 1000mg/l وتتم أكسدتها بالتجريب المتقطع لبيروكسيد الهيدروجين على أربع دفعات متساوية بفواصل زمنية 15min وذلك لتحضير هذه المياه للمعالجة البيولوجية. أما إذا كانت الرغبة في الأكسدة كعملية يتبعها الترسيب فإن جرعة  $Fe^{2+}$  بقيمة 0.5g/l هي ملائمة تماماً.

### الاستنتاجات والتوصيات:

1- إن استعمال الأكسدة المحفزة بطريقة فنتون (باستعمال  $H_2O_2$  ومحفز  $Fe^{2+}$ ) هو من الأمور الملائمة لتحضير مياه صرف معامل تدوير الورق للمعالجة البيولوجية. وذلك بسبب توفر المواد الكيميائية اللازمة لهذه الأكسدة وآثارها البيئية غير الضارة إذ أن بيروكسيد الهيدروجين يتحلل في النهاية إلى أكسجين وماء ويبقى الحديد أيضاً كمادة غير مؤذية للبيئة وهو يصلح كمادة مروية في حوض الترسيب النهائي في نهاية المعالجة.

2- تتغير كفاءة الأكسدة المحفزة مع تغير جرعة البيروكسيد (بتثبيت التركيز البدائي وجرعة المادة المحفزة وزمن التفاعل) ويتم هذا التغير بشكل دوري والذي يعود إلى ظهور شوارد  $HO^*$  ثم استهلاك قسم منها ثم ظهورها ثم استهلاك قسم منها وهكذا. ومع ذلك فإنه تظهر قمم أعلى لكفاءة الإزالة مثلاً عند استعمال جرعة بيروكسيد الهيدروجين بقيمة 2.2g/l لمياه خام تركيز COD البدائي لها هو 1000mg/l وجرعة المادة المحفزة لها هي 0.5g/l.

3- إن استراتيجية تجريب بيروكسيد الهيدروجين لها تأثير كبير على كفاءة أكسدة فنتون في تخفيض COD، إذ أنه وجد أثناء العمل المخبري أن التجريب المتقطع لبيروكسيد الهيدروجين ذو فائدة كبيرة في تحسين كفاءة أكسدة فنتون، وحصلنا على كفاءة إزالة لـ COD مقدارها 78.5% من أجل مياه خام قيمة COD لها 1000mg/l وجرعة شاردة الحديدي 0.5g/l وجرعة إجمالية لبيروكسيد الهيدروجين مقدارها 2.2g/l أي بزيادة قدرها 27% عن النسبة العظمى لإزالة COD في حالة استخدام بيروكسيد الهيدروجين دفعة واحدة والتي بلغت 59.5% عند نفس الشروط. وسبب ذلك أن التجريب المتقطع استطاع أن يلغي تأثير الكسح الذي تتعرض له شوارد  $HO^*$  عند الجرعات ذات الدفعة الواحدة لبيروكسيد الهيدروجين.

4- تتغير كفاءة إزالة COD لمياه صرف معامل تدوير الورق بطريقة الأكسدة المحفزة مع تغير تركيز شاردة الحديدي المستعملة كمحفز وهذا التغير يتم بشكل دوري أيضاً، وذلك بتثبيت كل من التركيز البدائي للماء الخام وزمن التماس وجرعة البيروكسيد وطريقة التجريب. وإن سبب هذا التغير الدوري يعود إلى أنه حالما تُضاف شوارد الحديدي إلى سائل الصرف الذي ضبطت pH له على قيمة تقارب 3 فإن إضافة بيروكسيد الهيدروجين تسبب نقل شوارد الحديدي إلى شوارد الحديد بصيغة  $[Fe(OH)]^{2+}$  وتظهر جذور  $HO^*$  حسب المعادلة (5) والتي تقوم بعملية أكسدة

المادة العضوية، ومن ثم فإن شوارد الحديد تستهلك جزءاً من بيروكسيد الهيدروجين لتنتقل مرة ثانية إلى صيغة  $Fe^{3+}$  مع ظهور جذر  $HO_2^*$  ضعيف فعالية الأكسدة (حسب المعادلة (5)) وإن سرعة التفاعل الأول أكبر من سرعة التفاعل الثاني، ومن ثم يعود العمل بشكل دوري.

5- إن التجريع المتقطع على أربع دفعات قد رفع نسبة  $BOD_5/COD$  من قيمة 0.18 (كأعلى قيمة حصلنا عليها في حالة التجريع العادي) إلى قيمة تقارب 0.32 مما يجعل مياه صرف معامل تدوير الورق مؤهلة بشكل أفضل للمعالجة البيولوجية حيث كانت نسبة  $BOD_5/COD$  في الحالتين قبل الأكسدة بقيمة 0.016.

6- نوصي باستعمال طريقة أكسدة فنتون كمرحلة أولية لتحضير المياه المستعصية على المعالجة قبل إدخالها إلى المعالجة البيولوجية.

7- نوصي باستعمال التجريع المتقطع على أربع دفعات لبيروكسيد الهيدروجين كإجراء لتأمين منع كسح جذور الهيدروكسيل وللاستفادة العظمى من البيروكسيد المقدم.

## المراجع:

- AHMAD ,A.L.; WONG, S.S.; TENG, T.T.; ZUHAIRI, A. , *Improvement of alum and PACl coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater*, Chemical Engineering Journal 137 (2008) 510-517.
- BOBU ,M.M.; SIMINICEANU, I.; LUNDANES, E.. Rev. Chim. 58 (2007) 988.
- BUYUKKAMACI, N.; KOKEN, E., *Economic evaluation of alternative wastewater treatment plant options for pulp and paper industry*, Science of the Total Environment 408 (2010) 6070-6078.
- FENG ,J.; WONG, R.S.K.; HU, X.; YUE, P.L.. *Discoloration ... and Bentonite Clay-based Fe Nanocatalysts Catal. Today* 98 (2004) 441.
- HOIGNÉ J. (1997). *Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters*. Water Sci. Technol. 35, 1-8.
- MONTANO ,J. Phd thesis (2007), "combination of advanced oxidation processes and biological treatment for commercial reactive AZO dyes removal" universitat autonoma de Barcelona.
- PELTOLA, M.; KUOSMANEN, T.; SINKKO, H.; VESALAINEN, N.; PULLIAINEN, M.; KORHONEN, P., PARTTI- PELLINEN; K., RÄSÄNEN; J.P., RINTALA; J., KOLARI; M., RITA; H., SALKINOJA-SALONEN, M., *Effects of polarization in the presence and absence of biocides on biofilms in a simulated paper machine water*, Journal of Industrial and Microbiological Biotechnology 38 (2011) 1719-1727.
- PERA-TITUS ,M.; GARCIA-MOLINA, V.; BAÑOS, M.A.; GIMENEZ, J.; ESPULGAS, S.. *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation process* Appl. Catal.B: Environ. 47 (2004) 219.
- PIGNATELLO, J.; LIU, D.;HUSTON, P. (1999). *Evidence for an additional oxidation in the photoassisted Fenton reaction*. Environ.Sci.Technol., 33, 1832-1839.
- PIGNATELLO,J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. (2006). *Advanced Oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*. Crit. Rev. Env. Sci. Tec., 36, 1-84.

- RODRIGUES ,A.; BOROSKI, M.; SHIMADA, N.; GARCIA, J.; NOZAKIM, J.; HIOKA ,N., *Treatment of paper pulp and paper mil wastewater by coagulation–flocculation followed by heterogeneous photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 194 (2008) 1–10.
- SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J.R., Cater S.R. (1996). *The use of iron in advanced oxidation processes. J. Adv. Oxid. Technol.*, 1, 18-26.
- SYCHEV, A. Y.; ISAAK, V. G. (1995). *Iron compound and the mechanisms of the homogenous catalysis of the activation of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and of the oxidation of organic substrates. Russ. Chem. Rev.*, 64, 1105-1129.
- TCHOBAGLOUS, 2003” *wastewater engineering treatment and reuse” metcalf and idyy.*
- TERRAZAS ,E.; VZQUEZ, A.; BRIONES, R.; LZARO, I.; *treatment for reuse of tissue paper wastewater: Aspects that affect energy consumption, Journal of Hazardous Materials* 181 (2010) 809–816.
- THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FORSTER, C.F., *The treatment of pulp and paper mill effluent: a review, Bioresource Technology* 77 (2001) 275-286.
- TING-ZHIL,.;SHUAL,.;FANG,CH.;HAO-YU,W.,*study of advanced oxidation technology on post treatment wastewater of pulp &paper mills* .(2014) trans tech publication, swizerland.
- YIP, A.C.-K; LAM, F.L.-Y.; HU, X., *Chemical vapor deposited copper on acid-activated bentonite clay as an applicable ... oxidation of textile organic pollutants Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 7983.
- YOON ,J.; LEE, Y.; KIM, S., *Investigation of the reaction pathway of OH\* radicals Water Sci. Technol.* 44 (2001) 15.