

## تصفیه شیرابه زباله با استفاده از روش اکسیداسیون مرطوب با هوا

بهروز کریمی<sup>۱</sup>، محمد حسن احرامپوش<sup>۲</sup>، مهدی مختاری<sup>۳</sup>، اصغر ابراهیمی<sup>۴</sup>

نویسنده مسئول: اراک، میدان صبح، دانشگاه علوم پزشکی اراک، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط [karimibehroz@yahoo.com](mailto:karimibehroz@yahoo.com)

پذیرش: ۸۹/۱۱/۰۲

دریافت: ۸۹/۰۸/۱۲

### چکیده:

**زمینه و هدف:** اکسیداسیون مرطوب با هوا (WAO) یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته برای کاهش غلظت ترکیبات آلی در فاضلاب‌های صنعتی، ترکیبات سمی و غیر قابل تجزیه بیولوژیکی، شیرابه زباله و... است. هدف این پژوهش تعیین راندمان روش اکسیداسیون مرطوب با هوا در تصفیه شیرابه زباله کارخانه کمپوست اصفهان است.

**روش بررسی:** نمونه شیرابه به حجم ۱/۵ لیتر وارد راکتور فولادی به حجم ۳ لیتر شد و تحت فشار ۱۰ bar و دماهای ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ °C و سه زمان ماند ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه قرار گرفت. نمونه در ۱۸ مرحله از برکه‌های ذخیره شیرابه در کارخانه کمپوست اصفهان به حجم ۲۰ لیتر گرفته و از روش WAO برای تصفیه شیرابه استفاده شد. راندمان حذف  $NO_3-N$ ،  $NH_4-N$ ،  $BOD_5$ ،  $COD$  و  $TSS$  بررسی شد.

**یافته‌ها:** نتایج نشان می‌دهد که راندمان حذف بیش از ۳۵٪ برای  $COD$ ، ۳۸٪ برای  $BOD_5$  و ۸۵٪ برای  $TSS$  در یک ساعت زمان ماند به دست آمد و حداکثر راندمان حذف  $NH_4-N$  ۵۳/۳٪ و  $NO_3-N$  ۷۳/۹٪ در طی فرایند به دست آمد.

**نتیجه‌گیری:** نتایج نشان داد که دمای واکنش بیشترین تاثیر در تجزیه مواد آلی دارد. و نیز راندمان حذف  $COD$ ،  $BOD_5$  در فرایند WAO با افزایش زمان ماند افزوده شد. همچنین نسبت  $BOD_5/COD$  به عنوان شاخص مهم از قابلیت تجزیه بیولوژیکی از نمونه شیرابه بررسی شد و بهبود این شاخص تا ۸۴٪ در این فرایند به دست آمد. در این مطالعه نشان داده شد که این فرایند در کاهش  $BOD_5$ ،  $COD$  و نیترات بسیار موثر است.

**واژگان کلیدی:** اکسیداسیون با هوا (WAO)،  $BOD$ ،  $COD$ ، نمونه شیرابه

۱- کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اراک

۲- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی یزد

۳- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی یزد

۴- دانشجوی دکترای بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اصفهان

## مقدمه

یکی از مایعات بسیار آلوده و سمی که موجب اثرات نامطلوبی بر محیط زیست و سلامتی می شود شیرابه زباله است (۱). در کنترل، جمع آوری، دفع و تصفیه این آلاینده بایستی دقت ویژه ای شود، زیرا عدم تصفیه، جمع آوری و دفع صحیح آن موجب آلودگی شدید آب های زیرزمینی و سطحی و خاک به ترکیبات آلی سمی و مقاوم در برابر تجزیه بیولوژیکی، ترکیبات ازته و ترکیبات آروماتیک و فنلی شده و موجب تهدید زندگی انسان و جانداران آبی می گردد (۲ و ۱). مقادیر بالای COD بین ۲۰۰۰۰-۲۰۰۰۰۰ mg/L و کم بودن مقادیر BOD منجر به کاهش نسبت  $COD/BOD_5 > 10$  می گردد. همچنین مقادیر بالای ازت آمونیاکی (۲۰۰۰-۵۰۰۰ mg/L) وجود انواع فلزات سنگین و ترکیبات گزنوبیوتیک نشان دهنده شدت بالای آلودگی این مایع غلیظ و اثرات طولانی مدت آن دارد (۳).

## نحوه تولید شیرابه زباله

در نتیجه نفوذ آب از طریق بارش در محل دفن زباله ها و یا از طریق انجام فرایندهایی نظیر کاهش اندازه زایدات و خرد کردن زباله ها و نیز در مرحله تجزیه بیولوژیکی در تولید کود کمپوست ترکیبات موجود در زباله در مایع اسیدی عبوری حل می گردد. در ابتدا به دلیل وجود هوا در بین زایدات تجزیه هوازی آغاز می گردد و دما در توده زایدات افزایش می یابد و گاهی به  $90^{\circ}\text{C}$  -  $80^{\circ}\text{C}$  می رسد. با کاهش مقادیر اکسیژن، تجزیه بی هوازی آغاز می شود و به دلیل تولید اسیدهای آلی pH به شدت کاهش می یابد. این عوامل (افزایش دما و کاهش pH) موجب آزاد شدن آب بین بافتی زایدات شده و غلظت بسیاری از آلاینده ها از جمله ترکیبات آلی و آمونیاکی و فلزات سنگین و... به شدت افزایش می یابد (۴).

از روش های تصفیه شیرابه می توان به ۱- تصفیه هوازی (شامل فرایندهای رشد چسبیده و رشد غیر چسبیده) مانند روش هوادهی گسترده و وتلند مصنوعی (۵) ۲- تصفیه بی هوازی (۶) ۳- استفاده از منعقدکننده ها (۷) و روش های شیمیایی مانند روش فنتون و الکتروفتون (۸ و ۹) ۴- روش های غشایی مانند

اسمز معکوس (۱۰) ۵- روش های فیزیکی و فیلتراسیون غشایی مانند نانو فیلتر (۳ و ۴) و روش جذب (۱۲) ۶- روش های مختلف اکسیداسیون پیشرفته مانند ازن زنی (۱۳ و ۱۴) ترکیبی از  $H_2O_2/UV$  و  $O_3/H_2O_2$  و در ترکیب با فنتون (۱۵) اشاره کرد. در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته ترکیبی از اکسید کننده قوی مانند ازن، تابش پرتو ماورا بنفش (۱۴ و ۱۵)، حرارت و فشار (۱۶ و ۱۷) و  $H_2O_2$  استفاده می گردد. در بین روش های مختلف تصفیه فیزیکی و شیمیایی، فرایند AOP از روش های قوی در تثبیت آلاینده های شیرابه است.

یکی از روش های اکسیداسیون پیشرفته، روش اکسیداسیون مرطوب می باشد. فرایند اکسیداسیون مرطوب با هوا (Wet air oxidation (WAO)) یکی از فرایندهای احیا آلودگی شدید محیط های آبی به مواد سمی و مواد آلی مانند فاضلاب های صنعتی (۲۰-۱۸) و پیش تصفیه لجن حاصل از تصفیه خانه ها (۲۱ و ۲۲) است. این روش با تنظیم دما و فشار مناسب و با تزریق مقادیر مشخصی از اکسیدان (هوا، اکسیژن، پراکسید هیدروژن، ازن و...) انجام می گیرد (۲۳). در این روش مواد آلی در فاز مایع تحت دمای  $350^{\circ}\text{C}$  -  $100^{\circ}\text{C}$  و فشار بین ۲۰-۵ bar قرار گرفته و اکسیدان ویژه ای نظیر هوا، اکسیژن، پراکسید هیدروژن و... تزریق می گردد (۲۴). این روش دارای ظرفیت بالایی در تبدیل ترکیبات مقاوم و پیچیده موجود در شیرابه به ترکیبات ساده تر یا قابلیت تجزیه بیولوژیکی است. این فرایند در غلظت های بالای COD بین  $150000$  -  $10000$  بهره برداری می گردد. از مزایای این روش نیاز به تاسیسات کوچک، بهره برداری آسان و راندمان بالا حدود ۸۰٪ می باشد (۲۵).

## مواد و روش ها

**نمونه شیرابه:** در این مطالعه نمونه شیرابه از برکه های ذخیره شیرابه در کارخانه کمپوست اصفهان گرفته شد. در هر مرحله مقدار ۲۰ لیتر نمونه در ظروف پلاستیکی گرفته و برای جلوگیری از تغییر در خصوصیات فیزیکوشیمیایی شیرابه خام

هوای ورودی فشار درونی روی ۱۰ bar تنظیم شد. به منظور بررسی عملکرد راکتور و فرایند WAO مقادیر بار آلی (COD و  $BOD_5$ )، آمونیاک، نیترات و TSS بررسی شد. COD و  $BOD_5$  طبق روش موجود در قسمت 5220D کتاب استاندارد متد، انجام پذیرفت (۲۶). همچنین برای سنجش آمونیاک و نیترات از دستگاه Dr 2000 استفاده گردید. پارامترهای دیگر نظیر pH، دما و EC نیز قبل و بعد از راکتور به کمک دستگاه pH سنجش گردید.

### یافته ها

در این مطالعه به بررسی اثر دما، زمان ماند و فشار که پارامترهای اصلی در فرایند WAO هستند، می پردازد. نتایج نشان داد که تغییرات فشار در دمای  $300^{\circ}C$  تاثیر زیادی بر راندمان حذف COD و بهبود عملکرد راکتور نداشت. فشار در گستره بین ۱۲-۶ بار مورد بررسی قرار گرفت و سپس فشار ۱۰ bar به عنوان فشار بهینه انتخاب گردید. در این فشار بیشترین راندمان به دست آمد.

### حذف مواد آلی (COD و $BOD_5$ )

تاثیر دما بر روی اکسیداسیون شیرابه زیاله کارخانه کمپوست در رنج دمایی  $300-100^{\circ}C$  مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۱ اثر تغییرات دما در حذف COD در زمان های ماند مختلف آمده است. در شکل مشخص است که در دماهای بالاتر از  $100^{\circ}C$  تجزیه مواد آلی و تولید محصولات نهایی ( $CO_2$  و  $H_2O$ ) افزایش می یابد. در دمای  $300^{\circ}C$  و زمان ماند ۹۰ دقیقه غلظت COD از  $118/25 g/L$  به مقدار  $80/1 g/L$  کاهش یافت که بیانگر ۳۲٪ راندمان حذف است. در این دما بیشترین مقدار راندمان به دست آمد. در دمای  $100^{\circ}C$  و  $200^{\circ}C$  و در زمان ماند ۳۰ min مقادیر حذف COD به ترتیب برابر با ۶/۷٪ و ۱۶/۵۴٪ به دست آمد. همان گونه که در شکل ۱ مشاهده می شود با افزایش مقدار دما و زمان واکنش راندمان حذف COD افزایش می یابد.

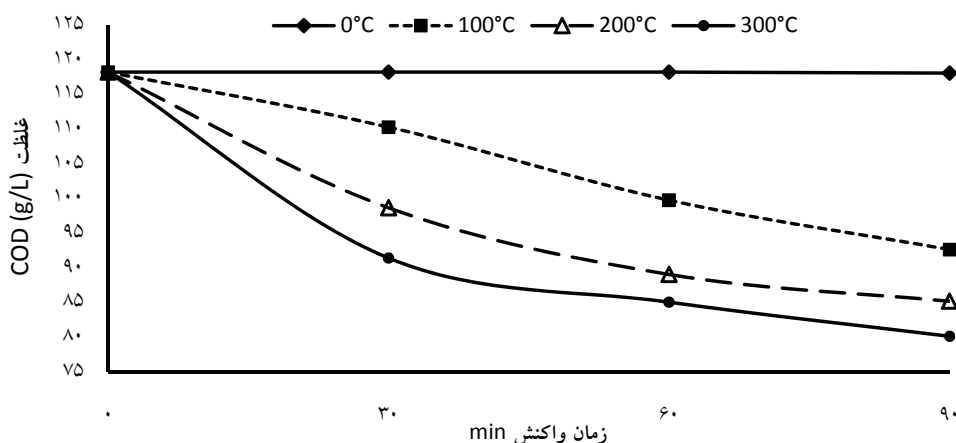
در جای خنک نگه داری شد. برخی از خصوصیات شیرابه خام در جدول ۱ آمده است. مقادیر بالای COD و  $BOD_5$  در جدول نشان دهنده جوان بودن شیرابه زیاله است.

مراحل انجام: از راکتوری به حجم ۳ لیتر که قادر به تحمل فشار ۱۰۰ bar و مجهز به شیر تخلیه فشار، فشار سنج، محل تزریق و خروج نمونه و.... استفاده گردید. نمونه آماده شده به حجم ۱۵۰۰ سی سی وارد راکتور فولادی (ضد زنگ) شد. جهت آماده سازی نمونه و تنظیم pH تا حدود ۹-۸ از آب آهک ۱۰٪ استفاده شد. همچنین برای حذف مقداری از آمونیاک از هوادهی (۱۵ L/min) به مدت ۲ ساعت و در نهایت ته نشینی در قیف ایمهاف به مدت ۱ ساعت استفاده شد. کار در سه حرارت  $100^{\circ}C$ ،  $200^{\circ}C$  و  $300^{\circ}C$  در سه زمان ماند ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه انجام گرفت. جهت تامین دما از هیتر مدل HACH و نیز برای تنظیم فشار و نیز تامین  $O_2$  مورد نیاز از کپسول اکسیژن خالص استفاده شد.

جدول ۱: خصوصیات فیزیکوشیمیایی شیرابه خام

| اجزا     | غلظت (g/L) |                |              |
|----------|------------|----------------|--------------|
|          | میانگین    | حداقل و حداکثر | انحراف معیار |
| COD      | ۱۱۸/۲      | ۹۸-۱۴۷         | ۱۴/۴         |
| $BOD_5$  | ۷۵/۲       | ۵۴/۵-۹۹        | ۱۵/۳         |
| Ammonium | ۱۸۰/۲      | ۱۰۵/۸-۳۶۰      | ۹۹           |
| Nitrate  | ۵۷۸        | ۵۰۰-۶۸۰        | ۶۷/۲         |
| TSS      | ۳۹۹۰       | ۶۰۰-۵۸۰۰       | ۲۱۵۶         |
| EC       | ۹۷۹        | ۹۰۰-۱۱۰۰       | ۶۲/۸         |

قبل از ورود نمونه آماده به داخل راکتور، پیش گرمایش راکتور برای عدم تغییر خصوصیات شیرابه ورودی قبل از ورود به راکتور انجام گرفت. پیش گرمایش راکتور در دمای  $80^{\circ}C$  و به مدت ۲ ساعت انجام گرفت. پس از تنظیم اولیه دمای راکتور نمونه به حجم ۱۵۰۰ سی سی وارد راکتور شده و با تنظیم مقدار

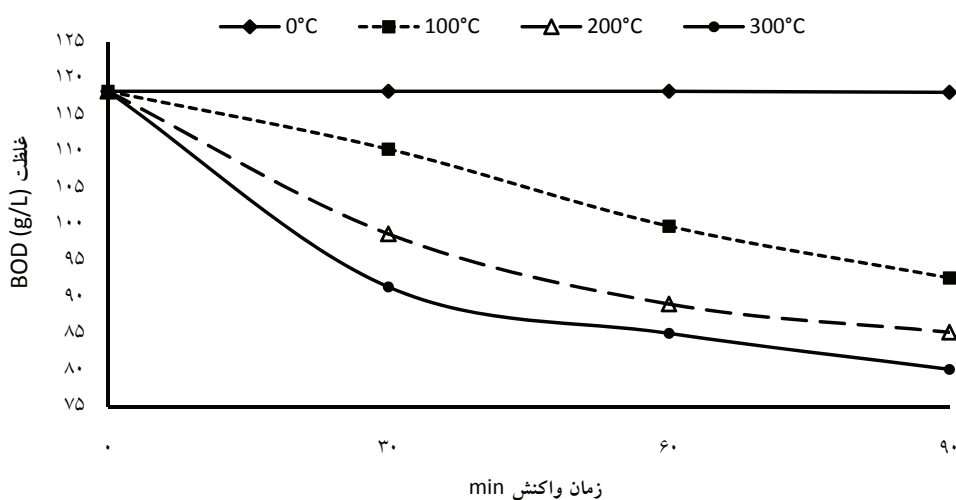


شکل ۱: تاثیر دما و زمان ماند واکنش بر راندمان حذف COD در فرایند WAO

این بیانگر تسریع در تجزیه مواد آلی مقاوم در این شرایط می باشد. افزایش دما و زمان ماند هر دو راندمان حذف COD را افزایش می دهد. در همه موارد بیشترین راندمان حذف مربوط به دمای  $300^{\circ}\text{C}$  و زمان ماند ۹۰ دقیقه است. با این وجود، هیچگاه حذف کامل مواد آلی در این آزمایش ها به دست نیامد. به هر حال کاهش COD در شرایط بهره برداری بالاتر شتاب می یابد. برای مطالعه تاثیر شرایط بهره برداری در مقدار حذف  $\text{BOD}_5$  با در نظر گرفتن فشار ثابت ۱۰ bar آزمایش ها انجام گرفت. مقادیر غلظت  $\text{BOD}_5$  بعد از ۳۰ دقیقه در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  از

۷۵/۲ g/L در شیرابه خام به مقدار ۴۵/۸ g/L رسید که بیانگر ۳۹٪ راندمان حذف می باشد (شکل ۲). این نتایج بیشترین مقدار حذف این پارامتر را در این فرایند نشان می دهد. می توان اینگونه نتیجه گرفت که کاهش زمان ماند و افزایش دما تاثیر مستقیمی بر راندمان حذف  $\text{BOD}_5$  دارد و با کاهش زمان واکنش از مقدار ۹۰ دقیقه به ۳۰ دقیقه در دمای ثابت، راندمان حذف بهبود می یابد که این بیانگر رابطه معکوس زمان ماند با حذف  $\text{BOD}_5$  است..

رابطه معناداری بین حذف مواد آلی ( $\text{BOD}_5$  و COD) در دماهای مختلف مخصوصا در دماها بالاتر است.



شکل ۲: تاثیر دما و زمان ماند واکنش بر راندمان حذف BOD در فرایند WAO

**حذف ترکیبات نیتروژن دار ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3$ )**

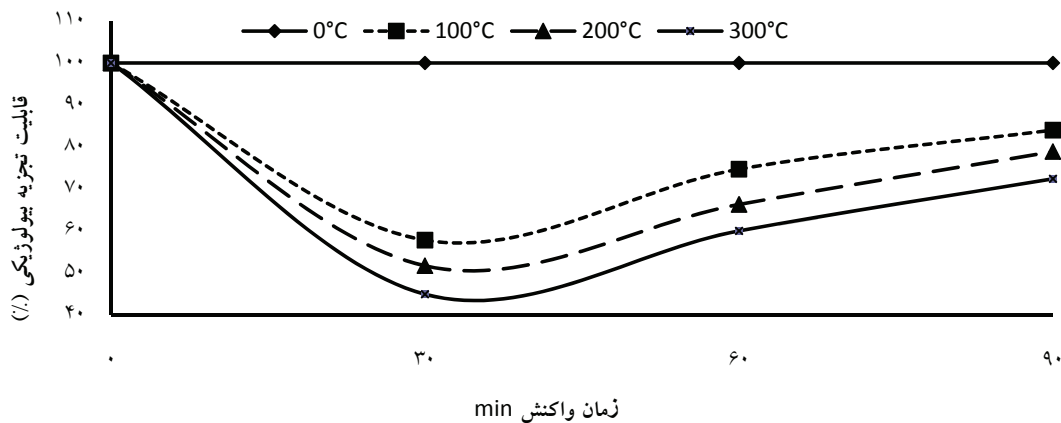
در این مطالعه حذف  $\text{NH}_4\text{-N}$  و  $\text{NO}_3$  در زمان های ماند و دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. مقدار متوسط  $\text{NH}_4\text{-N}$  از  $180/2 \text{ g/L}$  در شیرابه خام به مقدار  $300-84 \text{ mg/L}$  تغییر یافت. همچنین  $\text{NO}_3\text{-N}$  از  $578 \text{ mg/L}$  به مقادیر  $252-150/6 \text{ mg/L}$  کاهش یافت. نتایج در شکل های ۴ و ۵ آمده است.

حداکثر درصد حذف (راندمان)  $\text{NH}_4\text{-N}$   $53/3\%$  و برای  $\text{NO}_3\text{-N}$   $73/9-56/4\%$  به دست آمد. در مطالعه دیگری نیز

به طور کلی حذف کامل  $\text{BOD}_5$  و  $\text{COD}$  صورت نمی گیرد. برای مثال حداکثر درصد حذف  $\text{COD}$  در  $100^\circ\text{C}$  و  $60$  دقیقه،  $39/3\%$  است. در این فرایند به دلیل تجزیه مواد آلی سنگین به مولکول های کوچکتر  $\text{COD}$  افزایش می یابد.

**قابلیت تجزیه بیولوژیکی**

به نسبت  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  قابلیت تجزیه بیولوژیکی گویند. در دمای  $200^\circ\text{C}$  قابلیت تجزیه بیولوژیکی،  $78\%$  بهبود می یابد. با افزایش زمان ماند نیز، تجزیه بیولوژیکی بهبود می یابد. این نسبت در شیرابه خام  $64/6\%$  است که در دمای  $300^\circ\text{C}$  به



شکل ۳: تاثیر دما و زمان ماند واکنش بر بهبود قابلیت تجزیه

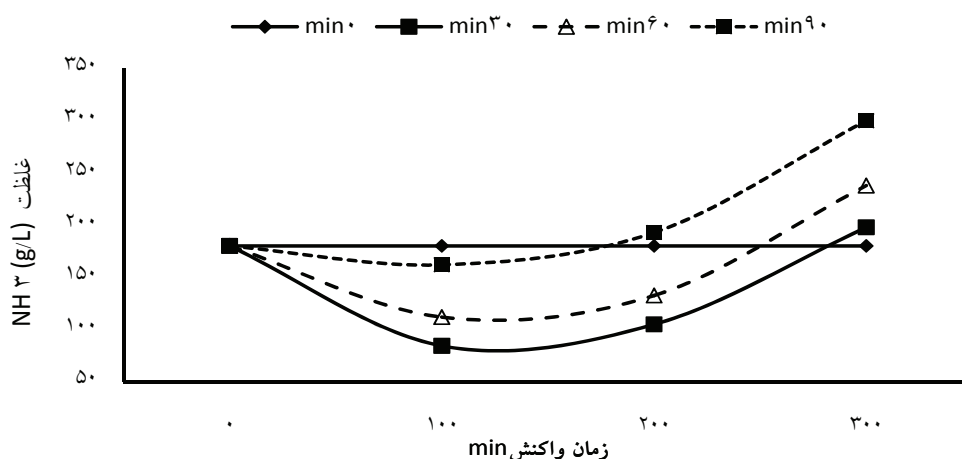
که بر روی تصفیه لجن با این فرایند انجام گرفت، مشابه این نتایج به دست آمد و تنها افزایش مقادیر  $\text{pH}$  از  $6/6$  به  $8-7/8$  نیز به دست آمد.

همان طور که مشاهده می شود با افزایش دما و زمان ماند بر مقادیر آمونیوم افزوده می شود به طوری که در دمای  $300^\circ\text{C}$  و زمان ماند  $90$  دقیقه مقدار متوسط  $300 \text{ g/L}$  رسید. یادآوری می شود مقادیر آمونیوم در شیرابه خام  $180/2 \text{ g/L}$  می باشد (شکل ۴). این بیانگر افزایش مقدار  $\text{NH}_4\text{-N}$  با افزایش پارامترهای بهره برداری است.

وجود ترکیبات آلی نیتروژن دار از جمله پروتئین ها در شیرابه خام و تجزیه و استخراج گروه های آمین در دما و فشار بالا می گردد که منجر به تشکیل مجدد  $\text{NH}_4\text{-N}$  و افزایش غلظت

مقدار  $84\%$  می رسد. همانگونه که در شکل ۳ مشاهده می شود افزایش دما و زمان ماند در این فرایند هردو به افزایش این نسبت می انجامد. یعنی استفاده از فرایند های بیولوژیکی بعد از این فرایند راحت تر انجام می گیرد. در دماهای بالاتر در اثر تجزیه بیشتر مواد آلی  $\text{pH}$  نمونه خروجی کاهش می یابد. این به دلیل تشکیل ترکیبات آلی اسیدی با زنجیره کوتاه تر است. همچنین در دماهای بالاتر از مقدار  $\text{COD}$  بیشتر کاسته می شود و به همان نسبت بر مقادیر  $\text{BOD}_5$  افزوده می شود. این عامل موجب اصلاح نسبت  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  خواهد شد.

به طور کلی مقدار قابلیت تجزیه بیولوژیکی  $42/2-82\%$  بهبود می یابد. در این مطالعه بیشترین مقدار قابلیت تجزیه بیولوژیکی در دمای  $300^\circ\text{C}$  و زمان ماند  $90 \text{ min}$  به دست آمد

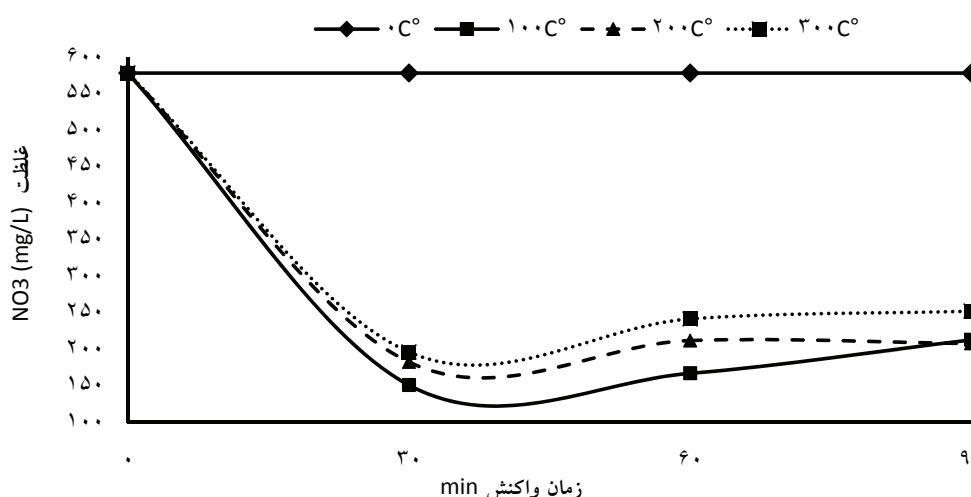


شکل ۴: تاثیر دما و زمان ماند واکنش بر غلظت NH<sub>4</sub>-N

#### آنالیز های آماری

آنالیز ANOVA بین تمام گروه ها در ورودی و خروجی راکتور بیانگر ارتباط آماری معنادار بین کاهش مواد آلی با تغییرات درجه حرارت است. مقایسه آنالیز ANOVA بین پارامترهای مختلف با درجه حرارت و زمان ماند بیانگر تاثیر بیشتر درجه حرارت نسبت به زمان ماند در حذف BOD COD، است. به طوری که معناداری آماری بین زمان ماندهای

این ترکیب همراه با افزایش پارامترهای بهره برداری می گردد. ولی به هر حال در دماهای پایین تر تشکیل NH<sub>4</sub>-N بسیار کمتر است. افزایش تولید آمونیوم و حذف بیشتر COD در دماها و زمان های واکنش بیشتر مشاهده می گردد. اما همانگونه که در شکل ۵ مشاهده می شود. حداکثر حذف NO<sub>3</sub>-N در دما و زمان واکنش کمتر رخ می دهد. به طور کلی میانگین درصد حذف NO<sub>3</sub>-N در این فرایند ۶۵٪ است.



شکل ۵: تاثیر دما و زمان ماند واکنش بر غلظت NO<sub>3</sub>

روش اکسیداسیون مرطوب با هوا پرداختند، بعد از انجام فرایند WAO و سپس فرایند بی هوازی راندمان حذف لینگین موجود در روزنامه به ۸۴ تا ۹۵ درصد رسید (۲۷).

در این بررسی مشخص شد که فرایند WAO دارای متوسط راندمان ۳۵-۶٪ در حذف COD است. دما به عنوان یک متغیر، دارای اهمیت زیادی در تجزیه مواد آلی در این فرایند است. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که مقدار کاهش BOD<sub>5</sub> به طور متوسط بین ۴۰-۶٪ در زمان ماند بین ۱-۰/۵ ساعت و در دمای بهره برداری بین ۳۰۰-۱۰۰°C و در فشار ۱۰ bar است. به دلیل وجود ترکیبات مقاوم آلی، حذف کامل COD به دست نیامد. همچنین ممکن است نیاز به به کار گیری دما، فشار و زمان ماند بالاتری برای راندمان بالاتر نیاز باشد. به دلیل تجزیه ترکیبات سنگین با مولکول های بزرگ به مواد آلی با ترکیبات ساده تر، مقدار COD در خروجی افزایش می یابد که در نتیجه علی رغم راندمان مطلوب فرایند، راندمان راکتور کم به نظر می آید (۲۷). به هر حال این روش به عنوان تصفیه کامل نبوده و همواره نیاز به استفاده از سایر روش ها بعد از این فرایند وود دارد. ولی می توان آن را به عنوان یک روش پیش تصفیه و کاهش سمیت و تجزیه اولیه مواد آلی برای آسان تر انجام شدن فرایندهای بیولوژیکی در نظر گرفت. در طی این فرایند ممکن است ترکیبات حد واسط و بینابینی به وجود آید. از جمله ممکن است اسید های چرب با زنجیره کوتاه (VFAs) تشکیل گردد که در نهایت با ادامه روند اکسیداسیون دی اکسید کربن و آب تولید می گردد. Abu-Hassan و همکارانش (۲۰۰۵) طی مطالعه ای روی حذف دترجنت های الکیل بنزن سولفونات خطی از فاضلاب به وسیله اکسیداسیون مرطوب با هوا، به تشکیل ترکیبات حد واسط مانند اسید های چرب کوتاه (VFAs) و اسید های آلی همچون اسید فرمیک، استیک و اسید پروپینیک در طی اکسیداسیون آلاینده های آلی پی برداند. با تشکیل این اسیدها pH از مقدار ۸ به ۴-۳ در طی مدت زمان ۶۰-۳۰ دقیقه رسید. همچنین غلظت اسید با افزایش دما و زمان ماند افزایش یافت (۲۸). شاید دلیل کاهش pH بعد از فرایند در این مطالعه،

مختلف و حذف COD دیده نشد. همچنین در حذف NH<sub>4</sub>-N زمان ماند تاثیر (p=۰/۰۰۰) بیشتری نسبت به دما (p=۰/۳۹) داشت. همچنین همانگونه که در جدول ۲ دیده می شود بر طبق آزمون همبستگی پیرسون بین COD و دما (p=-۰/۵۲۲) ارتباط وجود دارد. ولی ارتباطی میان حذف BOD<sub>5</sub> با دما دیده نشد. همچنین بین BOD<sub>5</sub> و COD ارتباط معناداری دیده نشد و بین COD زمان واکنش (p=-۰/۵۷۷) همبستگی منفی وجود دارد. نشان می دهد که در فرایند اکسیداسیون مرطوب با هوا افزایش زمان واکنش به دلیل انجام فرایند تجزیه اکسیداسیون مواد آلی افزایش می یابد.

جدول ۲: آنالیز همبستگی پیرسون برای داده های معنی دار

| Parameter          | COD      | NH <sub>4</sub> -N | NO <sub>3</sub> |
|--------------------|----------|--------------------|-----------------|
| Time               | —        | —                  | ۰/۴۵۲*          |
| Temperature        | -۰/۵۲۲** | ۰/۶۶۵**            | ۰/۵۰۷**         |
| COD                | —        | -۰/۴۳۰*            | ۰/۵۴۶**         |
| NH <sub>4</sub> -N | -۰/۴۳۰*  | —                  | ۰/۵۵۸*          |
| NO <sub>3</sub> -N | -۰/۵۴۶** | ۰/۵۵۸*             | —               |

\*(Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)  
 \*\* (Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

## بحث

فرایند اکسیداسیون با هوای مرطوب در دماها و فشار و زمان های ماند مختلف انجام شد. به دلیل وجود ترکیبات آلی مقاوم در شیرابه معمولاً تجزیه بیولوژیکی کم است. لذا نیاز به بهبود قابلیت تجزیه و پیش تصفیه وجود دارد. Verenich و همکارانش (۲۰۰۰) به افزایش تجزیه پذیری بیولوژیکی بعد از فرایند WAO پی بردند. همچنین استفاده از کاتالیزور در این فرایند بر افزایش راندمان حذف کمک می کند (۱۷). محققان دیگر بهبود تجزیه بیولوژیکی بعد از این فرایند را اثبات نمودند. Martin Fox و Tatsuya Noike (۲۰۰۴) به بررسی افزایش قابلیت تجزیه پذیری زایدات روزنامه توسط

نسبتاً مطلوب برای این فرایند است.

### نتیجه گیری

یکی از تلاش های محققین در زمینه مدیریت شیرابه، یافتن روش های مناسب جهت تصفیه بوده است. از آنجا که روش WAO موجب کاهش سمیت شیرابه و افزایش قابلیت تجزیه بیولوژیکی می گردد، لذا در صورت اصلاح راکتور و بهبود راندمان حذف، این روش می تواند کاربرد فراوانی در پیش تصفیه فاضلاب های غلیظ (با پتانسیل آلودگی بسیار بالا) داشته باشد. نتایج مطالعه حاضر، به خوبی تاثیر استفاده از این روش را در شکستن ترکیبات بزرگ حلقوی موجود در شیرابه را نشان می دهد کاهش pH، خوردگی جدار راکتور، نیاز به تنظیم pH قبل از فرایندهای بعدی، افزایش مقدار هدایت الکتریکی (EC)، افزایش مقدار آمونیاک با افزایش دما و هزینه های تامین انرژی و ... از محدودیت های این روش است.

مقادیر بالای آمونیوم، هدایت الکتریکی و قلیابیت می تواند، موجب افزایش سمیت در فاضلاب گردد و این امر بر مقادیر  $BOD_5$  و قابلیت تجزیه بیولوژیکی موثر خواهد بود شاید به دلیل افزایش آمونیوم در نمونه مقادیر  $BOD_5$  و قابلیت تجزیه باکتری ها و مصرف اکسیژن کاهش یابد.

برای بهبود راندمان این فرایند می توان از افزودن کاتالیزور های مناسب و یا دماهای و پارامتر های بهره برداری بالاتر استفاده کرد. ما در ادامه تحقیقات خود سعی در رفع معایب این روش و استفاده از روش های دیگر WAO، جهت بهبود راندمان حذف مواد آلی، ترکیبات از ته هستیم. با این حال برای ارزیابی نهایی این روش باید مطالعات مشابه بیشتری صورت گیرد.

### تشکر و قدردانی

این مطالعه بخشی از نتایج پایان نامه تحقیقاتی است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی در دانشکده بهداشت انجام گرفت لازم است از همه استادان، کارکنان آزمایشگاه، کارکنان کارخانه کمپوست شهر اصفهان و یزد و

همین موضوع باشد. به طوری که با وجود اصلاح pH قبل از ورود به راکتور، pH مایع خروجی به حدود ۶ کاهش یافت. همان طور که ترکیبات آلی به دی اکسید کربن اکسید می شود ترکیبات آلی نیتروژن دار نیز تولید آمونیوم می کنند. همچنین سایر ترکیبات از جمله گوگرد، فسفر و کلراید موجود در ترکیب شیرابه اکسید شده و اسید های معدنی تولید می گردد. این ترکیبات نیز می تواند موجب افت pH در خروجی راکتور گردد. TUNG-LI HUANG و همکاران (۲۰۰۱) مشاهده کردند با افزایش دما تا بیش از  $300^{\circ}C$  تولید آمونیاک افزایش و pH کاهش می یابد همچنین آمونیاک بیشتری به  $NO_3$  تبدیل می شود. با به کارگیری کاتالیزور، ضمن کاهش دما تا  $130^{\circ}C$ ، راندمان تبدیل آمونیاک به  $NO_3$  (۹۰ درصد) افزایش خواهد یافت (۲۹). مشابه این نتایج توسط Sutasinee Kaewpuang-Ngam و همکارانش (۲۰۰۴) به دست آمد. آنها مشاهده کردند که با افزایش زمان ماند و ایجاد شرایط قلیایی بر مقدار تشکیل یون نترات و حذف آمونیاک افزوده می شود (۳۰). به هر حال راکتور مورد مطالعه دارای راندمان مطلوبی در حذف آمونیاک نیست. تغییر در مقادیر pH می تواند تعادل بین  $NH_4-NH_3$  در راکتور را برهم زند. به طوری که بیشتر آمونیاک تولیدی از تجزیه ترکیبات آلی نیتروژن دار (از جمله پروتیین ها) مجدداً به آمونیوم تبدیل شده و وارد محلول گردد. این امر موجب افزایش شدید مقادیر آمونیوم با افزایش دما و زمان واکنش در راکتور می گردد. Chang-Mao Hung و همکارانش (۲۰۰۳) برای حذف آمونیاک، از فرایند کاتالیزوری اکسیداسیون مرطوب استفاده کردند. طبق این مطالعه در pH های بالاتر نسبت  $NH_3/NH_4$  موجود در محلول افزایش می یابد، در فرایند های غیر کاتالیزوری حداکثر راندمان حذف آمونیاک ۲۰ درصد می باشد. با افزایش زمان ماند و دما بر مقدار آمونیاک در فرایند غیر کاتالیزوری افزوده می شود، ولی در فرایند های کاتالیزوری از مقدار آمونیاک کاسته می شود (۳۱).

در این مطالعه راندمان حذف TSS بعد از فرایند با زمان ماند ۶۰ دقیقه و دمای  $200^{\circ}C$  حدود ۸۰٪ می باشد که بیانگر نتایج



که در تهیه راکتور زحمات زیادی کشیدند بدین وسیله تشکر و قدردانی گردد.

همچنین سایر افراد که در تهیه تجهیزات و لازم کمک نمودند و نیز از کارکنان کارخانه کمباین سازی و واگن پارس اراک

## منابع

- Ozturk I, Altinbas M, Koyuncu I, Arikan O, Gomec-Yangin C. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. *Waste Management*. 2003;23(5):441-46.
- Kurniawan TA, Lo WH, Chan G. Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;137(1):443-55.
- Trebouet D, Schlumpf JP, Jaouen P, Quemeneur F. Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical-nanofiltration processes. *Water Research*. 2001;35(12):2935-42.
- Kurniawan TA, Lo W, Chan G. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;129(1-3):80-100.
- Mulamootil G, Rovers F, McBean EA. *Constructed Wetlands for the Treatment of Landfill Leachates*. UK: Taylor & Francis, Inc; 1998.
- Pouliot JM. *Biological treatment of landfill leachate*. Ontario: The University of Western Ontario; 1999.
- Calli B, Mertoglu B, Inanc B. Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives. *Chemosphere*. 2005;59(6):819-29.
- Deng Y, Englehardt JD. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*. 2006;40(20):3683-94.
- Lin SH, Chang CC. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Research*. 2000;34(17):4243-49.
- Slater CS, Ahlert RC, Uchirin CG. Treatment of landfill leachates by reverse osmosis. *Environmental Progress*. 1983;2(4):251-56.
- Kihç MY, Kestioglu K, Yonar T. Landfill leachate treatment by the combination of physicochemical methods with adsorption process. *J Biol Environ Sci*. 2007;1(1):37-43.
- Wang F, Smith DW, El-Din MG. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment-A review. *Journal of Environmental Engineering and Science*. 2003;2(6):413-27.
- Imai A, Onuma K, Inamori Y, Sudo R. Effects of pre-ozonation in refractory leachate treatment by the biological activated carbon fluidized bed process. *Environmental Technology*. 1998;19(2):213-21.
- Wang F, El-Din MG, Smith DW. Oxidation of aged raw landfill leachate with O<sub>3</sub> only and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: treatment efficiency and molecular size distribution analysis. *Ozone: Science & Engineering*. 2004;26(3):287-98.
- Schulte P, Bayer A, Kuhn F, Luy T, Volkmer M. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> processes for the oxidation of hazardous wastes. *Ozone: Science & Engineering*. 1995;17(2):119-34.
- Shaw RW, Brill TB, Clifford AA, Eckert CA, Franck EU. *Supercritical water: A medium for chemistry*. *Chem Eng News*. 1991;69(51):26-39.
- Verenich S, Laari A, Kallas J. Wet oxidation of concentrated wastewaters of paper mills for water cycle closing. *Waste Management*. 2000;20(4):287-93.
- Lin SH, Ho SJ. Treatment of high-strength industrial wastewater by wet air oxidation-A case study. *Waste Management*. 1997;17(1):71-78.
- Klinke HB, Ahring BK, Schmidt AS, Thomsen AB. Characterization of degradation products from alkaline wet oxidation of wheat straw. *Bioresource Technology*. 2002;82(1):15-26.
- Levec J. Wet oxidation processes for treating industrial wastewaters. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. 1997;11(1):47-58.
- Khan Y, Anderson GK, Elliott DJ. Wet oxidation of activated sludge. *Water Research*. 1999;33(7):1681-7.
- Gen N. Wet oxidation: a pre-treatment procedure for sludge. *Waste Management*. 2002;22(6):611-6.
- Luck F. A review of industrial catalytic wet air oxidation processes. *Catalysis Today*. 1996;27(1-2):195-202.
- Wang LK, Hung YT, Shammass NK. *Advanced Physicochemical Treatment Technologies*. New York: Humana Press Inc; 2007.
- Cossu R, Haarstad K, Lavagnolo MC, Littarru P. Removal of municipal solid waste COD and NH<sub>4</sub>-N by phyto-reduction: A laboratory-scale comparison

- of terrestrial and aquatic species at different organic loads. *Ecological Engineering*. 2001;16(4):459-70.
26. APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th ed. Washington DC: American Public Health Association, 1992.
27. Fox M, Noike T. Wet oxidation pretreatment for the increase in anaerobic biodegradability of newspaper waste. *Bioresource Technology*. 2004;91(3):273-81.
28. Abu-Hassan MA, Mantzavinos D, Metcalfe IS. Wet air oxidation and ultrasound for the removal of linear alkylbenzene sulfonates from wastewater: the beneficial role of catalysis. *Topics in Catalysis*. 2005;33(1):141-8.
29. Huang TL, Macinnes JM, Cliffe KR. Nitrogen removal from wastewater by a catalytic oxidation method. *Water Research*. 2001;35(9):2113-20.
30. Takaaki S, Aika KKI. Selective wet-air oxidation of diluted aqueous ammonia solutions over supported Ni catalysts. *Water Research*. 2004;38(3):778-82.
31. Hung CM, Lou JC, Lin CH. Removal of ammonia solutions used in catalytic wet oxidation processes. *Chemosphere*. 2003;52(6):989-95.

## Leachate Treatment Using Wet Air Oxidation Processes

\*karimi B.<sup>1</sup>, Ehrampoush M.H.<sup>1</sup>, Mokhtari M.<sup>1</sup>, Ebrahimi A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Faculty of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Sadoughi University of Medical Science and Health service, Yazd, Iran

<sup>2</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

Received; 3 November 2010 Accepted; 22 January 2010

### ABSTRACT

**Background and Objectives:** Wet air oxidation (WAO) is One of the advanced oxidation process which reduce organic matter concentration from industrial wastewater, toxic and non biodegradable substances and, solid waste leachate, etc. In this study the efficiency of wet air oxidation method in leachate treatment generating from Esfahan Composting factory was Evaluated.

**Material and Methods:** The experiment was carried out by adding 1.5 Lit of pretreated leachate sample the steel reactor with the volume of 3L. The reactor then underwent 10 bar pressure at different temperature (100, 200 and 300 °C) and various retention time (30, 60 and 90 min). Leachate sample in 18 stages from composting factory in Isfahan in the volume of 20 Lit was taken and the WAO method, was used for pre-treatments. Removal efficiency of COD, BOD, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub> and TSS were examined.

**Results:** The results showed that the removal efficiency was more than 35% for COD, 38% for BOD, and 85% for TSS within one hour of reaction. The Maximum removal efficiency obtained in this study were 53.3% for NH<sub>4</sub>-N and 73.9 % for NO<sub>3</sub>-N.

**Conclusion:** the results indicate that the reaction temperatures are the most important factors affecting degradation of organic matter. COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiency by WAO process increased as the time of reaction went up. In addition, BOD<sub>5</sub>/COD ratios of the effluents, which are generally regarded as an important index of biodegradability of leachate sample, were determined and improved greatly as it reached to 84%. The WAO process presented in this paper is considered an efficient process for pretreatment of leachate, as the COD, BOD<sub>5</sub> and NO<sub>3</sub> reduction observed in leachate samples.

**Key words:** Wet air oxidation (WAO), COD and BOD removal, Leachate sample

---

\*Corresponding Author: karimibehroz@yahoo.com

Tel: +98 918 620 45 89 Fax: +98 861 41 73 509