

مقایسه سه فرایند اکسیداسیون پیشرفته در حذف مواد آلی از شیرابه کارخانه کمپوست اصفهان

بهرز کریمی^۱، محمد حسن احرامپوش^۲، مهدی مختاری^۳، اصغر ابراهیمی^۴

نویسنده مسئول: اراک، میدان بسیج، دانشگاه علوم پزشکی، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط karimibehroz@yahoo.com

دریافت: ۸۹/۱۱/۲۶ پذیرش: ۹۰/۰۱/۲۴

چکیده

زمینه و هدف: اکسیداسیون مرطوب با هوا (WAO) یکی از روش های اکسیداسیون پیشرفته برای کاهش غلظت ترکیبات آلی در فاضلاب های صنعتی، ترکیبات سمی و غیر قابل تجزیه بیولوژیکی، شیرابه زیاله و... است. هدف کلی این پژوهش تعیین راندمان سه روش اکسیداسیون مرطوب با هوا و اکسیداسیون مرطوب با پراکسید هیدروژن در حذف مواد آلی از شیرابه زیاله شهری اصفهان بوده است.

روش بررسی: نمونه شیرابه به حجم ۱/۵ Lit وارد راکتور فولادی به حجم ۳ Lit شد و تحت فشار ۱۰ bar و دماهای ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰°C و سه زمان ماند ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه قرار گرفت. نمونه در ۱۸ مرحله از برکه های ذخیره شیرابه در کارخانه کمپوست اصفهان به حجم ۲۰ Lit گرفته و از سه روش WAO، WPO و ترکیبی از WAO/GAC جهت پیش تصفیه شیرابه استفاده شد. از اکسیژن خالص و پراکسید هیدروژن ۳۰٪ به عنوان عامل اکسیداسیون استفاده شد.

یافته ها: راندمان حذف COD در روش WAO، ۳۳/۳-۷/۸٪ و BOD_5 ۵۰/۶-۱۴/۷٪ می باشد. راندمان حذف COD و BOD_5 در روش WPO به ترتیب، ۳۴-۴/۶٪ و ۵۰-۲۴٪ است. با افزودن GAC به راکتور راندمان حذف همه پارامترها بهبود یافت. حداکثر راندمان حذف به وسیله روش ترکیبی برای COD، ۴۸٪ و برای BOD_5 ، ۴۳/۶-۳۱٪ و نسبت COD/ BOD_5 هم تا ۹۰٪ افزایش یافت.

نتیجه گیری: در این مقاله از فرایند WAO و WPO برای پیش تصفیه شیرابه، و از فرایند ترکیبی WAO/GAC برای بهبود حذف مواد آلی و تصفیه شیرابه استفاده شد و نیز مشخص شد که فرایند اخیر در حذف مواد آلی مقاوم بسیار کارآمدتر است.

واژه گان کلیدی: شیرابه، کارخانه کمپوست، اکسیداسیون با هوای مرطوب، اکسیداسیون با هیدروژن، اکسیداسیون ترکیبی WAO/GAC

- ۱- کارشناس ارشد بهداشت محیط، مربی 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 اثرات نامطلوبی بر محیط زیست و سلامتی دارد، 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، آب های 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 ۳). مقادیر بالای COD بین $200000 - 200000 \text{ mg/L}$ و کم بودن مقادیر BOD_5 منجر به کاهش نسبت BOD_5/COD می گردد. همچنین مقادیر بالای ازت آمونیاکی ($5000 - 20000 \text{ mg/L}$) وجود انواع فلزات سنگین و ترکیبات گزنوبیوتیک نشان دهنده شدت بالای آلودگی این مایع غلیظ است (۴). برای تصفیه این فاضلاب آلوده از روش های تصفیه مختلفی می توان استفاده نمود. در بین روش های تصفیه روش های اکسیداسیون پیشرفته، مانند ازن زنی، ترکیبی از O_3/H_2O_2 و H_2O_2/UV و فنتون و ترکیبی از اکسید کننده های قوی مانند ازن، تابش پرتو ماورای بنفش، حرارت و فشار و H_2O_2 (۵ و ۶) و... بسیار مورد توجه قرار گرفته است. هدف از ترکیب اکسیدکننده های مختلف تولید رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet) است که دارای بیشترین پتانسیل اکسیداسیون (E°) بوده و سریعاً موجب تثبیت آلاینده های مقاوم، حلقوی، ترکیبات کلردار و فنل دار می گردد (۷). استفاده از روش های تصفیه فیزیکی و شیمیایی مانند انعقاد، لخته سازی و ترسیب شیمیایی معمولاً به عنوان پیش تصفیه شیرابه قبل از فرایندهای بیولوژیک مورد استفاده قرار می گیرد، ولی به دلیل مصرف زیاد مواد شیمیایی و تولید زیاد لجن برای تصفیه شیرابه کمتر مورد استفاده قرار می گیرد. از فرایندهای فنتون و فوتوفنتون برای تصفیه شیرابه قدیمی در محل دفن بهداشتی که دارای ترکیبات غیر قابل تجزیه است، استفاده می گردد (۸). از سایر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مانند ازن زنی H_2O_2/UV ، O_3/H_2O_2 ، $O_3/H_2O_2/UV$ هم به همراه روش های بیولوژیکی می توان استفاده نمود، اما این روش ها معمولاً

هزینه بر خواهند بود. یکی از روش های اکسیداسیون پیشرفته روش اکسیداسیون مرطوب است. فرایند اکسیداسیون مرطوب با هوا (Wet Air Oxidation (WAO) برای احیای آلودگی شدید محیط های آبی به مواد سمی و مواد آلی مانند فاضلاب های صنعتی (۷) و پیش تصفیه لجن حاصل از تصفیه خانه هاست (۸). در این روش با تنظیم دما و فشار مناسب و با تزریق مقادیر مشخصی از اکسیدان (هوا، اکسیژن، پراکسید هیدروژن، ازن و...) عمل اکسیداسیون مواد آلی انجام می گیرد (۹). مواد آلی در فاز مایع تحت دمای $350 - 100^\circ C$ و فشار بین $200 - 5 \text{ bar}$ قرار می گیرند. از پراکسید هیدروژن و کربن فعال دانه ای یا پودری می توان برای افزایش راندمان فرایند WAO استفاده کرد (۱۰). در این مطالعه به دلیل بالا بودن بار آلی شیرابه کارخانه کمپوست، از روش اکسیداسیون مرطوب با هوا (WAO) و روش های کاتالیزوری WAO مانند روش اکسیداسیون مرطوب با پراکسید هیدروژن Wet peroxide oxidation (WPO) و فرایند ترکیبی Granular activated carbon (WAO/GAC) استفاده شد. از مزایای این روش ها کاستن از بار آلی و افزایش قابلیت تجزیه بیولوژیکی و کاهش سمیت است و از معایب روش WAO افزایش مقدار آمونیاک و هزینه بالای فرایند است (۱۰). هدف کلی این پژوهش تعیین راندمان سه روش اکسیداسیون مرطوب با هوا و اکسیداسیون مرطوب با پراکسید هیدروژن و فرایند ترکیبی WAO/GAC در تصفیه شیرابه زباله کارخانه کمپوست شهر اصفهان است.

یافته ها

روش مطالعه توصیفی- تحلیلی و جامعه مورد بررسی، شیرابه حاصل از کارخانه کمپوست اصفهان است. شیرابه تولیدی از سالن دریافت، خرد کن، و ۳ سایت تخمیر حاصل آمده و پس از پیوستن به یکدیگر به سمت لاگون های تبخیری هدایت می شود. نمونه گیری در مدت ۴ ماه به صورت هفتگی، از ورودی شیرابه به لاگون های تبخیر انجام گرفت. نمونه گیری لحظه ای از محل کارخانه کمپوست در فصل تابستان

جدول ۱: چگونگی بهره برداری از راکتور با روش WAO

ترکیب اکسید کننده	اکسیژن خالص
فشار اکسیژن در هنگام بهره برداری	۱۰ bar
دما	۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ °C
حجم راکتور و نمونه	سه لیتر و حجم نمونه ۱۵۰۰ CC
مدت زمان انجام واکنش	۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه
طول مدت سرد شدن راکتور	۲-۳ ساعت

WAO در ایجاد شرایط اسیدی محیط قبل از ورود نمونه به داخل راکتور است. پس از تزریق ۱/۵ Lit نمونه به راکتور به ازای هر لیتر نمونه غلظت ۱، ۲/۵ و ۵ CC پراکسید هیدروژن (۳۰ w/v) به عنوان اکسید کننده به راکتور افزوده شد. پس از گذراندن مراحل آزمایش و سرد شدن راکتور پارامترهای مورد مطالعه سنجش شدند. جهت حذف اثر پراکسید هیدروژن در ایجاد نتایج کاذب در آزمون COD از روش تجزیه شیمیایی با افزودن pH استفاده شد. سرعت تجزیه پراکسید هیدروژن با افزایش pH افزایش می یابد. جهت تصفیه نمونه های فاضلاب با مقادیر بسیار بالای پراکسید هیدروژن ممکن است نیاز به افزودن pH تا ۱۲-۱۰ باشد. در این شرایط مقادیر معینی از NaOH برای افزایش pH تا ۱۱ و ۱۲ لازم است. خوانش COD هم بعد از ۲۴ ساعت صورت می گیرد. این روش به طور موثری از مداخله H₂O₂ در COD جلوگیری می کند. در نهایت از این روش جهت حذف مقادیر پراکسید هیدروژن باقی مانده در نمونه خروجی استفاده شد. لازم به ذکر است، افزایش pH هیچ تاثیری بر تبدیل مواد آلی در نمونه نخواهد داشت (۱۱).

روش WAO/GAC

راکتور مورد استفاده در این روش دارای خصوصیات مشابه با WAO است. به راکتور مقدار ۲ g/L کربن فعال دانه ای افزوده شد. برای کسب نتایج بهتر، pH محلول روی ۵/۵ مطابق مطالعه قبلی تنظیم شد (۱۳).

آماده سازی GAC: قبل از ورود GAC به راکتور، در دمای ۱۰۵ °C به مدت ۲۴ ساعت در کوره حرارت دید و سپس وارد دسیکاتور گردید. بعد از انجام واکنش ها در راکتور،

و پاییز سال ۱۳۸۸ مطابق با روش ارایه شده در استاندارد ۱۷۷۹ برای فاضلاب مورد قبول توسط موسسه تحقیقات صنعتی ایران و کتاب روش های استاندارد و آزمایشات آب و فاضلاب انجام گرفت. نمونه ها در ظروف ۲۰ لیتری جمع آوری شده و به آزمایشگاه دانشکده بهداشت محیط یزد منتقل شد. برای جلوگیری از ایجاد واکنش های ناخواسته در خصوصیات فیزیکوشیمیایی شیرابه خام در جای خنک نگه داری شد. جهت جلوگیری از هرگونه تغییر در خصوصیات کیفی قبل از شروع آزمایشات نمونه خوب به هم زده می شد. کلیه آزمایشات در هر مرحله ۵ بار تکرار شد و میانگین و راندمان حذف به دست آمد.

روش WAO

از راکتوری به حجم ۳ لیتر که قادر به تحمل فشار تا ۱۰۰ bar بوده و مجهز به شیر تخلیه فشار، فشار سنج، محل تزریق و خروج نمونه و..... (ساخت شرکت کمباین سازی اراک) بود، استفاده گردید. نمونه آماده شده به حجم ۱/۵ Lit وارد راکتور فولادی (ضد زنگ) شد. با توجه مقالات، مطالعه در سه حرارت ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ °C و در سه زمان ماند ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه انجام گرفت. برای تعیین فشار مطالعه پیلوت اولیه صورت گرفت و فشار ۱۰ بار به عنوان بهترین فشار انتخاب شد. جهت تامین و تنظیم دما از هیتر مدل HACH و برای تنظیم فشار و نیز تامین O₂ مورد نیاز جهت اکسیداسیون، از کپسول اکسیژن خالص استفاده شد. قبل از ورود نمونه آماده به داخل راکتور، پیش گرمایش راکتور در دمای ۸۰ °C و به مدت ۲ ساعت صورت گرفت. پس از تنظیم اولیه دمای راکتور نمونه به حجم ۱/۵ Lit وارد راکتور شده و با تنظیم مقدار هوای ورودی فشار درونی روی ۱۰ bar تنظیم شد. چگونگی بهره برداری از راکتور با روش WAO جدول ۱ آمده است (۹).

روش WPO

راکتور مورد استفاده برای روش WPO نیز دارای خصوصیات مشابه است. واکنش اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن در راکتور تحت فشار بالا (۱۰ bar) انجام گرفت. تنها تفاوت این روش با

از جداول پیداست که در دماهای بالاتر از 100°C تجزیه مواد آلی و تولید محصولات نهایی (H_2O و CO_2) افزایش می یابد. در دمای 300°C و زمان ماند ۹۰ دقیقه در روش WAO غلظت COD از $113/3 \text{ g/L}$ به مقدار $75/9 \text{ g/L}$ کاهش یافت که بیان گر ۳۳٪ راندمان حذف است. در حالی که در روش WAO/GAC در همین شرایط راندمان حذف COD به $56/3$ افزایش یافته است. سایر نتایج در جداول ۲ و ۳ آمده است. با این وجود، هیچ گاه حذف کامل مواد آلی در این آزمایشات به دست نیامد. به هر حال کاهش COD در شرایط بهره برداری بالاتر افزایش می یابد.

فرایند WPO

با افزایش دما و زمان ماند و غلظت H_2O_2 در فرایند WPO، راندمان حذف COD بهبود یافت. به طوری که در دمای 300°C ، زمان ماند ۹۰ دقیقه و غلظت $5 \text{ H}_2\text{O}_2, \text{ ppm}$ حداکثر راندمان حذف COD ($39/5$) به دست آمد (جدول ۳). مطالعه تاثیر شرایط بهره برداری در حذف BOD_5 با در نظر گرفتن فشار ثابت ۱۰ بار انجام گرفت. مقادیر غلظت BOD_5 در روش WPO بعد از ۳۰ دقیقه در دمای 300°C از $79/4 \text{ g/L}$ در شیرابه خام به مقدار $47/8 \text{ g/L}$ رسید که بیان گر ۳۹٪ راندمان حذف است.

از سانتریفیوژ با دور 6000 rpm در مدت ۱۵ دقیقه، جهت جداسازی GAC قبل از انجام آنالیزهای شیمیایی استفاده گردید. همه مراحل تهیه و آماده سازی کربن فعال دانه ای مطابق مطالعه K_{10}MY و همکاران صورت پذیرفت (۱۳). پارامترهای مورد بررسی: به منظور بررسی عملکرد اکتور و مقایسه سه فرایند اکسیداسیون مقادیر بار آلی (COD و BOD_5)، برحسب روش های استاندارد C-5220-B و B-5210 صورت گرفت (۱۴). داده های حاصل از انجام آزمایش با نرم افزار SPSS Ver.13 و با آزمون ANOVA و t-text دو نمونه ای مستقل مورد ارزیابی قرار گرفتند.

بحث

مطالعه در سه دمای 100°C ، 200°C و 300°C و زمان ماند ۹۰-۳۰ دقیقه انجام شد. در جداول ۲ و ۳ راندمان حذف پارامترهای مختلف توسط هر سه فرایند در دماها و زمان های ماند مختلف بررسی شده است.

فرایند WAO و فرایند ترکیبی WAO/GAC

در جدول ۲ و ۳ اثر تغییرات دما و زمان ماند در راندمان حذف دو پارامتر COD و BOD_5 در سه روش WAO، WAO/GAC و WPO آمده است.

جدول ۲: راندمان حذف (%) پارامترهای مختلف توسط فرایند اکسیداسیون مرطوب با اکسیژن خالص و فرایند ترکیبی WAO/GAC در دماها و زمان های ماند مختلف

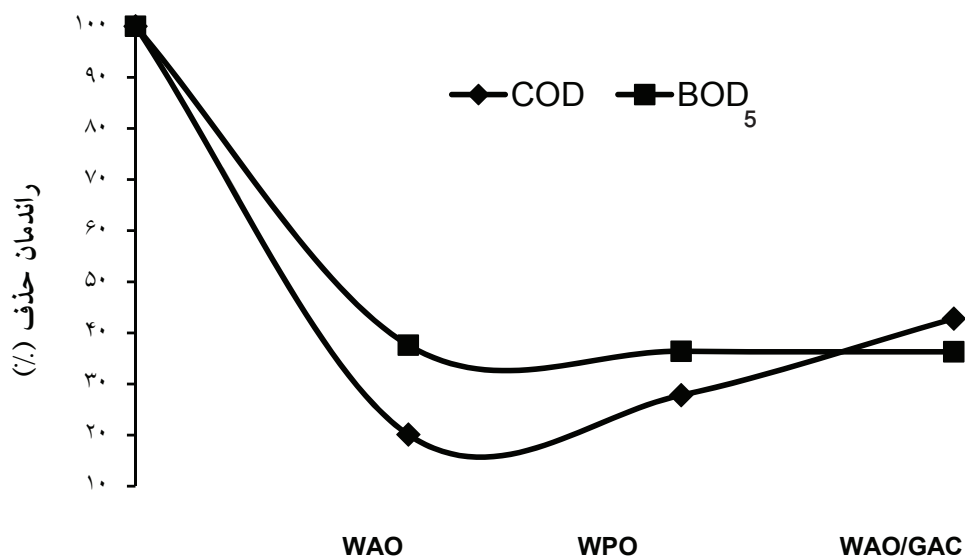
پارامترها	شیرابه خام (g/L)	روش دما زمان (min)	WAO/GAC			WAO		
			300°C	200°C	100°C	300°C	200°C	100°C
COD	۱۱۳/۳	۳۰	۴۳/۵	۴۱	۳۵	۱۹	۱۲/۶	۷/۸
		۶۰	۴۶	۴۱/۷	۳۳	۲۴/۶	۱۶/۲	۱۵/۲
		۹۰	۵۶/۳	۴۸	۴۱/۴	۳۳/۳	۲۸/۳	۲۴
BOD_5	۷۹/۴	۳۰	۴۳/۶	۳۵/۴	۳۷/۷	۵۰/۶	۴۷/۳	۴۴/۶
		۶۰	۴۱/۴	۳۴/۸	۳۵/۳	۴۵/۹	۴۱/۳	۳۱
		۹۰	۳۵	۳۳	۳۱	۳۸/۵	۲۵/۳	۱۴/۷

جدول ۳: راندمان حذف (%) پارامترهای مختلف توسط فرایند اکسیداسیون مرطوب با پراکسید هیدروژن (WPO) در دماها و زمان های ماند مختلف

پارامترها	شیء رابه خام (g/l)	روش دما زمان (min)	۱ ppm			۲/۵ ppm			۵ ppm		
			۳۰۰°C	۲۰۰°C	۱۰۰°C	۳۰۰°C	۲۰۰°C	۱۰۰°C	۳۰۰°C	۲۰۰°C	۱۰۰°C
COD	۱۱۳/۳	۳۰	۴/۵	۴/۶۶	۱۶	۱۵	۲۱/۷	۱۹/۵	۲۰/۶	۱۰/۸	۲۱/۳
		۶۰	۲۷/۵	۶/۶	۲۴/۸	۲۳/۶	۳۲/۸	۲۶	۲۹	۳۳/۷	۳۰
		۹۰	۴۲	۱۲	۳۴	۳۱/۵	۴۴	۳۶/۳	۳۲	۳۴	۳۹/۴
BOD ₅	۷۹/۴	۳۰	۳۲/۵	۳۹	۲۰/۷	۲۵/۷	۱۰/۴	۳۹	۲۴	۳۱/۵	۳۱/۹
		۶۰	۲۶/۳	۳۵/۷	۳۹/۷	۲۹/۸۵	۲۱/۵	۴۰/۵	۳۷	۳۵	۳۶/۷
		۹۰	۳۴/۳	۳۰	۴۵/۳	۳۶/۶	۳۱/۷	۴۴	۴۰/۳	۴۱/۸	۵۰

در حالی که راندمان حذف BOD₅ در این روش چندان تغییری با روش WPO ندارد. دلیل این امر می تواند به خاطر جذب مولکول های شکسته شده به وسیله کربن فعال و افزایش ترکیبات مقاوم تر در محلول باشد.

در حالی که در روش WAO/GAC در همین شرایط راندمان حذف BOD₅ ۳۱٪ است. مقایسه راندمان حذف سه روش WAO، WPO و WAO/GAC در حذف COD و BOD₅ در شکل ۱ آمده است. همانطور که مشاهده می شود، بیشترین راندمان حذف COD مربوط به فرایند ترکیبی WAO/GAC است.



شکل ۱: مقایسه راندمان حذف سه روش WAO، WPO و WAO/GAC در حذف COD و BOD₅

نتیجه گیری

این مطالعه در مورد فرایند اکسیداسیون با هوای مرطوب با استفاده از سه روش WAO، WPO و WAO و به کارگیری کربن فعال دانه ای همراه با WAO، بر روی شیرابه کارخانه کمپوست است. نمونه شیرابه دارای pH کم و نیز قابلیت تجزیه بیولوژیکی پایین است.

فرایند WAO

فرایند اکسیداسیون با هوای مرطوب در دماها و فشار و زمان های ماند مختلف انجام گرفت. به دلیل وجود ترکیبات آلی مقاوم در شیرابه معمولاً قابلیت تجزیه بیولوژیکی کم است. برای بهبود قابلیت تجزیه، از فرایند WAO برای پیش تصفیه استفاده شد. با توجه به وجود ترکیبات مقاوم در شیرابه زباله راندمان حذف COD کم به دست آمد. به طور متوسط راندمان حذف COD در فرایند WAO، ۳۳/۳-۷/۸٪ است. این روش قادر به حذف همه بار آلی در مدت زمان محدود نیست. همچنین ممکن است نیاز به کارگیری دما، فشار و زمان ماند بالاتری برای افزایش راندمان باشد. به دلیل تجزیه ترکیبات سنگین و مولکول های بزرگ ترکیبات آلی به ترکیبات ساده تر مقدار COD افزایش می یابد که در نتیجه علی رغم راندمان مطلوب فرایند، راندمان راکتور کم به نظر می آید. در طی این فرایند ممکن است ترکیبات حد واسط و بینابینی از جمله اسیدهای چرب با زنجیره کوتاه (VFAs) به وجود آید. شاید دلیل کاهش pH بعد از فرایند همین موضوع باشد. به طوری که از مقدار متوسط ۷-۸ در ورودی به ۵-۶ در خروجی کاهش می یابد (۱۲). در مطالعه ای که توسط Abu-Hassan همکارانش (۲۰۰۵) روی حذف دترجنت های الکیل بنزن سولفونات خطی از فاضلاب به وسیله اکسیداسیون مرطوب با هوا انجام شد به این نتیجه رسیدند که افزایش دما در طی فرایند بر مقدار حذف COD می افزاید. آلاننده های آلی در طی فرایند اکسیداسیون مرطوب ترکیبات حد واسط با ظرفیت اکسیداسیون بیشتر مانند اسیدهای چرب کوتاه (VFAs) و اسید های آلی همچون اسید فرمیک، استیک و اسید پروپیونیک تولید می کند. با تشکیل این

اسیدها pH از مقدار ۸ به ۴-۳ در طی مدت زمان ۳۰-۶۰ min رسید. همچنین غلظت اسید با افزایش دما و زمان ماند افزایش یافت (۱۵). روند تغییرات BOD₅ و COD و تغییرات pH در این مطالعه شباهت زیادی به مطالعه اخیر داشت. بنابراین می توان انتظار داشت که با افزایش دما بر مقدار راندمان حذف COD افزوده شود، به طوری که راندمان حذف COD در دمای ۱۰۰°C به طور متوسط ۲۸/۳-۷/۸٪ است، و در دمای ۳۰۰°C به ۳۲/۳-۱۹٪ رسید. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که مقدار کاهش BOD₅ در فرایند WAO به طور متوسط بین ۵۰/۶-۱۴/۷٪ در زمان ماند بین ۱/۵-۰/۵ ساعت و در دمای بهره برداری بین ۳۰۰-۱۰۰°C و در فشار ۱۰ بار است. در دمای ۱۰۰°C راندمان حذف BOD₅، ۴۷/۳-۱۴/۶٪ و در ۳۰۰°C به ۵۰/۶-۳۸/۵٪ افزایش یافت (جدول ۲). کاهش مقادیر COD و افزایش BOD₅ بیانگر افزایش قابلیت تجزیه است.

فرایند WPO:

روش WPO در بسیاری از فرایندهای صنعتی از قبیل فاضلاب صنایع غذایی (۱۶) حذف رنگ از صنعت نساجی، تصفیه لجن فاضلاب، تصفیه صنایع دارویی و تولید مواد شیمیایی، تجزیه مواد آلی و ترکیبات سلولزی (۱۷) پیش تصفیه بخار آب تولیدی از فرایندهای فراوری مواد غذایی، تصفیه شکر، تولید قهوه و ... مورد استفاده قرار گرفته است (۱۸). به دلیل استفاده از پراکسید هیدروژن در دما و فشار بالا بر قدرت اکسیداسیون و تشکیل رادیکال های اکسیدکننده افزوده می شود. استفاده از این فرایند موجب بهبود راندمان حذف COD می گردد. راندمان حذف این فرایند در حذف COD در دمای ۱۰۰°C، ۱۱/۹۵-۴/۶٪ و در دمای ۳۰۰°C به ۳۴-۱۶٪ در غلظت پراکسید هیدروژن ۱ mL افزایش یافت. راندمان حذف COD در دمای ۱۰۰°C، و حداکثر غلظت مصرفی پراکسید هیدروژن ۲/۲-۳۲/۲٪ و در دمای ۳۰۰°C، ۳۹-۲۱٪ افزایش یافت. راندمان حذف BOD₅ نیز در غلظت ۵ پراکسید هیدروژن در دمای ۱۰۰°C، ۴۰/۳-۲۳/۹٪ و در ۳۰۰°C به ۵۰/۰۵-۳۱/۹٪ رسید. راندمان حذف BOD₅ نسبت به مرحله

کوچکتر تجزیه می شوند. افزایش تعداد مولکول ها در محیط موجب افزایش سطح تماس این ترکیبات آلی با دی کرومات مورد استفاده در آزمایش COD می گردد و موجب افزایش COD می شود.

WAO در ترکیب با GAC

با افزودن GAC به راکتور راندمان حذف COD بهبود یافت. حداکثر راندمان حذف به وسیله این روش برای COD، ۴۸٪ بود، در حالی که حداکثر راندمان حذف WAO به تنهایی ۳۳٪ است. از معایب این روش مصرف زیاد انرژی و GAC که نیاز به احیای مجدد، است. به هر حال در بین سه روش مورد مطالعه این روش برای حذف مواد آلی و آمونیاک مناسب تر است. راندمان حذف BOD_5 در این روش ۴۳/۶-۳۱٪ و نسبت BOD_5/COD هم تا ۹۰٪ افزایش یافت.

برخی از محققان روش تلفیقی WAO با کربن فعال GAC را به علت ایجاد خاصیت سیزژیست، به عنوان یک گزینه مناسب جهت تصفیه شیرابه می دانند. WAO قادر به اکسیداسیون اولیه ترکیبات آلی به حالت اکسید شده پایدارتر و نیز تجزیه آلاینده های درشت و مقاوم به مولکول های کوچک، و در نتیجه تشکیل CO_2 و H_2O آب می گردد. در حالی که GAC موجب افزایش سرعت واکنش در فرایند تجزیه، از طریق تشکیل رادیکال های H_2O می شود. از طریق رادیکال های OH° به سرعت با ترکیبات هدف در شیرابه واکنش داده و موجب تجزیه نهایی شیرابه می گردد. افزایش اکسیداسیون ترکیبات آلی توسط WAO در شیرابه، به مقدار اولیه GAC و زنجیره واکنش های تجزیه WAO بستگی دارد. در این مورد WAO با تاثیر بر تجزیه مولکول ها، موجب افزایش جذب در گروه های پیرولیک موجود در لایه گرافنیک در GAC، (که همان سطح بازال الکترون است) می شود و به دلیل کاهش گرفتگی میکروپرزها در GAC قدرت جذب افزایش می یابد (۱۹). در ضمن برای احیای کربن فعال می توان از روش WAO استفاده کرد. احیا کربن فعال به وسیله حرارت دادن به کربن در دمای $700-900^\circ C$ صورت می گیرد. در

قبل افزایش یافت (جدول ۳). اما همان گونه که مشاهده می شود راندمان در دمای $300^\circ C$ بیشتر است. در مطالعه ای که توسط Rodr guez, E. M و همکاران جهت تجزیه آتازین و با استفاده از روش اکسیداسیون مرطوب با پراکسید هیدروژن انجام گردید دیده شد که با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تزریقی بر تجزیه مواد آلی افزوده شد. همچنین تزریق اکسیژن در این شرایط به راندمان کار می افزاید. نتایج این مطالعه نیز بررسی اخیر را تایید می کند (۱۷). بر طبق مطالعه ای که توسط Cezar Catrinescu و همکاران در سال ۲۰۰۳ بر روی تجزیه فنل با اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن صورت گرفت، دیده شد که راندمان حذف COD در دماهای بالاتر از ۵۰ سریعا افزایش می یابد، ولی در دماهای بالاتر از $100^\circ C$ این روند ادامه نیافته و از راندمان حذف COD با افزوده شدن دما راندمان کاهش می یابد. این تاثیر می تواند به دلیل افزایش سرعت تجزیه H_2O_2 به اکسیژن و آب در دماهای بالاتر باشد. در زمان های ماند بیشتر از ۱۲۰ دقیقه با افزایش دما شیددا از راندمان حذف COD کاسته می شود و راندمان حذف در دماهای کمتر بیشتر می شود (۱۸). دما های مورد استفاده در این مطالعه بیش از $100^\circ C$ است. بر طبق مطالعه فوق افزایش دما موجب تجزیه اکسیدان مصرفی (پراکسید هیدروژن) در محیط به آب و اکسیژن می گردد. و عملا از قدرت اکسیداسیون با افزایش دما کاسته می شود. از سوی دیگر، با افزایش دما در محیط ترکیباتی همچون کربنات و بی کربنات افزوده خواهد شد. افزایش این ترکیبات در محیط واکنش موجب حذف رادیکال های موجود از جمله رادیکال های هیدروکسیل (که در نتیجه تجزیه پراکسید هیدروژن به وجود می آید) می شود. به علاوه، در اثر افزایش دما بر مقادیر تولید CO_2 در درون راکتور افزوده می شود. این عوامل موجب کاهش راندمان تجزیه COD با افزایش دما خواهد شد (۱۷). از سوی دیگر با توجه به وجود مولکول های بسیار سنگین و درشت در شیرابه زباله کارخانه کمپوست، با افزایش دما تحت شرایط ایجاد شده یعنی قرارگیری این ترکیبات در فشار بسیار بالا، این به ترکیبات

قرار گرفتند. آنالیز آماری ANOVA برای مقایسه سه روش با ضریب اطمینان (۰/۹۵) و مقدار $\alpha = 0/05$ ، اختلاف معنی داری بین روش WAO با روش WPO و روش WAO/GAC، $P = 0/025$ نشان می دهد. آزمون t دو نمونه ای مستقل بین دو روش WAO و WAO/GAC مقدار $P = 0/03$ را نشان می دهد، اما بین دو روش WAO و WPO اختلاف آماری برای پارامتر COD وجود ندارد. آمارهای توصیفی نتایج آزمایش نیز در جدول ۴ نشان داده شده اند نتایج این کار در مقیاس آزمایشگاهی نشان داد که به دلیل افزایش شکست ترکیبات آلی به ترکیبات ساده تر در دماهای بالاتر، استفاده از این روش به همراه تصفیه بیولوژیکی (هوازی و بی هوازی) می تواند گزینه امید بخشی برای تصفیه شیرابه کارخانه کمپوست باشد. همچنین با توجه به این که هیچ کار مشابهی در ایران با استفاده از روش اکسیداسیون مرطوب صورت نگرفته است، بنابراین لازم است محققین دیگری از نتایج این طرح استفاده کرده و در مقیاس نیمه صنعتی و در نهایت در مقیاس کامل از این روش استفاده کنند. از مشکلات این مطالعه تنظیم دقیق فشار و دمای درون راکتور و امکان ترکیب لوله ها و اتصالات در حین کار و است.

نتیجه هزینه انرژی و مقادیر زیادی از کربن به دلیل حرارت از دست می رود. احیای کربن فعال به وسیله WAO، مناسب تر از احیای حرارتی کربن فعال است (۲۱).

مقایسه بین روش WAO، WPO و WAO/GAC

مطابق شکل ۱ راندمان حذف COD در روش WAO/GAC بیشتر از سایر روش هاست. این به دلیل تاثیر همزمان فرایند شکستن ترکیبات آلی و جذب با کربن فعال است. روش WPO نسبت به روش WAO، در حذف COD راندمان بیشتری دارد. این امر ناشی از تاثیر همزمان استفاده از اکسیدکننده پراکسید هیدروژن و اکسیژن در روش WAO است. اما در آزمون BOD_5 بیشترین راندمان حذف مربوط به فرایند WAO است. به دلیل احتمال وجود پراکسید هیدروژن در نمونه های خروجی روش WPO و اثر سوء آن بر رشد باکتری ها، راندمان حذف BOD_5 نسبت به روش WAO کمتر است. راندمان حذف BOD_5 در روش WAO/GAC تغییری قابل توجه ای با روش WPO ندارد. این امر می تواند به خاطر جذب مولکول های شکسته شده به وسیله کربن فعال و افزایش ترکیبات مقاوم تر، در آزمون BOD_5 باشد داده ها با آزمون آماری ANOVA و T-text دو نمونه ای مستقل مورد ارزیابی

جدول ۴: آماره های توصیفی راندمان حذف COD و BOD در سه روش مورد مطالعه

متغیر	تعداد نمونه	میانگین راندمان حذف (%)		انحراف معیار	
		BOD	COD	BOD	COD
روش WAO	۲۰	۲۰	۳۷/۶	۴/۷	۵/۴
روش WPO	۲۰	۲۸	۳۶/۴	۲/۴	۱/۲
WAO/GAC	۲۰	۴۳	۳۶/۳	۶/۵	۵/۸

منابع

1. Ghaly AE, Kamal MA, Mahmoud NS, Cote R. Treatment of Landfill Leachate using Limestone/Sandstone Filters Under Aerobic Batch Conditions. *American Journal of Environmental Sciences*. 2007;3(2):43-53.
2. 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.
3. Kurniawan TA, Lo WH, Chan GYS. 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.
4. Kurniawan TA, Lo W, Chan GYS. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;129(1-3):80-100.
5. Karimi B, Ehrampoush MH, Mokhtari M, Ebrahimi A. Leachate treatment using wet air oxidation processes. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;4(1):23-34.
6. Verenich S, Laari A, Kallas J. Wet oxidation of concentrated wastewaters of paper mills for water cycle closing. *Waste Management*. 2000;165(5):287-93.
7. 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.
8. Farrokhi M, Kouti M, Mousavi GR, Takdastan A. The study on biodegradability enhancement of landfill leachate by Fenton oxidation. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;2(2):114-23.
9. Levec J. Wet oxidation processes for treating industrial wastewaters. *Chemical and biochemical engineering quarterly*. 1997;11(1):47-58.
10. Genç N, Yonsel, Daan L, Onar AN. Wet oxidation: a pre-treatment procedure for sludge. *Waste Management*. 2002;22(6):611-16.
11. Luck F. A review of industrial catalytic wet air oxidation processes. *Catalysis Today*. 1996; 27(1-2):195-202.
12. Wang LK, Hung YT, Shammas NK. *Advanced Physicochemical Treatment Technologies*. Totowa, NJ: Humana Press; 2007.
13. Kılıç MY, Kestioglu K, Yonar T. Landfill leachate treatment by the combination of physicochemical methods with adsorption process. *Biol Environ Sci*. 2007;1(1):37-43.
14. APHA, AWWA, WPCF. *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater*. 18th ed. Washington DC: APHA; 1989.
15. 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;124(5):141-48.
16. Arslan I, Balciolu IA. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study. *Water Research*. 1999;204(14):95-108.
17. Neyens E. Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge. *Water Research*. 2003;103(5):91-106.
18. Perathoner S, Centi G. Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams. *Topics in Catalysis*. 2005:207-24.
19. Rodriguez EM. Wet peroxide degradation of atrazine. *Water Research*. 2004;54(1):71-78.
20. Catrinescu C, Teodosiu C, Macoveanu M, Miehre-Brendlé J, Le Dred R. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Research*. 2003;37(5):1154-60.
21. Jans U, Hoigne J. Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals. *Ozone: Science & Engineering*. 1998;20(1):67-90.

Comparisons of Three Advanced Oxidation Processes in Organic Matter Removal from Esfahan Composting Factory Leachate

karimi B.¹, Ehrampoush M.H.², Mokhtari M.², Ebrahimi A.³

¹Department of Environmental Health, Faculty of Health, Arak University Of Medical Sciences, Markazi Province, Iran

²Department of Environmental Health, School of Public Health Shahid Sadoughi University of Medical Science and Health Service, Yazd, Iran

³Department of Environmental Health, Faculty of Health, Isfahan University Of Medical Sciences, Isfahan, Iran

Received; 15 February 2011 Accepted; 13 April 2011

ABSTRACT

Backgrounds and Objectives: Wet air oxidation (WAO) is one of the advanced oxidation process which is mostly used to reduce organic matter concentration from industrial wastewater, toxic and non biodegradable substance and solid waste leachate. The objective of this paper is comparisons of three advance oxidation in organic matter removal in different conditions from Esfahan composing factory leachate

Material and Methods: The experiment was carried out by adding 1.5 Lit pretreated leachate sample to 3Lit autoclave reactor and adding 10 bar pressure at temperature of 100, 200 and 300 °C and pressure (10 bars) with retention time of 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 three methods WAO, WPO, and a combination of WAO/GAC were used for pre-treatments. Pure oxygen and 30% hydrogen peroxide was used as oxidation agent.

Results: The result shows significant improvement on the removal rate of COD (7.8-33.3%), BOD₅ (14.7-50.6%) by WAO process. The removal efficiency of 4.6-34% COD, 24-50% BOD, was observed in the reactor. Adding the GAC to the reactor improved removal efficiency of all parameters. Combination Process (WAO/GAC) removed 48% of COD, 31-43.6% of BOD. Combination process demonstrated higher efficiency than two other previous methods as BOD₅/COD ratio of 90% achieved.

Conclusion: The WAO process presented in this paper is efficient for pretreatment of leachate, And the modified WPO process remove organic materials and ammonia moreover WAO/GAC can be considered as an excellent alternative treatment for removing reluctant organic matter (COD, BOD₅) and organic nitrogen compounds, which found in leachate.

Key words: leachate, Composting factory, Wet air oxidation, peroxide oxidation, Combined oxidation WAO/GAC

*Corresponding Author: *karimibehroz@yahoo.com*
Tel: +98 9186204589, Fax: +98 861 4173509