

# تصفیه شیرابه تازه با فرایند اکسیداسیون پیشرفته مرطوب همراه با آب اکسیژنه، مطالعه موردی شیرابه کارخانه کمپوست زباله اصفهان

اصغر ابراهیمی<sup>۲</sup>

مهدی مختاری<sup>۲</sup>

محمد حسن احرامپوش<sup>۲</sup>

بهروز کریمی<sup>۱</sup>

پذیرش ۹۰/۱۱/۲۵

(دریافت ۹۰/۵/۳۰)

## چکیده

فرایند اکسیداسیون مرطوب با هوا یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته برای کاهش غلظت آلاینده‌های آلی از فاضلابهای بسیار قوی همانند شیرابه زباله با COD بیش از ۱۰۰۰۰ میلی گرم در لیتر است. برای بهبود راندمان این روش می‌توان از کاتالیزورهایی نظیر پراکسید هیدروژن و یا یون‌های فلزاتی همانند  $Fe^{+2}$  استفاده نمود. هدف از این مطالعه استفاده از فرایند کاتالیزوری اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن به منظور حذف مواد آلی و آمونیاک از شیرابه زباله بود. در این مطالعه تأثیر پارامترهای بهره‌برداری همانند درجه حرارت (۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس)، زمان ماند (۳۰ تا ۹۰ دقیقه) و حجم پراکسید هیدروژن (۱-۵ mL، ۵ W/v، ۳۰ درصد) در فشار ۱۰ بار و غلظت کاتالیزور سولفات آهن ۵۶۰ میلی گرم در لیتر در حذف مواد آلی و آمونیاک مطالعه شد. از هوا به عنوان اکسیدان اصلی و حجم‌های مختلف  $H_2O_2$  برای بهبود فرایند اکسیداسیون مواد آلی استفاده گردید. نتایج نشان داد که راندمان حذف COD، BOD و آمونیاک در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس، زمان ماند ۹۰ دقیقه و حجم پراکسید هیدروژن ۲/۵ میلی لیتر به ترتیب ۴۴، ۴۸ و ۶۳/۸ درصد بود. همچنین نتایج نشان داد که WPO می‌تواند مواد آلی در شیرابه را به‌طور مؤثری حذف کند. زمان ماند و دمای واکنش از پارامترهای اصلی حذف COD هستند اما به‌منظور حذف کامل ترکیبات آلی و آمونیاکی نیاز به اکسیداسیون بیشتر آلاینده‌های موجود در شیرابه است.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون مرطوب، پراکسید هیدروژن، شیرابه، کارخانه کمپوست

## Treatment of Row Leachate Using Catalytic Wet Oxidation Processes in Combination Hydrogen Peroxide, A Case Study of Isfahan Composting Factory Leachate

Behrouz Karimi<sup>1</sup>

Mohammad Hassan Ehrampoush<sup>2</sup>

Mehdi Mokhtari<sup>3</sup>

Asghar Ebrahimi<sup>4</sup>

(Received Aug. 20, 2011

Accepted Feb. 13, 2012)

### Abstract

Treatment of toxic organic compounds is one of the major applications of the Wet Air Oxidation (WAO) processes. The process can be defined as the oxidation of substances, either in the form of solutions or suspensions, with the use of an oxidant (oxygen or air) at elevated pressure and temperature. The aim of this paper was to study of Catalytic Wet Oxidation (CWAO) with hydrogen peroxide to improve removal efficiency of organic matter and ammonia mainly produced in Isfahan composting factory leachate. The experiment was carried out by adding 1.5 Lit pretreated leachate sample to 3 Lit autoclave reactor. Four parameters are considered: pressure (8–12 bar); temperature (100–300 °C); retention time (30–90 min);  $H_2O_2$  (1–5 mL/L). The highest removal efficiencies of COD and BOD were achieved at 300°C; approximately 44% and 48% were destroyed, respectively. On the other hand, highest ammonium removal efficiency was achieved at 100 °C in which approximately 63.8% was removed. The efficiency of aqueous phase oxidation can be largely improved by the use of  $H_2O_2$  as catalyst. Therefore, catalytic wet oxidation would provide an environmentally attractive option for control of organic and toxic wastes problems. Temperature was found to be the most important control variable of the wet oxidation process of leachate.

**Keywords:** Wet Oxidation, Hydrogen Peroxide, Leachate, Composting Factory.

1. Instructor of Environmental Health Eng., Arak University of Medical Sciences, Arak

2. Prof. of Environmental Health Eng., Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd (Corresponding Author) (+98 351) 6240691 ehrampoush@ssu.ac.ir

3. Assist. Prof. of Environmental Health Eng., Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd

4. Ph.D. Student of Environmental Health Environmental Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan

۱- مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی اراک

۲- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی، یزد (نویسنده مسئول) (+۹۸ ۳۵۱) ۶۲۴۰۶۹۱ ehrampoush@ssu.ac.ir

۳- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی، یزد

۴- دانشجوی دکترای مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان

مشاهده می شود که اکسیژن و آب در طی واکنش، تولید پراکسید هیدروژن می نمایند. در مجموع واکنش های رادیکالی در واکنش WPO به خوبی موجب تجزیه و اکسیداسیون ترکیبات مختلف می گردند [۵]. هم اکنون تلاش های زیادی برای کاهش دما و فشار با به کار بردن کاتالیزورهایی مانند مس و آهن و یا استفاده از اکسیدکننده هایی مانند ازن و پراکسید انجام شده است [۶]. استفاده از WPO برای بسیاری از فرایندها از قبیل فاضلاب صنایع غذایی، حذف رنگ از صنعت نساجی، تصفیه لجن فاضلاب، تصفیه صنایع دارویی و تولید مواد شیمیایی، تجزیه مواد آلی و ترکیبات سلولزی، پیش تصفیه بخار آب تولیدی از فرایندهای فراوری مواد غذایی (مانند تولید روغن)، فرایندهای تولید غذا با روش تقطیر، تصفیه شکر، تولید قهوه و تصفیه لجن آلوده به مواد نفتی و غیره مورد استفاده قرار گرفته است [۷].

هدف از این مطالعه استفاده از فرایند کاتالیزوری اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن<sup>۴</sup> برای بهبود راندمان حذف مواد آلی و آمونیاک از شیرابه زباله کارخانه کمپوست اصفهان بود.

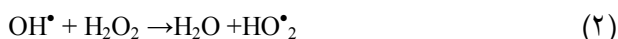
## ۲- مواد و روشها

### ۲-۱- نمونه شیرابه

روش مطالعه توصیفی-تحلیلی و جامعه مورد بررسی، شیرابه حاصل از کارخانه کمپوست اصفهان بود. شیرابه تولیدی از سالن دریافت، خرد کن و سایت تخمیر حاصل آمده و پس از پیوستن به یکدیگر به سمت لاگون های تبخیری هدایت می شد. نمونه گیری لحظه ای در مدت ۶ ماه، قبل از ورود شیرابه به لاگون های تبخیر صورت گرفت. نمونه شیرابه بدون انجام پیش تصفیه از کارخانه کمپوست اصفهان در ظروف ۲۰ لیتری گرفته شد و برای پیشگیری از تغییرات فیزیکوشیمیایی و ایجاد واکنش های ناخواسته در دمای ۴ درجه سلسیوس برای حداکثر ۸ روز نگهداری شد. برای جلوگیری از هرگونه تغییر در خصوصیات کیفی قبل از شروع آزمایش ها، نمونه خوب به هم زده می شد. در جدول ۱ خصوصیات کیفی شیرابه خام مورد مطالعه آمده است.

اکسیداسیون مرطوب با هوا<sup>۱</sup> یکی از روش های اکسیداسیون پیشرفته به منظور کاهش غلظت آلاینده های آلی از فاضلاب های بسیار قوی با COD بیش از ۱۰۰۰۰ میلی گرم در لیتر است. این فرایند با تلفیقی از حرارت و فشار بالا برای شکستن ترکیبات پلیمری و مولکول های سنگین آلی موجود در شیرابه استفاده می شود [۱]. امروزه از روش ترکیبی اکسیداسیون مرطوب با هوا با ترکیبات اکسید کننده مانند پراکسید هیدروژن و ازن برای کاهش بار آلی و آمونیاک به طور همزمان استفاده می شود. در فرایند اکسیداسیون مرطوب با پراکسید هیدروژن به دلیل استفاده از پراکسید هیدروژن نیاز به دمای کمتر بوده و فشار نیز می تواند به حد فشار اتمسفر برسد [۲]. شکل ۱ دیگران ساده ای از فرایند اکسیداسیون مرطوب با پراکسید هیدروژن را نشان می دهد [۳].

روش اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن<sup>۲</sup> روش جایگزینی برای زباله سوزها است. این روش از فرایندهای بسیار کارا برای کاهش مقادیر بالای COD از فاضلاب های بسیار قوی است که می تواند به عنوان پیش تصفیه و یا تصفیه نهایی استفاده شود. در فرایند WPO آلاینده های آلی به مواد معدنی مانند CO<sub>2</sub> و آب در دما و فشار مناسب تبدیل می شود [۴]. مکانیسم تجزیه پراکسید هیدروژن در واکنش WPO و تولید رادیکال هیدروکسیل توسط کریمی و همکاران<sup>۳</sup> در سال ۲۰۱۲ به شکل زیر بیان شد:



مشاهده می شود که اکسیژن موجب تولید پراکسید هیدروژن می شود. در همان زمان واکنش زیر در محیط آبی صورت می گیرد:

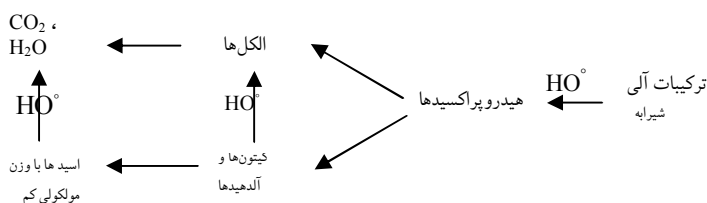


<sup>4</sup> Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO)

<sup>1</sup> Wet Air Oxidation (WAO)

<sup>2</sup> Wet Peroxide Oxidation (WPO)

<sup>3</sup> Guolin Jing et al.



شکل ۱- دیگران ساده ای از فرایند اکسیداسیون مرطوب با پراکسید هیدروژن [۳]

جدول ۱- خصوصیات کیفی شیرابه خام مورد مطالعه

پارامتر	تعداد	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار
COD(g/L)	۲۰	۸۶/۰۰	۱۴۶/۹۷	۱۱۳/۳۷۷	۱۳/۱۶
BOD(g/L)	۲۰	۵۸	۹۹	۷۹/۴۵	۱۳/۸۴
NH <sub>3</sub> (mg/L)	۲۰	۱۰۰۰	۳۰۲۱	۱۹۱۹/۴۸	۶۷۳/۹
NO <sub>3</sub> (mg/L)	۲۰	۱۰۰	۳۰۶	۲۰۴/۱۵۸	۵۱/۰۵
TSS(mg/L)	۲۰	۳۳۰۰	۶۶۰۰	۵۲۳۱/۲۵	۱۰۷۹/۹
pH	۲۰	۶/۳	۷/۸	۷/۰۸	۰/۵۷
هدایت الکتریکی (ms/m)	۲۰	۷۸۵	۹۹۸	۹۳۸/۸	۵۵/۰۹

## ۲-۲- روش کار

قبل از انجام فرایند اکسیداسیون، نمونه‌ها آماده شدند. به این منظور جامدات درشت و سایر اجزای مزاحم از فاز مایع جدا شده و pH نمونه‌ها با افزودن اسید سولفوریک رقیق اصلاح گردید. به منظور انجام واکنش نتون، مقدار ۵۶۰ میلی‌گرم در لیتر آهن فرو به شکل FeSO<sub>4</sub> در pH برابر ۳ به عنوان کاتالیزور مطابق مطالعه مهاجری و همکاران به راکتور اضافه گردید [۸]. پس از انجام واکنش، آهن فرو مشابه منعقد کننده عمل کرده و موجب بهبود ته‌نشینی ترکیبات اکسید شده می‌گردد و در نهایت از محیط واکنش، و شیرابه خارج می‌شود. پایلوت به طور عمده شامل یک مخزن تحت فشار از جنس فولاد (ضد زنگ) به حجم ۳ لیتر بود که قادر به تحمل فشار تا ۱۰۰ بار و دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس بود. از کیسول اکسیژن برای تأمین فشار مورد نیاز و از پراکسید هیدروژن به عنوان اکسیدان اصلی استفاده شد. به منظور تأمین حرارت مورد نیاز از هیتر مجهز به همزن مغناطیسی استفاده شد. نمونه آماده شده به حجم ۱۵۰۰ سی سی وارد راکتور شده و در سه درجه حرارت ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ درجه سلسیوس و در سه زمان مانند ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه انجام گرفت. پراکسید هیدروژن (۳۰ درصد وزنی-حجمی) به عنوان اکسید کننده اصلی به حجم ۱، ۲/۵ و ۵ میلی‌لیتر پس از تزریق نمونه به راکتور اضافه شد. مبنای افزودن حجمهای پراکسید هیدروژن بر اساس مطالعات پایلوت قبلی بود [۹]. قبل از ورود نمونه آماده به داخل راکتور، پیش گرمایش راکتور در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت انجام گرفت. پس از گذراندن مراحل آزمایش و سرد شدن راکتور، پارامترهای مورد مطالعه سنجش شدند. جدول ۲ چگونگی بهره‌برداری از راکتور با روش WPO را نشان می‌دهد.

## ۲-۳- آزمایش‌ها

آزمایش‌های انجام شده و روش اندازه‌گیری هر پارامتر به شرح جدول ۳ است [۱۰].

## جدول ۲- چگونگی بهره‌برداری از راکتور با روش WPO

اکسید کننده ترکیبی	اکسیژن خالص برای تامین فشار + پراکسید هیدروژن (۳۰ درصد وزنی-حجمی)
فشار اکسیژن در هنگام بهره‌برداری	۱۰ bar
دما در هنگام بهره‌برداری	۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ °C
مدت زمان انجام واکنش	۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه
دز تزریقی پراکسید هیدروژن به راکتور	۱، ۲/۵ و ۵ میلی‌لیتر
دز تزریقی FeSO <sub>4</sub> به راکتور	۵/۵ گرم در لیتر
حجم راکتور	سه لیتر
حجم نمونه	۱۵۰۰ سی سی
طول مدت سرد شدن راکتور	۲-۳ ساعت

## جدول ۳- آزمایش‌های انجام شده روی شیرابه [۱۰]

پارامترها	روش	پارامترها	روش
COD	۵۲۲۰-C	NO <sub>3</sub> -N	۴۷۰۰-C
BOD	۵۲۱۰-B	هدایت الکتریکی	۲۵۱۰-B
TSS	۲۵۴۰-C	pH	۵۲۱۰-B
NH <sub>3</sub> -N	۴۵۰۰-B		

پارامترهای دیگر نظیر دما و EC نیز قبل و بعد از راکتور به کمک دستگاه pH متر سنجش گردید.

## ۲-۴- آنالیز آماری

پس از انجام آزمایش‌های مختلف، با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS ۱۴ و Excel ۲۰۰۳ مقادیر میانگین برای هر پارامتر محاسبه و پس از مقایسه با استانداردها، نمودارهای مربوطه ترسیم شد. در این مطالعه بین نمونه‌های ورودی و خروجی آنالیز Paired sample T- test انجام گرفت.

### ۳- نتایج

در این مطالعه راندمان حذف COD، BOD،  $\text{NH}_3$ ،  $\text{NO}_3$  و TSS در زمان‌های ماند ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه و دماهای ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ درجه سلسیوس و فشار اکسیژن ۱۰ بار مورد بررسی قرار گرفت. از ترکیبات آهن فرو به عنوان کاتالیزور و ۰/۱ انجام فرایند فتون همزمان با فرایند WPO برای بهبود راندمان استفاده گردید. مقدار متوسط غلظت پارامترها در شیرابه خام در جدول ۱ آمده است. پس از انجام آزمایش‌ها روی نمونه خروجی، میانگین حاصل از ۵ بار آزمایش روی هر پارامتر، به دست آمده و سپس راندمان حذف فرایند WPO به دست آمد.

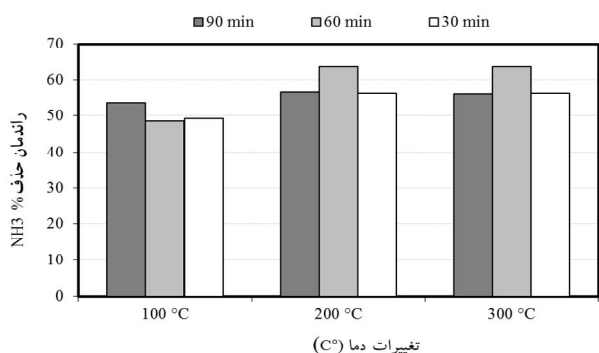
#### ۳-۱- تأثیر دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس در زمان ماند ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه

بیشترین راندمان حذف COD در ۹۰ دقیقه و حجم ۵ میلی‌گرم در لیتر پراکسید هیدروژن به دست آمد. به طوری که تحت این شرایط حداکثر راندمان حذف ۳۲/۸ درصد حاصل شد. لذا بیشترین غلظت COD در زمان ماند ۳۰ دقیقه و ۱ میلی‌لیتر پراکسید بود. در مورد BOD عکس آنچه گفته شد صادق است، حداکثر راندمان حذف BOD در غلظت ۱ میلی‌لیتر آب اکسیژنه بود. در این غلظت راندمان حذف BOD ۴۸/۸ درصد بود. در زمان ماند ۹۰ دقیقه و حجم ۱ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن بیشترین غلظت BOD وجود داشت و حداکثر راندمان حذف تحت این شرایط ۴۰ درصد بود. در حالی‌که در زمان ماند ۳۰ دقیقه و حجم ۵ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن، راندمان بیشتر می‌گردد. لذا حداکثر راندمان برای BOD در زمان ماند ۳۰ دقیقه به دست آمد. راندمان حذف آمونیاک در غلظت ۱ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن و زمان ماند ۹۰ دقیقه، ۶۸ درصد بود که بیشترین راندمان تحت این شرایط بود. بیشترین راندمان تولید (۱۴/۶ درصد) نیترات در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس مربوط به زمان ماند ۹۰ دقیقه و حجم پراکسید هیدروژن ۵ میلی‌لیتر بود. راندمان حذف TSS در غلظت ۵ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن و حداکثر زمان ماند به ۸۶ درصد رسید و در غلظت ۱ میلی‌لیتر راندمان حذف در ۳۰ دقیقه ۷۶/۷ درصد بود.

#### ۳-۲- تأثیر دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس در زمان ماند ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه

در زمان ماند ۹۰ دقیقه بیشترین راندمان حذف COD در حجم پراکسید هیدروژن ۲/۵ میلی‌لیتر به دست آمد. به طوری که تحت این شرایط حداکثر راندمان ۴۴ درصد حاصل گردید. انتظار می‌رفت که در حجم‌های بالاتر پراکسید هیدروژن تأثیر بیشتری بر راندمان حذف COD داشته باشد ولی به نظر می‌رسد افزودن بیشتر

پراکسید هیدروژن (از ۲/۵ میلی‌لیتر) در این دما به افت راندمان بیانجامد. بنابراین برای به دست آوردن راندمان مطلوب، حجم بهینه پراکسید هیدروژن در این دما ۲/۵ میلی‌لیتر است. شکل ۲ تأثیر تغییرات دما و زمان ماند بر راندمان حذف COD (۲/۵ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن) را نشان می‌دهد. در مورد BOD عکس آنچه گفته شد صادق است به طوری که در ۹۰ دقیقه زمان ماند بیشترین غلظت حاصل می‌شود و حداکثر راندمان در این زمان ماند ۳۲ درصد در حجم ۱ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن بود. در حالی‌که در زمان ماند ۳۰ دقیقه راندمان حذف بیشتر بود. حداکثر راندمان برای BOD در حجم ۵ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن در زمان ماند ۳۰ دقیقه به دست آمد. هر چه بر غلظت پراکسید هیدروژن و زمان ماند افزوده شود، غلظت آمونیاک هم افزایش می‌یابد. حداکثر راندمان در زمان ماند ۳۰ دقیقه و کمترین حجم پراکسید هیدروژن به دست آمد. در مورد نیترات تغییرات چندانی بین سه حجم پراکسید هیدروژن و نیز زمان‌های ماند وجود ندارد. بیشترین راندمان تولید نیترات در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس مربوط به زمان ماند ۹۰ دقیقه و حجم پراکسید هیدروژن ۵ میلی‌لیتر بود (۲۳/۹ درصد). حجم‌های بالای پراکسید هیدروژن مقدار راندمان حذف TSS را بهبود می‌بخشد به طوری که راندمان حذف در حجم ۵ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن و حداکثر زمان ماند به ۹۶ درصد رسید در حالی که در غلظت ۱ میلی‌لیتر، راندمان حذف در ۳۰ دقیقه به ۷۴/۳ درصد رسید.

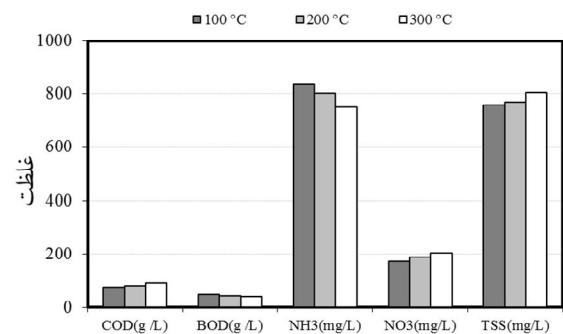


شکل ۲- تأثیر تغییرات دما و زمان ماند در روی راندمان حذف COD (۲/۵ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن)

#### ۳-۳- تأثیر دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس در زمان ماند ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه

در زمان ماند ۹۰ دقیقه و حجم ۵ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن، بیشترین راندمان حذف COD مشاهده گردید. به طوری که تحت این شرایط حداکثر راندمان ۳۹/۵ درصد حاصل شد. در مورد COD با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن و نیز افزایش زمان ماند بر متوسط راندمان حذف افزوده شد. بیشترین غلظت در زمان ماند

۳۰ دقیقه و مقدار ۱ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن دیده شد. در مورد BOD عکس آنچه گفته شد صادق است. حداکثر راندمان حذف در حجم ۱ میلی‌لیتر آب اکسیژنه برای BOD ۵۴/۳ درصد بود و در زمان ماند ۹۰ دقیقه بیشترین غلظت این پارامتر وجود دارد و حداکثر راندمان در این زمان ۲۰/۷ درصد در غلظت ۱ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن بود. در حالی که در زمان ماند ۳۰ دقیقه راندمان بیشتر بود و حداکثر راندمان برای BOD در حجم ۵ میلی‌لیتر پراکسید در زمان ماند ۳۰ دقیقه به دست آمد. راندمان حذف TSS در حجم ۵ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن و حداکثر زمان ماند به ۹۴ درصد رسید در حالی که در حجم ۵ میلی‌لیتر، راندمان حذف در ۳۰ دقیقه ۷۹/۵ درصد بود. در شکل ۳ تأثیر دماهای مختلف بر تغییرات غلظت پارامترهای مورد بررسی در روش WPO آمده است.



شکل ۳- تأثیر دماهای مختلف بر تغییرات غلظت پارامترهای مورد بررسی در روش WPO

#### ۴- بحث

پراکسید هیدروژن یک اکسیدان قوی است. به منظور افزایش تولید رادیکال  $OH^*$  در طی فرایند نیاز به استفاده از کاتالیزور، فشار، دما یا اشعه UV است. در این مطالعه با به کارگیری فشار و دما و ترکیبات کاتالیزور آهن به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کمک شد. به طور کلی، استفاده از فشار و دما و کاتالیزور بر سرعت واکنش‌ها و در نتیجه تجزیه ترکیبات آلی می‌افزاید. وجود ترکیبات آهن علاوه بر اینکه به عنوان کاتالیزور عمل کرده و در حضور پراکسید هیدروژن واکنش فنتون صورت می‌گیرد، موجب بهبود ته‌نشینی لخته‌ها در پساب خروجی راکتور نیز می‌گردد.

در این مطالعه، غلظت COD با افزایش دما روندی صعودی داشت. دلیل این امر می‌تواند به حضور مولکول‌های بزرگ در شیرابه مرتبط باشد. با توجه به وجود مولکول‌های بسیار سنگین و درشت در شیرابه زباله کارخانه کمپوست، با افزایش دما تحت شرایط محیط واکنش، یعنی قرارگیری این ترکیبات در فشار و دمای بسیار بالا به ترکیبات کوچک‌تر می‌شکند. افزایش تعداد

مولکول‌ها در محیط موجب افزایش سطح تماس این ترکیبات آلی با دی‌کرومات مورد استفاده در آزمایش COD شده و موجب افزایش شدید COD می‌گردد. بر طبق مطالعه‌ای که کاترینسوزار و همکاران<sup>۱</sup> در سال ۲۰۰۳ بر روی تجزیه فنل با اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن انجام دادند، راندمان حذف COD در دماهای بالاتر از ۵۰ درجه سلسیوس سریعاً افزایش یافت ولی در دماهای بالاتر از ۲۰۰ درجه سلسیوس این روند ادامه نیافت و از راندمان حذف COD با افزوده شدن دما کاسته شد. در مطالعه مذکور در حداقل دمای مورد مطالعه یعنی دمای ۵۰ درجه سلسیوس و زمان ماند ۱۸۰ دقیقه و pH برابر ۵، راندمان حذف COD ۸۷/۹ درصد به دست آمده که با افزودن کاتالیزور آهن راندمان افزایش یافته است. راندمان درصد حذف فنل با افزایش زمان ماند از ۳۰ به ۱۸۰ دقیقه، از ۱۵ به بیش از ۹۰ درصد رسید و هر چقدر pH به محدوده خنثی نزدیک‌تر می‌شد راندمان افزایش می‌یافت به طوری که بیشترین راندمان در pH خنثی به دست آمد [۱۱]. این تأثیر می‌تواند به دلیل افزایش سرعت تجزیه  $H_2O_2$  به اکسیژن و آب در دمای بالاتر باشد. در زمان‌های ماند بیشتر از ۱۲۰ دقیقه با افزایش دما شدیداً از راندمان حذف فنل و COD کاسته می‌شود و راندمان حذف در دماهای کمتر بهبود می‌یابد. بعد از اتمام آلاینده‌ها در محیط واکنش سایر ترکیبات آلیفاتیک باقیمانده، به سختی شکسته می‌شوند و حتی با افزایش دما راندمان حذف تغییری نمی‌کند [۱۲].

نتایج مشابهی در این مطالعه به دست آمد و مشخص گردید که دما بیشترین تأثیر را بر شکستن مواد آلی و تولید ترکیبات حد واسط دارد [۱۳]. این امر موجب کاهش سمیت پساب خروجی می‌گردد. دماهای مورد استفاده در این مطالعه بیش از ۱۰۰ درجه سلسیوس بوده است. بر طبق مطالعه مذکور افزایش دما موجب تجزیه اکسیدان مصرفی (پراکسید هیدروژن) در محیط به آب و اکسیژن می‌گردد و عملاً از قدرت اکسیداسیون با افزایش دما کاسته می‌شود. از سوی دیگر با افزایش دما در محیط بر غلظت ترکیباتی همچون کربنات و بی‌کربنات افزوده خواهد شد. افزایش این ترکیبات در محیط واکنش، موجب حذف رادیکال‌های موجود از جمله رادیکال‌های هیدروکسیل (که در نتیجه تجزیه پراکسید هیدروژن به وجود می‌آید) می‌شود. علاوه بر این، در اثر افزایش دما بر مقادیر تولید  $CO_2$  در نتیجه تجزیه مواد آلی درون راکتور افزوده می‌شود. افزایش  $CO_2$  در محیط بسته بر غلظت ترکیبات رباینده هیدروکسیل می‌افزاید [۶]. همه این عوامل موجب کاهش راندمان تجزیه COD با افزایش دما خواهند شد. از دیگر نتایج این مطالعه افزایش غلظت آمونیاک با افزایش دز پراکسید هیدروژن و

<sup>1</sup> Catrinescu Cezar et al.

می‌گردد. نتایج نشان می‌دهد که WPO می‌تواند به‌طور موثری ترکیبات آلی را در شیرابه زباله حذف کند.

#### ۵- نتیجه‌گیری

تجزیه ترکیبات آلی و ترکیبات نیتروژن دار موجود در شیرابه زباله کارخانه کمپوست اصفهان توسط فرایند WPO مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که WPO در حذف ترکیبات آلی از شیرابه مؤثر است. راندمان حذف COD می‌تواند به بیش از ۴۴ درصد برسد. دمای واکنش، زمان ماند و غلظت پراکسید هیدروژن از فاکتورهای مؤثر در تجزیه مواد آلی است. دمای مناسب بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس و زمان ماند ۹۰ دقیقه و حجم پراکسید هیدروژن ۲/۵ میلی‌لیتر بود. دمای واکنش، زمان ماند، حجم پراکسید هیدروژن از فاکتورهای با اهمیت در حذف COD، BOD است. افزایش آهن فرو در غلظت ۵۶۰ میلی‌گرم در لیتر به انجام فرایند فنتون به‌همراه فرایند WPO کمک می‌نماید. از محدودیتهای این روش، 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 هزینه‌های تأمین انرژی و غیره است.

#### ۶- قدردانی

نویسندگان مقاله از تمامی اساتید محترم دانشکده علوم پزشکی یزد، کارکنان آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب آزمایشگاه بهداشت حرفه‌ای و تمامی افرادی که در انجام این پروژه تحقیقاتی یاری نمودند تشکر و قدردانی می‌نمایند.

زمان ماند است. زیرا هر دوی این عوامل موجب شکستن بیشتر ترکیبات از ته که به فراوانی در شیرابه موجود است، می‌گردند. در مطالعه‌ای که توسط کاریازو و همکاران<sup>۱</sup> انجام گرفت از فرایند کاتالیزوری اکسیداسیون مرطوب با پراکسید هیدروژن به همراه کاتالیزور Al-Fe و Al-Cu به‌منظور اصلاح خاک رس آلوده به فنل استفاده گردید. نمونه‌ها تحت فشار ۱۰ بار، دمای ۲۰ درجه سلسیوس و حجم ۵ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن قرار گرفتند. این شرایط منجر به مقادیر بالای حذف فنل شد. خاک رس اصلاح شده با آهن، درصد تبدیل بالایی از فنل و TOC را به H<sub>2</sub>O و CO<sub>2</sub> نشان داد [۱۴]. در مطالعه‌ای که توسط کریمی و همکاران در سال ۲۰۱۲ صورت گرفت اثر پارامترهای واکنش مانند زمان ماند، درجه حرارت واکنش، H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> مازاد و غلظتهای اولیه برای تصفیه لجن‌های نفتی با فرایند اکسیداسیون مرطوب با پراکسید هیدروژن انجام شد. نتایج تجربی نشان داد که WPO به‌طور مؤثر می‌تواند ترکیبات آلی لجن نفتی را کاهش دهد. زمان ماند و دمای واکنش از عوامل مهم برای حذف COD بوده‌اند. در دمای واکنش ۳۴۰ درجه سلسیوس، غلظتهای اولیه لجن میدان نفتی ۴۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان ماند ۹ دقیقه، راندمان حذف COD به ۸۸/۶۸ درصد رسید. در راندمان حذف COD با افزایش دمای واکنش و زمان ماند افزایش یافت [۵]. نتایج به‌دست آمده توسط گارسیا مولینا<sup>۲</sup> در سال ۲۰۰۵ و ملرو و همکاران<sup>۳</sup> در سال ۲۰۰۹ نیز مطالعه حاضر را تأیید می‌نمایند [۱۵ و ۱۶]. استفاده از پراکسید هیدروژن موجب تبدیل بیشتر آمونیوم به نیترات می‌شود، لذا نیترات در این فرایند تولید

<sup>1</sup> Carriazo et al.

<sup>2</sup> García-Molina et al.

<sup>3</sup> Melero et al.

#### ۷- مراجع

- 1- Abu-Hassan, M.A., Mantzavinos, D., and Metcalfe, I.S. (2005). "Wet air oxidation and ultrasound for the removal of linear alkylbenzene sulfonates from wastewater: The beneficial role of catalysis." *Topics in catalysis*, 33(1), 141-148.
- 2- Cossu, R., Haarstad, K., Lavagnolo, M.C., and Littarru, P. (2001). "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*, 16(4), 459-470.
- 3- Guo, J., and Al-Dahhan, M. (2003). "Catalytic wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide over pillared clay catalyst." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42(12), 2450-2460.
- 4- Catrinescu, C., Arsene, D., and Teodosiu, C. (2011). "Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays." *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3), 451-460.

- 5- Karimi, B., Ehrampoush, M.H., Ebrahimi, A., Mochtari, M., and Amin, M.M. (2012). "Catalytic oxidation of hydrogen peroxide and the adsorption combinatory process in leachate waste pretreatment from composting factory." *International of Environmental Health Eng.*, 1 (1), 75-81.
- 6- Vlasits, J., Jakopitsch, C., Schwanninger, M., Holubar, P., and Obinger, C. (2007). "Hydrogen peroxide oxidation by catalase-peroxidase follows a non-scrambling mechanism." *FEBS Letters*, 581(2), 320-324.
- 7- Herney-Ramirez, J., Silva, A.M.T., Vicente, M.A., Costa, C.A., and Madeira, L.M. (2011). "Degradation of acid orange 7 using a saponite-based catalyst in wet hydrogen peroxide oxidation: Kinetic study with the fermi's equation." *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3), 197-205.
- 8- Mohajeri, S., Aziz, H.A., Isa, M.H., Bashir, M.J.K., Mohajeri, L., and Adlan, M.N. (2010). "Influence of fenton reagent oxidation on mineralization and decolorization of municipal landfill leachate. *J. of Environmental Science and Health Part A*, 45(6), 692-698.
- 9- karimi, B., Ehrampoush, M.H., Mokhtari, M., and Ebrahimi, A. (2011). "Comparison of three advanced oxidation processes in organic matter removal from Esfahan composting factory leachate." *Iran. J. Health and Environ.*, 4(2), 149-158.
- 10- APHA., AWWA., and WEF. (2003). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20<sup>th</sup> Ed., Washington, DC.
- 11- Catrinescu, C., Teodosiu, C., Macoveanu, M., Mische-Brendle, J., and Le Dred, R. (2003). "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite." *Water Research*, 37(5), 1154-1160.
- 12- Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Carvalho, F., and Alvarez, P.M. (2005). "Oxone-promoted wet air oxidation of landfill leachates." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(4), 749-758.
- 13- Goi, D., Di Giorgio, G., Cimarosti, I., Lesa, B., Rossi, G., and Dolcetta, G. (2009). "Treatment of landfill leachate by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Promoted wet air oxidation: COD-AOX reduction, biodegradability enhancement and comparison with a fenton-type oxidation." *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 23(3), 343-349.
- 14- Carriazo, J., Guelou, E., Barrault, J., Tatibouët, J., and Moreno, S. (2003). "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays." *Applied Clay Science*, 22(6), 303-308.
- 15- García-Molina, V., López-Arias, M., Florczyk, M., Chamarro, E., and Esplugas, S. (2005). "Wet peroxide oxidation of chlorophenols." *Water Research*, 39(5), 795-802.
- 16- Melero, J., Martínez, F., Botas, J., Molina, R., and Pariente, M. (2009). "Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater." *Water Research*, 43(16), 4010- 4018.