

تصفیه شیرابه زباله کارخانه کمپوست با فرایند اکسیداسیون مرطوب- جذب کاتالیستی

بهروز کریمی^۱

محمدحسن احرامپوش^۲

اصغر ابراهیمی^۳

مهدی مختاری^۲

(دریافت ۹۱/۶/۱۳)

(پذیرش ۹۱/۹/۲۷)

چکیده

فرایند اکسیداسیون مرطوب با هوا، یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته برای کاهش مواد آلی سمی در فاضلاب، صنایع و شیرابه مواد زائد جامد است. هدف از این مطالعه استفاده از فرایند کاتالیزوری اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن برای بهبود راندمان حذف مواد آلی است. در این مطالعه اثر پارامترهای بهره‌برداری همانند دما (۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس)، زمان ماند (۳۰ تا ۹۰ دقیقه) و حجم پراکسید هیدروژن (۱-۵ mL) در فشار ۱۰ بار و تأثیر روش کاتالیزوری اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن همراه با فرایند جذب روی GAC، PAC، GAC/Cl₂ و Fe/GAC بررسی شد. از هوا به عنوان اکسیدان اصلی و از حجم‌های مختلف H₂O₂ برای بهبود فرایند اکسیداسیون مواد آلی استفاده شد. راندمان حذف GAC، PAC و Cl₂/PAC در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس و غلظت کربن فعال ۲ گرم در لیتر برای COD به ترتیب، ۴۳/۴، ۳۸/۹ و ۳۳/۶ درصد بود. راندمان حذف COD در فرایند GAC، در غلظت کربن فعال ۳ گرم در لیتر، ۴۸/۲ درصد بود و در فرایند کاتالیزوری Fe/GAC به ۶۴/۷ درصد افزایش یافت. فرایند کاتالیزور GAC/Fe برای اکسیداسیون مواد آلی موجود در شیرابه دارای راندمان بالاتری نسبت به جاذبهای دیگر بود.

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

Treatment of Composting Factory Leachate with the Wet Oxidation Process -Catalytic Adsorption

B. Karimi¹

M. H. Ehrampoush²

A. Ebrahimi³

M. Mokhtari³

(Received Sep. 3, 2012 Accepted Dec. 17, 2012)

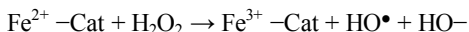
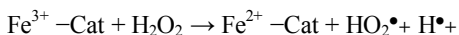
Abstract

Wet air oxidation process is one of the advanced oxidation processes for reducing toxic organic matter in industrial wastewater and solid waste leachate treatment. The purpose of this study is to use a catalytic oxidation of hydrogen peroxide for improving the removal efficiency of the organic matter. In this study, the effect of operational parameters such as temperature (100–300 °C), residence time (30-90 min) and hydrogen peroxide volume (1-5 mL⁻¹) in the pressure 10 bars with combination of absorption process on GAC, PAC, PAC/Cl₂, and GAC/Fe were considered. The air as main oxidant and various volumes of H₂O₂ were used to improve the organic material oxidation. The removal efficiency of GAC, PAC, PAC/Cl₂ at temperature 300 °C, and activated carbon concentration 2 g/l were 43.4%, 38.9%, and 33.6% respectively. COD removal efficiency in the GAC adsorption process in 3 g/L activated carbon was, 45.2%, and GAC/Fe catalytic process was increase to 64.7%. The GAC/Fe catalyst process had higher efficiency than other adsorbents for the organic matter oxidation in leachate.

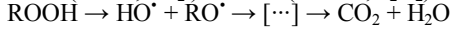
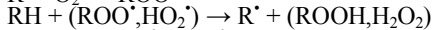
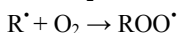
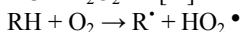
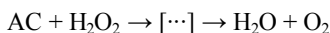
Keywords: Wet Oxidation, Hydrogen Peroxide, Leachate, Adsorption, Composting Factory.

1. Instructor of Environmental Health Eng., Arak University of Medical Sciences, Arak
2. Assoc. Prof. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd (Corresponding Author) (+98 351) 6240691 ehrampoush@ssu.ac.ir
3. Ph.D. Student of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan

- ۱- مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی اراک
- ۲- دانشیار گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد (نویسنده مسئول) ۶۶۴۰۶۹۱ (۰۳۵۱) ehrampoush@ssu.ac.ir
- ۳- دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشکده علوم پزشکی اصفهان



به دلیل وجود امکان آبشویی آهن در فرایند CWPO، در بسیاری از موارد از کاتالیزورهای جدید مانند کربن فعال بدون اشباع فلز استفاده شده است. راندمان حذف این کاتالیزورها برای حذف آلاینده‌های مقاوم کم است و دلیل آن تجزیه پراکسید هیدروژن به اکسیژن و آب به جای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در روی کربن فعال بیان شده است [۵ و ۱].



در این تحقیق از فرایند CWPO همراه با کاتالیزور Fe/AC استفاده شد. این کاتالیزور با موفقیت توسط کوئینتالیا و همکاران برای حذف فتل در فرایند CWAO آزمایش شد [۱]. در مطالعه‌ای که توسط سوآرز-أجرا و همکاران انجام شده است، نیز از فرایند کاتالیزوری CWAO با استفاده از کربن فعال، به منظور کاهش دما و فشار و کنترل ترکیبات حد واسط، در طی واکنش با هدف تولید پسابی با قابلیت بالای تجزیه پذیری، انجام گرفته است [۶].

در مطالعه‌ای که توسط ریواس و همکاران در سال ۲۰۰۵ در اسپانیا، روی تصفیه‌پذیری شیرابه زباله با فرایند اکسیداسیون مرطوب با هوا، در دمای بالای ۱۸۰ تا ۲۷۰ درجه سلسیوس و فشار ۴۰ تا ۷۰ اتمسفر صورت پذیرفته است، به این نتیجه دست یافتند که در غلظت‌های کم مواد آلی، دما و فشار جزئی اکسیژن، اثر کمی در حذف COD (۲۰ تا ۳۰ درصد) دارد. pH اسیدی، اثر مثبت روی فرایند داشته و استفاده از پراکسید هیدروژن موجب تسهیل در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و افزایش راندمان حذف COD تا ۱۵ درصد می‌شود [۷].

در مطالعه دیگری توسط پراتونر، استفاده از کاتالیزور آهن یا مس در طی اکسیداسیون مرطوب با پراکسید هیدروژن، در تصفیه پسابهای کشاورزی، مواد غذایی و صنعتی و شیرابه زباله مورد بررسی قرار گرفته است [۸]. با توجه به استفاده موفق از فرایند تلفیقی CWPO همراه با کاتالیزور Fe/AC، هدف از این مطالعه تعیین راندمان حذف COD از شیرابه کارخانه کمپوست اصفهان با فرایند کاتالیزوری و جذب سطحی توسط کربن فعال دانه‌ای^۵، پودر کربن فعال^۶ و PAC همراه هیپوکلریت کلسیم و GAC همراه با کاتالیزور آهن است.

با توجه به روند روبه رشد جمعیت، تولید مواد زائد جامد و مایع و به‌ویژه دفع فاضلابها در چاههای جاذب و افزایش خطر آلودگی آبها، فشار بر روی منابع طبیعی افزایش یافته است. گرچه فرایندهای زیستی متعارف معمولاً دارای هزینه‌های معقول هستند، اما برای تصفیه فاضلاب غیر قابل تجزیه بیولوژیکی مناسب نیستند. بنابراین برای تصفیه فاضلاب‌های آلی از فناوری‌های جایگزین در دسترس، مانند فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱، اکسیداسیون هوا مرطوب^۲، جذب سطحی، سوزاندن و غیره استفاده می‌شود. در انتخاب مناسب‌ترین فناوری باید غلظت و ماهیت آلاینده‌ها و حجم فاضلاب در نظر گرفته شود [۱]. یکی از گزینه‌های مناسب برای تصفیه فاضلاب با ترکیبات آلی متوسط، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است. حذف کامل مواد آلی توسط این روشها از لحاظ اقتصادی در اکثر موارد امکان‌پذیر نیست، به دلیل این که محصولات نهایی اکسیداسیون دارای اسیدهای با وزن مولکولی کم است، لذا ترکیبی از فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی، به همراه این فرایندها، می‌تواند مطلوب باشد. همچنین فرایندهای تلفیقی اکسیداسیون شیمیایی و تصفیه بیولوژیکی برای تولید پساب تمیز، قابل استفاده خواهد بود [۲].

اکسیداسیون با هوای مرطوب کاتالیستی^۳ شامل اکسیداسیون ترکیبات آلی موجود در فاضلاب به CO₂، N₂ و H₂O در دمای ۱۲۵ تا ۲۲۰ درجه سلسیوس (۵ تا ۵۰ بار)، با استفاده از اکسیژن یا هوا به‌عنوان اکسیدکننده در حضور کاتالیزور مناسب استفاده شده است [۳]. روش WAO در ابتدا برای پیش تصفیه فاضلابهای صنعتی با بار بالا با به‌کارگیری مقادیر بالای دما و فشار و تزریق هوا یا اکسیژن صورت گرفت. در این فرایند از فلزات خالص، کربن فعال، H₂O₂ و سایر اکسیدان‌ها برای بهبود فرایند و افزایش راندمان حذف استفاده می‌شود [۴]. اکسیداسیون کاتالیزوری با پراکسید هیدروژن^۴ استفاده همزمان از فرایند WAO و پراکسید هیدروژن به‌عنوان اکسیدان است. محدودیت اصلی این فرایند تجمع کاتالیزور H₂O₂ در محیط و آلودگی پساب خروجی است. تلاشهای بسیاری در یافتن کاتالیزورهای ناهمگن که دارای فعالیت کاتالیزوری مناسب باشد، صورت گرفته است. با توجه به شرایط اسیدی محیط، ترکیبات آهن و مس که در روی کربن فعال ثابت شده باشند، مناسب هستند. زئولیت‌های آهن‌دار ترکیبات مختلف رس به‌عنوان کاتالیزور در فرایند CWPO استفاده شده‌اند. مکانیسم زیر می‌تواند فعالیت کاتالیزوری را توصیف نماید [۵].

¹ Advanced Oxidation Process (AOP)

² Wet Air Oxidation (WAO)

³ Catalytic Wet Air Oxidation (CWAO)

⁴ Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide (CWPO)

⁵ Granular Activated Carbon (GAC)

⁶ Powder Activated Carbon (PAC)

۲- مواد و روشها

این تحقیق یک مطالعه توصیفی-تحلیلی و جامعه مورد بررسی، شیرابه حاصل از کارخانه کمپوست اصفهان بود. شیرابه از سالن دریافت، خرد کن و ۳ سایت تخمیر، تولید می‌شود و پس از پیوستن به یکدیگر به سمت لاگون‌های تبخیری هدایت می‌شود. نمونه‌گیری در مدت ۴ ماه به صورت هفتگی، از ورودی شیرابه به لاگون‌های تبخیر انجام شد. نمونه‌گیری لحظه‌ای از محل کارخانه کمپوست، مطابق با روش ارائه شده در استاندارد ۱۷۷۹ برای فاضلاب که توسط مؤسسه تحقیقات صنعتی ایران و کتاب روشهای استاندارد و آزمایش‌های آب و فاضلاب نگارش شده، انجام گرفت. نمونه‌ها در ظروف ۲۰ لیتری جمع‌آوری شده و به آزمایشگاه منتقل شدند. برای جلوگیری از ایجاد واکنش‌های ناخواسته در خصوصیات فیزیکیوشیمیایی، شیرابه خام در جای خنک نگهداری شد. برای جلوگیری از هرگونه تغییر در خصوصیات کیفی، قبل از شروع، آزمایش‌های نمونه خوب بهم زده می‌شد. کلیه آزمایش‌های هر مرحله ۳ بار تکرار شد و میانگین و راندمان حذف به دست آمد. پایلوت، 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 و مجهز به شیر تخلیه فشار، فشارسنج، محل تزریق و خروج نمونه بود. مطالعه در دمای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ درجه سلسیوس و زمان ماند ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه و فشار ۱۰ بار، انجام شد. برای تأمین و تنظیم دما، از هیتر مدل هج^۱ و برای تنظیم فشار و نیز تأمین O₂ مورد نیاز برای اکسیداسیون، از کپسول اکسیژن خالص استفاده شد. قبل از ورود نمونه آماده به داخل راکتور، پیش گرمایش راکتور در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و به مدت ۲ ساعت صورت گرفت. پراکسید هیدروژن (۳۰ درصد وزنی حجمی)، به عنوان اکسیدکننده اصلی به مقدار ۵ میلی‌لیتر پس از تزریق نمونه به راکتور اضافه، به منظور تأمین فشار از کپسول اکسیژن استفاده شد. به منظور بهبود حذف مواد آلی از کربن فعال دانه‌ای، کربن فعال پودری و ترکیبی از PAC و هیپوکلریت کلسیم (با ۷۰ درصد کلر فعال) Cl₂/PAC و آهن جذب شده روی کربن فعال دانه‌ای استفاده شد. به راکتور مقادیر ۰/۵، ۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر کربن فعال دانه‌ای افزوده شد. برای کسب نتایج بهتر، pH محلول روی ۵/۵ مطابق مطالعه قبلی تنظیم شد [۱۰]. کربن فعال از شرکت مرک^۲ تهیه شد.

۲-۱- آماده‌سازی کربن فعال و ساخت Fe/GAC

کربن فعال (GAC و PAC) قبل از ورود به راکتور، در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت در کوره حرارت دید و سپس

وارد دسیکاتور شد. برای ساخت Fe/GAC، ابتدا کربن فعال GAC در مجاورت محلول آهن فریک به شکل FeSO₄ (۲/۵ درصد وزنی)، در pH معادل ۳ در دمای ۸۰ و به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. پس از تبخیر کامل و جذب آهن روی آن، کربن فعال به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس درون کوره حرارت دید و سپس در دمای اتاق، در درون دسیکاتور، خشک گردید. محصول نهایی، به منظور حذف رسوبات سطحی آهن با آب مقطر شستشو شد. در نهایت کربن فعال فیلتر شده (۵/۰-۱ میلی‌متر) و در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس خشک شد. همه مراحل تهیه و آماده‌سازی کربن فعال دانه‌ای مطابق مطالعه لیو و همکاران انجام شد [۹]. بعد از انجام واکنش‌ها در راکتور و قبل از سنجش COD، از سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ rpm در مدت زمان ۱۵ دقیقه، برای جداسازی کربن فعال از نمونه‌های خروجی استفاده گردید. همچنین به منظور حذف اثر H₂O₂ روی COD، به محلول ۱/۰ گرم اکسید منگنز به مدت ۱۵ دقیقه قبل از اندازه‌گیری COD افزوده شد. COD با روش موجود در کتاب استاندارد بخش ۵۲۲۰ D سنجش گردید [۱۰].

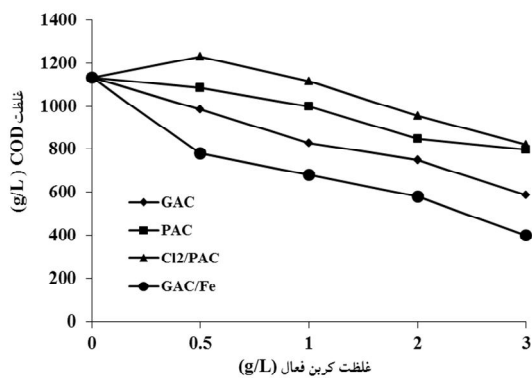
برای اندازه‌گیری غلظت H₂O₂ در محلول از روش تیتراسیون با پرمنگنات پتاسیم استفاده شد. ۲۵۰ میلی‌لیتر نمونه وارد دو بشر شد و به آن ۱۰۰ میلی‌لیتر و ۱۰ میلی‌لیتر H₂SO₄ ۲ مولار افزوده شد. و سپس محلول‌ها با استاندارد پرمنگنات پتاسیم ۰/۰۲ مولار تیترا شد و تیتراسیون تا ظهور رنگ صورتی ادامه یافت [۱۱]. پس از انجام آزمایش‌های مختلف، نتایج به دست آمده با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS۱۴ و اکسل ۲۰۰۳ آنالیز شد. 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 و با آزمون آنوا و t دو نمونه‌ای مستقل مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر دما

به منظور بررسی اثر دما بر اکسیداسیون مواد آلی، آزمایش‌ها، در غیاب کربن فعال کاتالیزوری انجام گرفت و نتایج به صورت راندمان حذف COD توسط سه روش GAC، PAC و PAC/Cl₂ در برابر دمای ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ درجه سلسیوس رسم شد. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، با افزایش دما، بر راندمان حذف COD افزوده می‌شود. به طوری که GAC در ۳۰۰ درجه سلسیوس دارای بیشترین راندمان، به میزان ۴۳/۴ درصد بود و کمترین راندمان حذف، مربوط به PAC+Cl₂ با مقدار ۲۵ درصد در دمای ۱۰۰

¹ HACH
² Merck

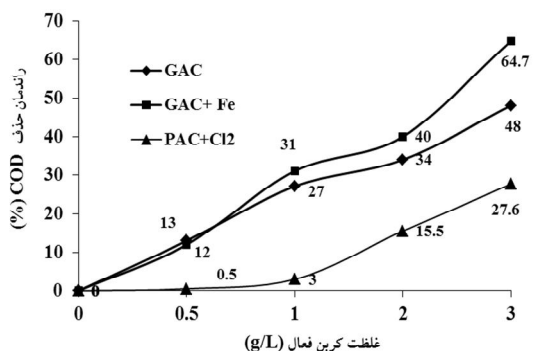


شکل ۳- مقادیر غلظت جذب COD توسط سه فرایند GAC، PAC و ترکیبی از Cl₂ + PAC

توسط ۳ گرم GAC رسید. متوسط غلظت حاصل از PAC و Cl₂+ PAC در غلظت ۳ گرم به ترتیب برابر ۷۹۵ و ۸۲۰ گرم در لیتر بود که غلظت‌ها بیشتر از کربن فعال دانه‌ای است (شکل ۴).

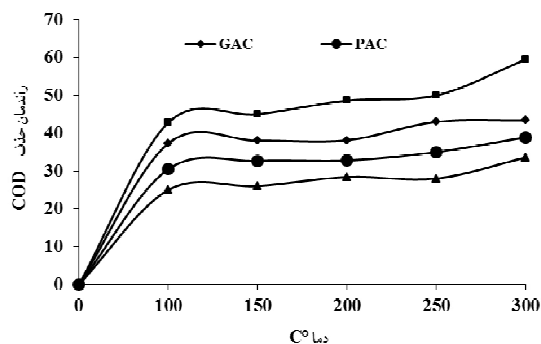
۳-۳- تأثیر فرایند کاتالیزوری Fe + GAC

در مقایسه با GAC، فرایند کاتالیزوری GAC+Fe، دارای راندمان حذف بالاتری است، به طوری که در غلظت کربن فعال ۳ گرم در لیتر راندمان حذف COD، ۴۸/۲ درصد بود که در فرایند کاتالیزوری GAC+ Fe به ۶۴/۷ درصد رسید. با افزایش غلظت کربن مطابق شکل ۴ بر راندمان حذف افزوده می‌شود.



شکل ۴- مقادیر جذب COD توسط فرایند GAC، Fe + GAC و Cl₂+ PAC

به طور کلی افزایش دما، موجب افزایش راندمان حذف COD می‌شود؛ به طوری که راندمان حذف COD با دما افزایش می‌یابد. همچنین استفاده از GAC، دارای راندمان بالاتری نسبت به PAC و Cl₂/PAC است و ظرفیت جذب GAC در این فرایند بهتر است. دما، پارامتر بسیار مهمی در فرایند CWAO در حذف ترکیبات آلی است [۱۲ و ۱۳]. افزایش دما ترکیبی از اثرات مفید را به دنبال دارد

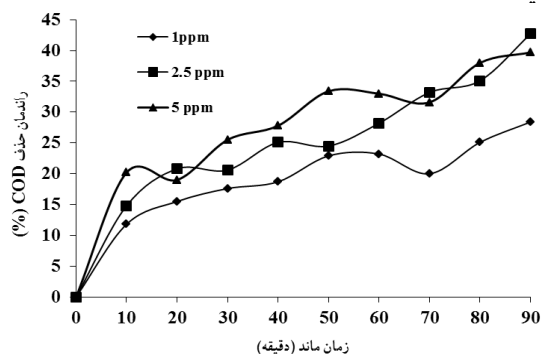


شکل ۱- راندمان حذف COD توسط سه فرایند GAC، PAC و ترکیبی از PAC و Cl₂ در دماهای مختلف

درجه بود. در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس و غلظت کربن فعال ۲ گرم در لیتر راندمان حذف GAC، ۴۳/۴ درصد، PAC، ۳۸/۹ درصد و Cl₂+ PAC، ۳۳/۶ درصد بود. سایر نتایج در شکل ۲ آمده است.

۱-۳- تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن

در مدت ۹۰ دقیقه و غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر پراکسید هیدروژن، بیشترین راندمان حذف COD مشاهده شد. به طوری که در این شرایط حداکثر راندمان، ۳۹/۴ درصد به دست آمد. بیشترین غلظت COD نیز در زمان ماند ۳۰ دقیقه و ۱ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن دیده شد. همچنین با افزایش زمان ماند بر راندمان حذف COD افزوده شد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، در غلظت ۵ ppm و ۲/۵ ppm پراکسید هیدروژن، راندمان حذف COD به هم نزدیک است.



شکل ۲- تأثیر پراکسید هیدروژن در راندمان حذف COD توسط اکسیداسیون کاتالیزوری مرطوب در زمان‌های ماند مختلف

۲-۳- تأثیر غلظت کربن فعال

شکل ۳ اثر فرایند CWPO بر کاهش غلظت COD را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت کربن فعال، غلظت COD کاهش می‌یابد به طوری که از مقادیر متوسط ۱۱۳۳ گرم در لیتر، به مقدار ۵۸۶ گرم در لیتر

که بر واکنش تأثیر می‌گذارد. بر اساس قانون آرینوس^۱ دمای بالاتر واکنش، موجب افزایش سرعت واکنش می‌شود. همچنین، در دماهای بالاتر از ۱۰۰ درجه سلسیوس، حلالیت اکسیژن در آب به شدت افزوده می‌شود [۱۴]. اما از دیدگاه عملی باید در نظر داشت که دمای واکنش بالاتر، موجب افزایش مشکلات خوردگی می‌شود. مشکلات خوردگی در نتیجه تولید محصولات جانبی تولیدی در طی فرایند، همانند اسیدهای کربوکسیلیک با وزن مولکولی کم است. همچنین در دماهای بالاتر، عملاً هزینه‌های فرایند بالاتر رفته و کنترل آن مشکل خواهد شد. در این شرایط بررسی میزان تأثیر کاتالیزور مشکل می‌شود و به این دلایل معمولاً دما در فرایند WAO، نباید از ۳۰۰ درجه سلسیوس تجاوز کند. در مطالعه‌ای که توسط وی مین لیو و همکاران انجام گرفت، با افزایش دما بر راندمان حذف COD و فنل افزوده شد؛ زمانی که دمای واکنش از ۱۶۰ به ۲۰۰ درجه سلسیوس افزایش یافت، راندمان حذف COD و فنل به ترتیب به ۱۲/۵ و ۱۸ درصد رسید. اما هنگامی که از فرایند کاتالیزوری CWAO همراه با رزین کربن فعال آغشته به Ru/KC استفاده شد، راندمان حذف COD تقریباً ۹۲ درصد و فنل ۹۶ درصد به دست آمد. با افزایش دما از ۲۰۰ به ۲۴۰ درجه سلسیوس راندمان حذف COD و فنل خیلی کم افزایش یافت؛ این پدیده می‌تواند به دلیل افزایش اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم مقاوم‌تر به تجزیه باشد که در برابر اکسیداسیون مقاومت می‌نماید [۱۵]. پراکسید هیدروژن (H₂O₂) دارای محتوای اکسیژن مؤثر زیاد، هزینه کم، روش ذخیره‌سازی و مصرف بسیار ساده و ایمن است و مهم‌تر از همه اینکه این ماده در محیط‌زیست تأثیر سوئی ندارد و با به‌کارگیری کاتالیزورها می‌توان بر قدرت اکسیداسیون آن افزود. در این مطالعه به‌منظور افزایش اثر پراکسید هیدروژن از کاتالیزور آهن در ترکیب GAC استفاده شد. در بستر کربن فعال واکنش زیر صورت می‌گیرد



لذا در طی این فرایند رادیکال‌های OH[•] تولید می‌شوند که قادر به کاهش مواد آلی از شیرابه خواهند بود [۱۶].

در مطالعه‌ای که توسط گولینگ جینگ و همکاران در سال ۲۰۱۱ صورت گرفت، اثر پارامترهای واکنش مانند زمان ماند، دمای واکنش و H₂O₂ 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 نیز از عوامل

^۱ Arrhenius

مهم برای حذف COD به‌شمار می‌روند. 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. راندمان حذف COD با افزایش دمای واکنش و زمان ماند افزایش یافت [۱۷]. نتایج نشان می‌دهد که WPO می‌تواند به‌طور مؤثری ترکیبات آلی را در شیرابه زباله حذف کند و 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، زمان ماند بهینه ۹۰ دقیقه و غلظت مناسب پراکسید هیدروژن ۲/۵ میلی‌لیتر است [۱۷].

با افزودن GAC به راکتور، راندمان حذف COD بهبود یافت. حداکثر راندمان حذف به‌وسیله این روش برای COD، ۴۸ درصد بود، در حالی که حداکثر راندمان حذف WPO به تنهایی، ۳۹/۴ درصد است. به‌علت ایجاد خاصیت سینرژیست، روش تلفیقی WPO با کربن فعال GAC، به‌عنوان یک گزینه مناسب، برای تصفیه شیرابه به حساب می‌آید. اکسیداسیون اولیه ترکیبات آلی به حالت اکسید شده پایدارتر و نیز تجزیه آلاینده‌های درشت و مقاوم به ملکول‌های کوچک، توسط WPO صورت می‌گیرد و در نتیجه محصولات نهایی CO₂ و H₂O تشکیل می‌شود. GAC نیز باعث افزایش سرعت واکنش در فرایند تجزیه، از طریق تشکیل رادیکال‌های H₂O می‌شود و از طریق رادیکال‌های OH⁻ به‌سرعت با ترکیبات هدف در شیرابه واکنش داده و موجب تجزیه نهایی آن می‌شود. افزایش اکسیداسیون ترکیبات آلی توسط WAO در شیرابه، به مقدار اولیه GAC و زنجیره واکنش‌های تجزیه WAO بستگی دارد. در این مورد WPO با تأثیر بر تجزیه ملکول‌ها، موجب افزایش جذب در گروه‌های پیرولیک^۲ موجود در لایه گرافنیک^۳ در GAC (که همان سطح بازال الکترون است) می‌شود و به‌همین دلیل، موجب کاهش گرفتگی میکروپورها در GAC شده و قدرت جذب افزایش می‌یابد. در ضمن برای احیای کربن فعال می‌توان از روش WAO استفاده کرد. از معایب این روش مصرف زیاد انرژی و GAC است که نیاز به احیای مجدد دارد [۱۸].

شکل ۴، فعالیت کاتالیست Fe در فرایند CWAO در غلظت‌های مختلف کربن فعال در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، استفاده از کاتالیست در غلظت‌های بالاتر کربن فعال، بر راندمان حذف COD می‌افزاید. در مطالعه‌ای که توسط نینگ لی و همکاران برای حذف کلروفنل توسط فرایند کاتالیزوری با روتنیوم جذب شده روی کربن فعال صورت گرفت،

^۲ Pyrrolic Groups

^۳ Graphenic

مشاهده شد که کاتالیزور Ru/ZrO₂ در حذف CP-۲، در طی فرایند CWAO کاتالیزوری بسیار کارآمد است. حتی در دماهای پایین (۳۹۳ درجه کلوین) و فشار کل ۳ مگاپاسکال، راندمان فرایند بالا بود. علاوه بر این، اکسیداسیون CP-۲ با افزایش دما افزایش می‌یابد. خصوصیات ملکولی، وجود حلقه بنزن و میزان انحلال پذیری از پارامترهای مهم و مؤثر در حذف کلروفنل بود [۱۹].

۴- نتیجه‌گیری

این تحقیق به منظور بررسی فرایند کاتالیزوری اکسیداسیون مرطوب با پراکسید هیدروژن، همراه با جاذبهای مختلف GAC، PAC و ترکیبی از Cl₂/PAC و نیز کاتالیزور ثابت شده آهن روی GAC، برای کاهش بار آلی از شیرابه کارخانه کمپوست انجام شد. فرایند کاتالیزوری CWAO به همراه AC/Fe، در اکسیداسیون غلظتهای بالای مواد آلی برای دستیابی به راندمان حدود ۶۵ درصد کاهش COD بسیار مؤثر است. غلظت COD به شدت وابسته به غلظت باقیمانده اکسیدان بود. نتایج این کار، در مقیاس آزمایشگاهی نشان داد که به دلیل افزایش شکست ترکیبات آلی به ترکیبات ساده‌تر در دماهای بالاتر، استفاده از این روش به همراه تصفیه بیولوژیکی (هوای و بی‌هوای) می‌تواند گزینه امیدبخشی برای تصفیه شیرابه

کارخانه کمپوست باشد زیرا موجب کاهش مصرف اکسیژن می‌شود. همچنین لازم است محققان 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 ترکیدن لوله‌ها و اتصالات در حین کار است. بر اساس نتایج آزمایشگاهی به دست آمده، مشخص شد که فرایند کاتالیزوری CWAO در شرایط بهینه دارای راندمان مناسبی برای حذف مواد آلی است و می‌تواند برای کاهش بار و افزایش تجزیه پذیری بیولوژیکی فاضلاب‌های قوی با بار آلی همچون شیرابه کارخانه‌های کمپوست و محل دفن مورد استفاده قرار گیرد.

۵- قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان "مقایسه فرایند اکسیداسیون مرطوب با هوا و اکسیداسیون مرطوب با پراکسید هیدروژن در تصفیه شیرابه کارخانه کمپوست اصفهان" مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی علوم پزشکی شهید صدوقی یزد در سال ۱۳۹۰ است. به این وسیله از تمامی کسانی که در انجام این تحقیق یاری رساندند، تشکر و قدردانی می‌شود.

۶- مراجع

1. Quintanilla, A., Fraile, A., Casas, J., and Rodríguez, J. (2007). "Phenol oxidation by a sequential CWPO-CWAO treatment with a Fe/AC catalyst." *J. of Hazardous Materials*, 146(3), 582-588.
2. Karimifar, B., Ehrampoush, M., Mokhtari, M., and Ebrahimi, A. (2011). "Leachate treatment using wet air oxidation processes." *Iranian Journal of Health and Environment*, 4(1), 23-34.
3. Gomes, H.T., Machado, B.F., Ribeiro, A., Moreira, I., Rosário, M., Silva, A.M.T., Figueiredo, J.L., and Faria, J.L. (2008). "Catalytic properties of carbon materials for wet oxidation of aniline." *J. of Hazardous Materials*, 159(2), 420-426.
4. Gözmen, B., Kayan, B., Gizir, A.M., and Hesenov, A. (2009). "Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods." *J. of Hazardous Materials*, 168(1), 129-136.
5. Gomes, H.T., Machado, B.F., Ribeiro, A., Moreira, I., Rosário, M., Silva, A.M.T., Figueiredo, J.L., and Faria, J.L. (2008). "Catalytic properties of carbon materials for wet oxidation of aniline." *J. of Hazardous Materials*, 159(2), 420-426.
6. Suárez-Ojeda, M.E., Kim, J., Carrera, J., Metcalfe, I.S., and Font, J. (2007). "Catalytic and non-catalytic wet air oxidation of sodium dodecylbenzene sulfonate: Kinetics and biodegradability enhancement." *J. of Hazardous Materials*, 144(3), 655-662.
7. 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.

8. Perathoner, S., and Centi, G. (2005). "Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams." *Topics in Catalysis*, 33(1), 207-224.
9. Liou, R.M., and Chen, S.H. (2009). "CuO impregnated activated carbon for catalytic wet peroxide oxidation of phenol." *J. of Hazardous Materials*, 172(1), 498-506.
10. APHA, AWWA, WEF. (2003). *Standards methods for the examination of water and wastewater*, 20th Ed., American Public Health Association, Washington, DC.
11. Cornish, B.J.P., Lawton, L.A., and Robertson, P.K.J. (2000). "Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide." *Applied Catalysis B: Environmental*, 25(1), 59-67.
12. László, K., Podkościelny, P., and Dąbrowski, A. (2006). "Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions." *Applied Surface Science*, 252(16), 5752-5762.
13. Anupam, K., Dutta, S., Bhattacharjee, C., and Datta, S. (2011). "Adsorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution over powdered activated carbon: Optimisation through response surface methodology." *Chemical Engineering Journal*, 173 (1), 135-143.
14. Chang, C.J., Li, S.S., and Ko, C.M. (1995). "Catalytic wet oxidations of phenol-and p-chlorophenol-contaminated waters." *J. of Chemical Technology and Biotechnology*, 64(3), 245-252.
15. Liu, W.M., Hu, Y.Q., and Tu, S.T. (2010). Active carbon-ceramic sphere as support of ruthenium catalysts for catalytic wet air oxidation (CWAO) of resin effluent." *J. of Hazardous Materials*, 179(1), 545-551.
16. Berardinelli, S., Resini, C., and Arrighi, L. (2008). "Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments." *J. of Hazardous Materials*, 160(2), 265-288.
17. Karimi, B., Ehrampoush, M. H., Mokhtari, M., and Ebrahimi, A. (2013). "Comparison of three advanced oxidation processes organic matter removal from Esfahan composting factory leachate." *Iran J. Health and Environ.*, 4(2), 149-158.
18. Karimi, B., Ehrampoush, M.H., Ebrahimi, A., Mokhtari, M., and Amin, M.M. (2012). "Catalytic oxidation of hydrogen peroxide and the adsorption combinatory process in leachate waste pretreatment from composting factory." *International Journal of Environmental Health Engineering*, 1(1), 75-81.
19. Li, N., Descorme, C., and Besson, M. (2007). "Catalytic wet air oxidation of chlorophenols over supported ruthenium catalysts." *J. of Hazardous Materials*, 146(3), 602-609.