

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

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

۱ عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد-گروه مهندسی بهداشت محیط

۲ دانشجویان مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی

درمانی شهید صدوقی یزد

[karimibehroz@yahoo.com](mailto:karimibehroz@yahoo.com)

### چکیده:

اکسیداسیون با هوای مرطوب (WAO) برای کاهش مقدار ترکیبات آلی در شیرابه به کار گرفته شد. اثر دما، فشار و زمان ماند بررسی شد. واکنش ها در رآکتور فولادی و با اکسیژن خالص به عنوان اکسید کننده در رنج دما و زمان واکنش ۳۰۰-۱۰۰ و ۳۰-۹۰ دقیقه انجام شد و راندمان حذف  $\text{NH}_4\text{-N}$ ،  $\text{NO}_2$ ،  $\text{COD}$ ،  $\text{BOD}_5$  و TSS بررسی شد. نتایج نشان می دهد که راندمان کلی بیش از ۳۵٪ برای  $\text{COD}$ ، ۳۸٪ برای  $\text{BOD}_5$  و ۸۵٪ برای TSS در یک ساعت زمان ماند به دست آمد و  $\text{NO}_3\text{-N}$  ۷۳/۹٪ و حداکثر راندمان حذف  $\text{NH}_4\text{-N}$  ۵۳/۳٪ در طی فرایند به دست آمد.

نتایج نشان داد که دمای واکنش بیشترین تاثیر در تجزیه مواد آلی دارد. و نیز راندمان حذف  $\text{COD}$ ،  $\text{BOD}_5$  در فرآیند WAO با افزایش زمان ماند افزوده شد. همچنین نسبت  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  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  $\text{COD}$ ،  $\text{BOD}_5$  و نیترات بسیار موثر است.

**واژگان کلیدی:** اکسیداسیون با هوای مرطوب (WAO)،  $\text{COD}$  و  $\text{BOD}_5$ ، نمونه شیرابه

مقدمه:

یکی از مایعات بسیار آلوده و سمی که موجب اثرات نامطلوبی بر محیط زیست و سلامتی می شود شیرابه زباله است (۱ و ۲) 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 آبهای 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 (۳ و ۴).

مقادیر بالای  $\text{COD}$  بین  $200000-20000$   $\text{mg/l}$  و کم بودن مقادیر  $\text{BOD}$  منجر به کاهش نسبت  $\text{BOD}_5/\text{COD} > 0.1$  می گردد همچنین مقادیر بالای ازت آمونیاکی ( $5000-2000$   $\text{mg/l}$ ) وجود انواع فلزات سنگین و ترکیبات گزوبیوتیک نشان دهنده شدت بالای آلودگی این مایع غلیظ و اثرات طولانی مدت آن دارد (۳، ۴ و ۵).

نحوه تولید شیرابه زباله:

در نتیجه نفوذ آب از طریق بارش در محل در محل دفن زباله ها و یا از طریق انجام فرایند هایی نظیر کاهش اندازه زائدات 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 زائدات تجزیه هوازی آغاز می گردد و دما در توده زائدات افزایش می یابد و

گاهی به ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد می رسد با کاهش مقادیر اکسیژن تجزیه بی هوازی آغاز می شود و به دلیل تولید اسید های آلی pH به شدت کاهش می یابد. این هردو عامل (افزایش دما و کاهش pH) موجب آزاد شدن آب بین بافتی زائدات 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(۶) ۲-تصفیه بی هوازی (۷) ۳-استفاده از منعقدکنندهها(۸) و روش های شیمیایی مانند روش فنتون والکتروفنتون (۹ و ۱۰) ۴-روش های غشایی مانند اسمز معکوس(۱۱) و ۵- روش های فیزیکی و فیلتراسیون غشایی مانند نانو فیلتر(۴ و ۵) و روش جذب (۱۲) ۶- روش های مختلف اکسیداسیون پیشرفته (۱۳) مانند ازن زنی(۱۴) ترکیبی از  $H_2O_2/O_3$  (۱۵) و  $H_2O_2/UV$  و در ترکیب با فنتون (۱۶) اشاره کرد.

هدف از ترکیب اکسید کننده های مختلف تولید یون هیدروکسیل ( $OH^\cdot$ ) می باشد که دارای بیشترین پتانسیل اکسیداسیون ( $E^0$ ) است (جدول ۱) که سریعاً موجب تثبیت آلاینده های مقاوم، حلقوی، ترکیبات کلردار و فنل دار می گردد.

در فرایند های اکسیداسیون پیشرفته ترکیبی از اکسید کننده قوی مانند ازن، تابش پرتو ماوراء بنفش (۱۷)، حرارت و فشار (۱۷ و ۱۸) 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. هدف از ترکیب اکسید کننده های مختلف تولید بیشتر یون هیدروکسیل ( $OH^\cdot$ ) می باشد که دارای بیشترین پتانسیل اکسیداسیون ( $E^0$ ) است (جدول ۱) که سریعاً موجب تثبیت آلاینده های مقاوم، حلقوی، ترکیبات کلردار و فنل دار می گردد(۱۳).

جدول ۱ پتانسیل اکسیداسیون برخی از اکسید کننده ها

نام ترکیب	پتانسیل اکسیداسیون ( $E^0$ )
فلورین	۳/۰۶
رادیکال هیدروکسیل	۲/۸
اکسیژن اتمی	۲/۴۲
ازن	۲/۰۸
پروکسید هیدروژن	۱/۷۸
اکسیژن ملوکولی	۱/۲۳

یکی از روش های اکسیداسیون پیشرفته روش اکسیداسیون مرطوب می باشد فرایند اکسیداسیون مرطوب با هوا (WAO)<sup>۱</sup>: یکی از فرایندهای برای احیاء آلودگی شدید محیط های آبی به مواد سمی و مواد آلی مانند فاضلاب های صنعتی (۲۰، ۱۹ و ۲۱) و پیش تصفیه لجن حاصل از تصفیه خانه ها (۲۲ و ۲۳) می باشد. در این روش با تنظیم دما و فشار مناسب و با تزریق مقادیر مشخصی از اکسیدان (هوا، اکسیژن، پراکسید هیدروژن، ازن و...) انجام می گیرد(۲۴).

در این روش مواد آلی در فاز مایع تحت دمای ۳۵۰-۱۰۰ و فشار بین ۲۰۰ bar - ۵ قرار گرفته و اکسیدان ویژه ای نظیر هوا، اکسیژن، پروکسید هیدروژن و... تزریق می گردد (۲۵). این روش دارای ظرفیت بالایی در تبدیل ترکیبات مقاوم و پیچیده موجود در شیرابه به ترکیبات ساده تر که قابلیت تجزیه بیولوژیکی می باشد این فرایند در غلظت های بالای COD بین ۱۵۰۰۰-۱۰۰۰۰ mg/l 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 در جای خنک نگهداری شد. برخی از خصوصیات شیرابه خام در جدول ۱ آمده است. مقادیر بالای COD و BOD<sub>5</sub> در جدول بالا نشان دهنده جوان بودن شیرابه زباله است.

**مراحل کار:** از راکتوری به حجم ۳ لیتر که قادر به تحمل فشار تا دمای ۱۰۰ bar که مجهز به شیر تخلیه فشار، فشار سنج، محل تزریق و خروج نمونه و... بود استفاده گردید. نمونه آماده شده به حجم ۱۵۰۰ cc وارد راکتور فولادی (ضد زنگ) شد. جهت آماده سازی نمونه و تنظیم pH تا حدود ۹-۸ از آهک ۱۰٪ (CaOH)<sub>2</sub> استفاده شد. همچنین برای حذف مقداری از آمونیاک از هوادهی (۱۵ l/min) به مدت ۲h و در نهایت ته نشینی در قیف ایمهاف به مدت ۱ ساعت انجام گرفت.

کار در سه حرارت ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ درجه و 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<sub>2</sub> مورد نیاز از کپسول اکسیژن خالص استفاده شد.

جدول ۲ خصوصیات فیزیکوشیمیایی شیرابه خام

اجزاء	غلظت (g/l)		
	میانگین	حداقل و حداکثر	انحراف معیار
COD	118.2	97.9-146.98	14.4
BOD <sub>5</sub>	75.19	54.5-99	15.3
Ammonium	180.2	105.8-360	99
Nitrate	578	500-680	67.2
TSS	3990	600-5800	2156
EC	979	900-1100	62.8

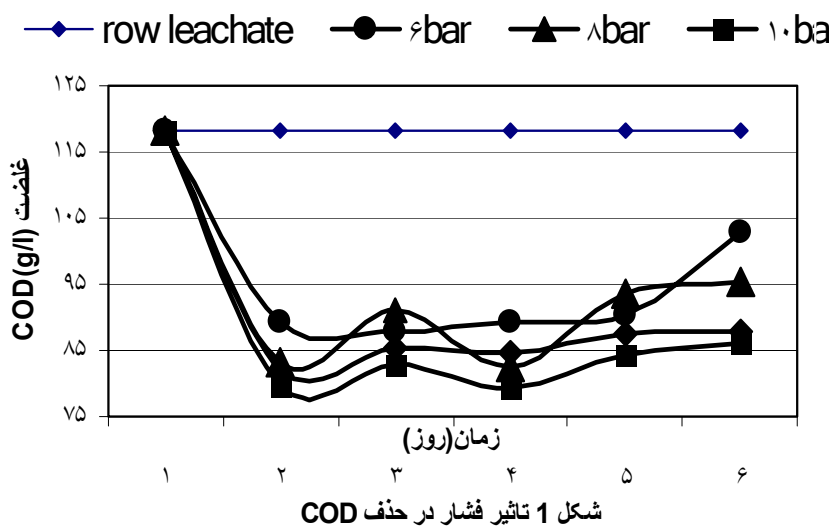
قبل از ورود نمونه آماده به داخل راکتور، پیش گرمایش راکتور برای عدم تغییر خصوصیات شیرابه ورودی قبل از ورود به راکتور انجام شد. پیش گرمایش راکتور در دمای ۸۰°C و به مدت ۲h انجام گرفت. پس از تنظیم اولیه دمای راکتور نمونه به حجم ۱۵۰۰ cc وارد راکتور شده و با تنظیم مقدار هوای ورودی فشار درونی روی ۱۰ bar تنظیم شد.

به منظور بررسی عملکرد راکتور و فرایند WAO مقادیر بار آلی (COD و BOD<sub>5</sub>)، آمونیاک، نیترات و TSS بررسی شد.

COD و BOD<sub>5</sub> طبق روش موجود در قسمت 5220D کتاب استاندارد متد، انجام پذیرفت همچنین برای سنجش آمونیاک

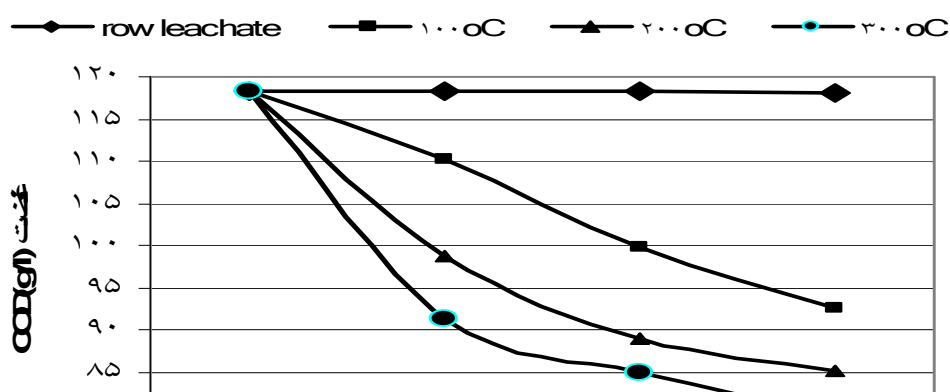
نیترات و TSS از دستگاه Dr 2000 استفاده گردید. پارامترهای دیگر نظیر pH و دما و EC نیز قبل و بعد از رآکتور به کمک دستگاه pH سنجش گردید.

نتایج: 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  $300^{\circ}\text{C}$  تاثیر زیادی بر راندمان حذف COD و بهبود عملکرد رآکتور نداشت. فشار در رنج بین ۱۲-۶ بار مورد بررسی قرار گرفت و مطابق نمودار ۱ به فشار ۱۰ بار به عنوان فشار بهینه انتخاب گردید. در این فشار بیشترین راندمان به دست آمد.



۱-۳ حذف مواد آلی (COD و BOD5)

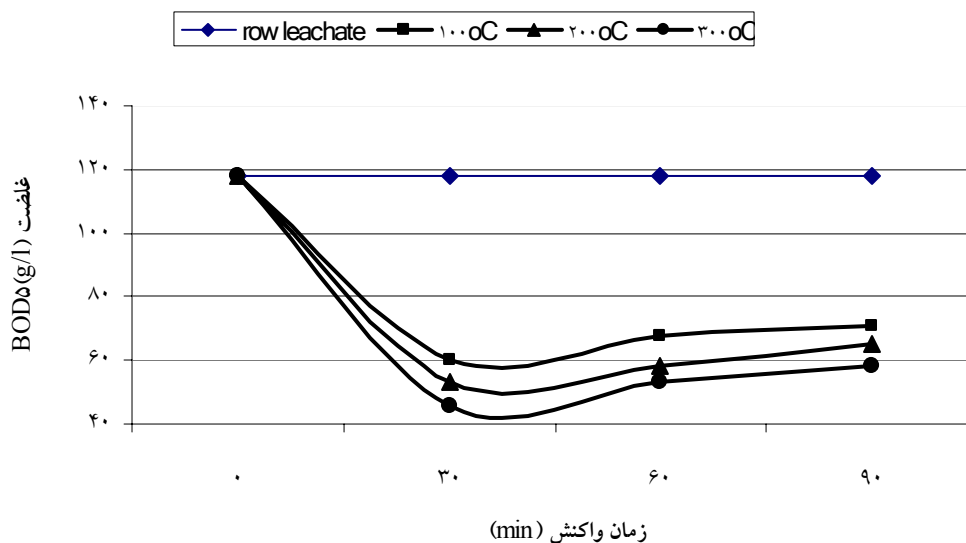
تاثیر دما بر روی اکسیداسیون شیرابه زباله کارخانه کمپوست در رنج دمایی  $100^{\circ}\text{C}$  تا  $300^{\circ}\text{C}$  مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۲ اثر تغییرات دما در حذف COD در زمان‌های ماند مختلف آمده است. از نمودار پیداست که در دماهای بالاتر از  $100^{\circ}\text{C}$  تجزیه مواد آلی و تولید محصولات نهایی ( $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{CO}_2$ ) افزایش می‌یابد. در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  و زمان ماند ۹۰ دقیقه غلظت COD از  $118/25 \text{ g/l}$  به مقدار  $80/1 \text{ g/l}$  کاهش یافت که بیانگر ۳۲٪ راندمان حذف می‌باشد. در این دما بیشترین مقدار راندمان به دست آمد. در دمای ۱۰۰ و ۲۰۰ و در زمان ماند ۳۰ دقیقه مقادیر حذف COD به ترتیب برابر با ۶/۷٪ و ۱۶/۵۴٪ به دست آمد. همانگونه که در نمودار ۲ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار دما و زمان واکنش راندمان حذف COD افزایش می‌یابد.



### شکل ۲ 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 هردوراندمن حذف COD را افزایش می دهد. در همه موارد بیشترین راندمان حذف مربوط به دمای ۳۰۰ و زمان ماند ۹۰ دقیقه می باشد. با این وجود، هیچگاه حذف کامل مواد آلی در این آزمایشات به دست نیامد. به هر حال کاهش COD با در شرایط بهره برداری بالاتر شتاب می یابد.

برای مطالعه تاثیر شرایط بهره برداری در حذف BOD<sub>5</sub> با در نظر گرفتن فشار ثابت ۱۰ بار انجام گرفت. مقادیر غلظت BOD<sub>5</sub> بعد از ۳۰ دقیقه در دمای ۳۰۰°C از ۷۵/۲ g/l در شیرابه خام به مقدار ۴۵/۸ g/l رسید که بیانگر ۳۹٪ راندمان حذف می باشد (شکل ۳). 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 BOD<sub>5</sub> دارد (شکل ۴، ۵ و ۶). در شکل ۴ و ۵ راندمان حذف BOD<sub>5</sub> در زمان های ۹۰ دقیقه و ۳۰ دقیقه را نشان می دهد. این نمودارها نشان می دهد که 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 BOD<sub>5</sub> می باشد.

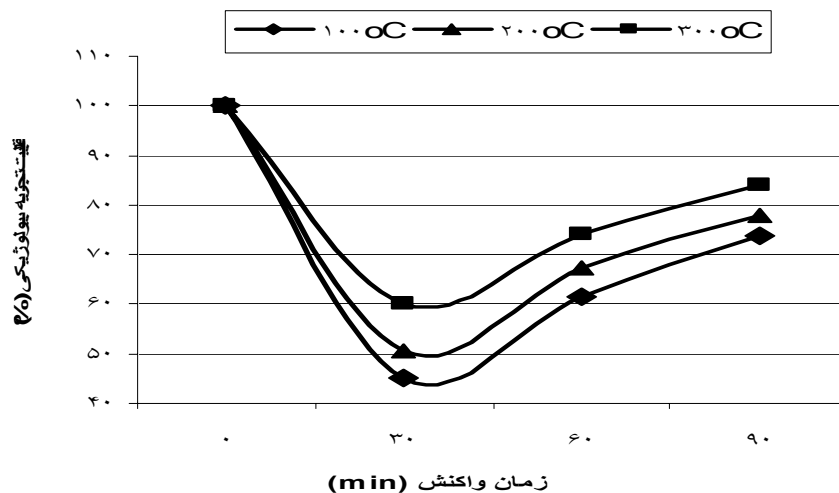


شکل ۳ تاثیر دما و زمان ماند واکنش بر راندمان حذف BOD در فرایند WAO

رابطه معناداری بین حذف مواد آلی ( $BOD_5$  COD) در دماهای مختلف مخصوصاً در دماها بالاتر می باشد همانگونه که مشاهده می شود حذف کامل  $BOD_5$  و COD صورت نمی گیرد برای مثال حداکثر درصد حذف COD در  $100^\circ C$  و ۶۰ دقیقه ۳۹/۳٪ می باشد در این فرایند به دلیل تجزیه مواد آلی سنگین به ملکولهایی کوچکتر COD افزایش می یابد.

۳-۳ قابلیت تجزیه بیولوژیکی Biodegradability:

به نسبت  $BOD_5/COD$  قابلیت تجزیه بیولوژیکی گویند. در دمای  $200^\circ C$  قابلیت تجزیه بیولوژیکی ۷۸٪ بهبود می یابد. با افزایش زمان ماند نیز این، تجزیه بیولوژیکی بهبود می یابد این نسبت در شیرابه خام ۶۴/۶٪ می باشد که در دمای  $300^\circ C$  به مقدار ۸۴٪ می رسد. همانگونه که در نمودار ۶ مشاهده می شود افزایش دما و زمان ماند در این فرایند هر دو به افزایش این نسبت می انجامد. یعنی استفاده از فرایند های بیولوژیکی بعد از این فرایند راحت انجام می گیرد. در دماهای بالاتر در اثر تجزیه بیشتر مواد آلی pH نمونه خروجی کاهش می یابد این به دلیل تشکیل ترکیبات آلی اسیدی با زنجیره کوتاه تر می باشد همچنین در دماهای بالاتر از مقدار COD بیشتر کاسته می شود و به همان نسبت بر مقادیر  $BOD_5$  افزوده می شود این عامل موجب اصلاح نسبت  $BOD_5 / COD$  خواهد شد.



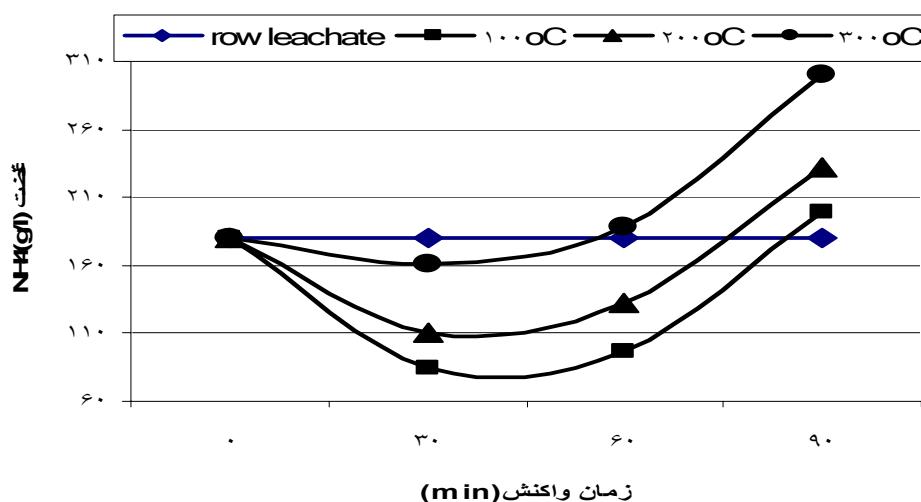
شکل ۶ تاثیر دما و زمان ماند واکنش بر بهبود قابلیت تجزیه

به طور کلی مقدار قابلیت تجزیه بیولوژیکی ۸۲-۴۲٪ بهبود می یابد. در این مطالعه بیشترین مقدار قابلیت تجزیه بیولوژیکی در دمای ۳۰۰ °C و زمان ماند ۹۰ دقیقه به دست آمد.

۳-۴ حذف ترکیبات نیتروژن دار ( $\text{NH}_4\text{-N}_3\text{NO}_3$ )

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 ۱۸۰/۲ g/l در شیرابه خام به مقدار ۳۰۰-۸۴ تغییر یافت. همچنین  $\text{NO}_3\text{-N}$  از ۵۷۸ mg/l به مقادیر ۲۵۲-۱۵۰/۶ کاهش یافت. نتایج در نمودارهای ۷ و ۸ آمده است.

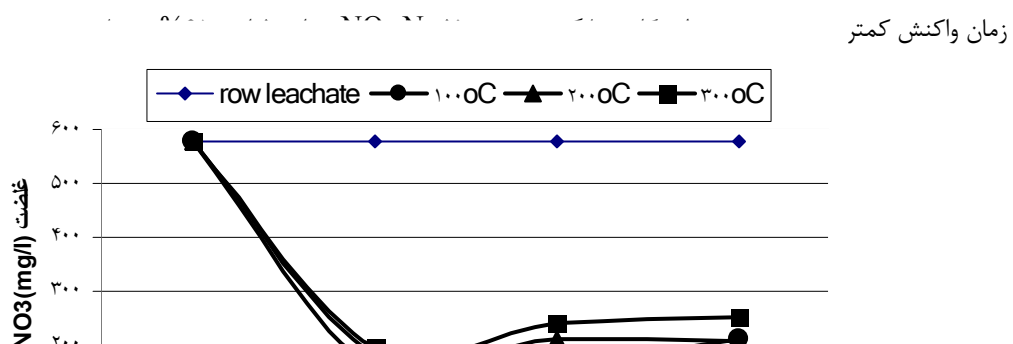
حداکثر درصد حذف (راندمان)  $\text{NH}_4\text{-N}$  ۵۳/۳٪ و برای  $\text{NO}_3\text{-N}$  ۷۳/۹-۵۶/۴٪ به دست آمد. در مطالعه دیگری نیز که بر روی تصفیه لجن با این فرایند انجام گرفت مشابه این نتایج به دست آمد و تنها افزایش مقادیر pH از ۶/۶ به ۷/۸-۸ نتایج به دست آمده در این مطالعه است.



شکل ۷ تاثیر دما و زمان ماند واکنش بر غلظت  $\text{NH}_4\text{-N}$

همانطور که مشاهده می شود با افزایش دما و زمان ماند بر مقادیر آمونیوم افزوده می شود به طوری که در دمای ۳۰۰°C و زمان ماند ۹۰ دقیقه مقدار متوسط ۳۰۰ g/l رسید یادآور می شود مقادیر آمونیوم در شیرابه خام ۱۸۰/۲ g/l می باشد (نمودار ۷). 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 گروههای آمین در دما و فشار بالا می گردد که منجر به تشکیل مجدد  $\text{NH}_4\text{-N}$  و افزایش غلظت این ترکیب همراه با افزایش پارامترهای بهره برداری می گردد. ولی به هر حال در دماهای پایین تر تشکیل  $\text{NH}_4\text{-N}$  بسیار کمتر است. افزایش تولید آمونیوم و حذف بیشتر COD در دماها و زمان های واکنش بیشتر مشاهده می گردد. اما همانگونه که در نمودار ۸ مشاهده می شود حداکثر حذف  $\text{NO}_3\text{-N}$  در دما و



زمان واکنش کمتر

شکل ۸ تاثیر دما و زمان ماند واکنش بر غلظت NO<sub>3</sub>

۳-۵ آنالیز های آماری:

برای همه داده ها آنالیز T، آنالیز واریانس (ANOVA) و آنالیز پیرسون محاسبه شد (۲۶). آنالیز Paired Samples T-Test ارتباط آماری معناداری بین COD (p=0.00) و NO<sub>3</sub> (p=0.001) در ورودی و خروجی راکتور نشان داد. همچنین سایر پارامترها از قبیل BOD<sub>5</sub> (p=0.04) و NH<sub>4</sub>-N (p=0.03) دارای اختلاف آماری معنادار کمتر می باشد. این نشان دهنده کاهش کمتر این پارامترها در خروجی است. برای مثال NH<sub>4</sub>-N در ورودی با میانگین ۱۸۰/۲ g/l، ۶۰٪ افزایش در دمای ۳۰۰ °C و ۹۰ دقیقه را نشان داد. همانطور 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 می تواند موجب افت pH در خروجی راکتور گردد. راکتور دارای راندمان مطلوبی در حذف این پارامتر نبوده و بایستی از سایر روش های جایگزین برای کاهش NH<sub>4</sub>-N استفاده شود

آنالیز آنووا بین تمام گروه ها در خروجی راکتور بیانگر ارتباط آماری معنادار بین کاهش مواد آلی با تغییرات درجه حرارت است. مقایسه آنالیز آنووا بین پارامتر های مختلف با درجه حرارت و زمان ماند بیانگر تاثیر بیشتر درجه حرارت نسبت به زمان ماند در حذف COD, BOD<sub>5</sub> است به طوری که معناداری آماری بین زمان ماند های مختلف و حذف COD دیده نشد همچنین در حذف NH<sub>4</sub>-N زمان ماند تاثیر (0.000). بیشتری نسبت به دما (0.039). نشان داد. وجود این ارتباط در نمودار های ۲ تا ۷ نیز دیده می شود. در شکل ۷ و ۸ دیده می شود که با افزایش زمان ماند از ۳۰ دقیقه به ۹۰ دقیقه و افزایش دما از ۱۰۰ به ۳۰۰ مقدار آمونیوم در خروجی راکتور افزایش چشمگیری نشان می دهد. همچنین دیده می شود که بیشتر اکسیداسیون مواد آلی در دما و زمان ماند بالاتر دیده می شود.

جدول ۳ آنالیز همبستگی پیرسون برای داده های معنی دار

Parameter	COD	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub>
Time	—	—	.452(*)
Temperature	-.522(**)	.665(**)	.507(**)
COD	—	-.430(*)	.546(**)



NH <sub>4</sub> -N	-0.430(*)	_	.558(*)
NO <sub>3</sub> -N	-0.546(**)	.558(*)	_

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

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

همچنین همانگونه که در جدول ۳ دیده می شود بر طبق آزمون همبستگی پیرسون بین COD و دما (-0.522) 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 اما بین COD و هدایت الکتریکی (0.519)، (NH<sub>4</sub>-N, (0.459) و NO<sub>3</sub> (0.414) همبستگی مثبت و بین COD زمان واکنش (-0.577) همبستگی منفی وجود دارد. نشان می دهد که در فرآیند اکسیداسیون مرطوب با افزایش زمان واکنش به دلیل انجام فرایند تجزیه اکسیداسیون مواد آلی افزایش می یابد. بحث:

این مطالعه در مورد فرایند اکسیداسیون با هوا مرطوب بدون به کار بردن کاتالیزور بر روی شیرابه کارخانه کمپوست می باشد. نمونه شیرابه دارای pH کم و نیز قابلیت تجزیه بیولوژیکی پایین می باشد. تحت این شرایط انجام فعالیت های بیولوژیکی بسیار دشوار بوده و راندمان اینگونه روش ها کم است. از سوی دیگر استفاده از روش هایی همچون ترسیب شیمیایی دارای هزینه بالا به دلیل مصرف زیاد مواد شیمیایی است. از این رو انجام مطالعه بر روی سایر روش های کارا اهمیت می یابد. شیرابه مورد مطالعه دارای متوسط مقدار COD،  $14/4 \text{ g O}_2 / \text{l} \pm 1/18$  و  $75 \pm 15/3 \text{ O}_2 / \text{l}$  BOD<sub>5</sub> با pH حدود ۶ می باشد دارای تجزیه بیولوژیکی متوسط بوده و نسبت BOD<sub>5</sub>/COD حدود ۶۵٪ می باشد.

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 کمی دارد برای بهبود قابلیت تجزیه از این فرایند برای پیش تصفیه استفاده شد. در این بررسی مشخص شد که فرایند WAO دارای متوسط راندمان ۳۵-۶٪ در حذف COD می باشد. و مشخص شد که دما به عنوان یک متغیر دارای اهمیت زیادی در تجزیه مواد آلی در این فرایند می باشد. 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 بار می باشد. 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. همچنین به دلیل تجزیه ترکیبات سنگین با ملکولهای بزرگ به مواد آلی به ترکیبات ساده تر مقدار COD و حتی BOD<sub>5</sub> افزایش یابد که در نتیجه علی رغم راندمان مطلوب فرایند، راندمان راکتور کم به نظر آید. به هر حال این روش به عنوان تصفیه کامل نبوده و همواره نیاز به استفاده از سایر روشها بعد از این فرایند می باشد ولی می توان آن را به عنوان یک روش پیش تصفیه و کاهش سمیت و تجزیه اولیه مواد آلی برای انجام آسانتر 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 شاید دلیل کاهش pH بعد از فرایند همین موضوع باشد. به هر حال در حین فرایند های پیش تصفیه pH توسط مقادیر مناسبی Ca (OH)<sub>2</sub> به ۸-۹ قبل از ورود به راکتور رسید که بعد از انجام فرایند pH به حدود ۶ کاهش یافت. از سوی دیگر این تغییر در مقادیر pH می تواند تعادل بین NH<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub> را برهم زند به طوریکه بیشتر آمونیاک تولیدی از تجزیه ترکیبات آلی نیتروژن دار (از جمله پروتئین ها) مجدداً به آمونیوم تبدیل شده و وارد محلول گردد این امر موجب افزایش شدید مقادیر آمونیوم با افزایش دما و زمان واکنش می باشد. بر طبق مطالعات Cossu و Haarstad (۲۶) مقادیر بالای آمونیوم هدایت الکتریکی و قلیائیت می تواند موجب افزایش سمیت در فاضلاب گردد و این امر بر مقادیر BOD<sub>5</sub> و قابلیت تجزیه بیولوژیکی موثر خواهد بود شاید به دلیل افزایش آمونیوم در

نمونه مقادیر  $BOD_5$  و قابلیت تجزیه باکتریها و مصرف اکسیژن در ۵ روز کم باشد و شاید بهتر باشد از  $BOD_{20}$  روزه یا افزایش مقادیر سید بیشتر برای این منظور کمک گرفت. در این مطالعه راندمان حذف TSS بعد از فرایند با زمان ماند ۶۰ دقیقه و دمای  $20^\circ C$  حدود ۸۰٪ می باشد که بیانگر نتایج نسبتاً مطلوب برای این فرایند می باشد.

همچنین برای بهبود این فرایند می توان از افزودن کاتالیزورهای مناسب و یا دماهای و پارامترهای بهره برداری بالاتر استفاده کرد. در مقاله بعدی سعی در استفاده از کاتالیزور مناسب برای این فرایند می باشد.

تشکر و قدردانی: در این مطالعه بخشی از نتایج پایانامه تحقیقاتی می باشد که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی در دانشکده بهداشت انجام گرفت لازم است از همه اساتید کارکنان آزمایشگاه، کارکنان کارخانه کمپوست شهر اصفهان و یزد و همچنین سایر افراد که در تهیه تجهیزات و لازم کمک نمودند همچنین لازم است از کارکنان کارخانه کمباین سازی و واگن پارس اراک که در تهیه رآکتور زحمات زیادی کشیدند به دین وسیله تشکر و قدردانی گردد.

1. A GHALY, KAMAL, M. A., MAHMOUD, N. S. & COTE, R, Treatment of Landfill leachate using Limestone/Sandstone Filters Under Aerobic Batch Conditions, 2007
- 2- O Arikian, C Gomez Yangin, Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates, Waste Management, 2003. (23): p.441-446
3. Kurniawan, T.A., W.H. Lo, and G.Y.S. Chan, Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment. Journal of hazardous materials, 2006. 137(1): p. 443-455.
4. Kurniawan, T.A., W. Lo, and G.Y.S. Chan, Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. Journal of hazardous materials, 2006. 129(1-3): p. 80-100.
5. Trebouet, D., et al., Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical-nanofiltration processes. Water research, 2001. 35(12): p. 2935-2942.
6. M hlum, T., et al., Leachate treatment in extended aeration lagoons and constructed wetlands in Norway. Constructed wetlands for the treatment of landfill leachates, 1998: p. 151.
7. Pouliot, J.M., Biological treatment of landfill leachate. 1999, The University of Western Ontario.
8. B Calli, B Mertoglu, B Inanc, Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives, Chemosphere 59 (2005) 819-829
9. Deng, Y. and J.D. Englehardt, Treatment of landfill leachate by the Fenton process. Water Research, 2006. 40(20): p. 3683-3694.
10. Lin, S.H. and C.C. Chang, Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. Water research, 2000. 34(17): p. 4243-4249.
11. Slater, C.S., R.C. Ahlert, and C.G. Uchirin, Treatment of landfill leachates by reverse osmosis. Environmental Progress, 1983. 2(4).
12. Kılıç, M.Y., K. Kestioglu, and T. Yonar, Landfill leachate treatment by the combination of physicochemical methods with adsorption process. J. BIOL. ENVIRON. SCI, 2007. 1(1): p. 37-43.
13. Wang, F., D.W. Smith, and M.G. El-Din, Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment-A review. Journal of Environmental Engineering and Science, 2003. 2(6): p. 413-427.
14. Imai, A., et al., Effects of pre-ozonation in refractory leachate treatment by the biological activated carbon fluidized bed process. Environmental Technology, 1998. 19(2): p. 213-221.
15. Wang, F., M.G. El-Din, and D.W. Smith, Oxidation of aged raw landfill leachate with  $O_3$  only and  $O_3/H_2O_2$ : treatment efficiency and molecular size distribution analysis. Ozone: Science & Engineering, 2004. 26(3): p. 287-298.
16. Schulte, P., et al.,  $H_2O_2/O_3$ ,  $H_2O_2/UV$  and  $H_2O_2/Fe^{2+}$  processes for the oxidation of hazardous wastes. Ozone: Science & Engineering, 1995. 17(2): p. 119-134.
17. Shaw, R.W., et al., Supercritical water: a medium for chemistry. Chem. Eng. News, 1991. 69(51): p. 26-39.
18. Verenich, S., A. Laari, and J. Kallas, Wet oxidation of concentrated wastewaters of paper mills for water cycle closing. Waste Management, 2000. 20(4): p. 287-293.
19. Lin, S.H. and S.J. Ho, Treatment of high-strength industrial wastewater by wet air oxidation—A case study. Waste management, 1997. 17(1): p. 71-78.
20. Klinke, H.B., et al., Characterization of degradation products from alkaline wet oxidation of wheat straw. Bioresource technology, 2002. 82(1): p. 15-26.

21. Levec, J., Wet oxidation processes for treating industrial wastewaters. *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 1997. 11(1): p. 47-58.
22. Khan, Y., G.K. Anderson, and D.J. Elliott, Wet oxidation of activated sludge. *Water Research*, 1999. 33(7): p. 1681-1687.
23. Genç, N., et al., Wet oxidation: a pre-treatment procedure for sludge. *Waste Management*, 2002. 22(6): p. 611-616.
24. Luck, F., A review of industrial catalytic wet air oxidation processes. *Catalysis Today*, 1996. 27(1-2): p. 195-202.
25. Wang, L.K., Y.T. Hung, and N.K. Shamma, *Advanced Physicochemical Treatment Technologies*. 2007: Humana Press, Totowa, N.
26. OSSU, R., HAARSTAD, K., LAVAGNOLO, M. C. & 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, 459-47.

