

بهینه‌سازی تصفیه شیرابه کمپوست با استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته H₂O₂/UV

فائزه مهداد^۱، حبیب‌الله یونسی^{۲*}، نادر بهرامی فر^۳، مجتبی هادوی فر^۴

۱- دانشجوی دکتری محیط زیست-گرایش آلودگی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس

۲- استاد گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- استادیار گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس

۴- استادیار گروه محیط زیست، دانشگاه حکیم سبزواری

hunesi@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۹۴/۱۰/۱۱]

تاریخ دریافت: [۹۴/۸/۱۵]

چکیده - کمپوست به عنوان یکی از این روش‌های بازیافت زباله‌ها به کود است. یکی از مشکلات موجود در این فرایند، مدیریت شیرابه است که آثار نامطلوبی بر محیط زیست و سلامتی دارد. شیرابه به دلیل داشتن ترکیبات آلی پیچیده که به روش زیستی به سختی تجزیه می‌شوند، به تصفیه شیمیایی از جمله اکسیداسیون پیشرفته نیاز خواهند داشت. در این مطالعه کارایی فرایند H₂O₂/UV برای تصفیه شیرابه کمپوست تصفیه شده توسط روش بیولوژیکی در سیستم ناپیوسته بررسی شد. هدف از این مطالعه ارزیابی بازده فرایند آب‌اکسیژنه با تابش UV (H₂O₂/UV) به منظور حذف اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) و رنگ و کدورت با استفاده از روش پاسخ سطحی (RSM) در طرح مرکب مرکزی (CCD) بود. شرایط عملیاتی مختلف شامل pH اولیه، دز آب‌اکسیژنه و زمان تماس با UV به منظور کاهش آلایندگی‌های شیرابه کمپوست برای بهینه‌سازی پیشینه حذف آلایندگی‌ها بررسی شد. تعداد ۲۰ تیمار انجام شد. شرایط بهینه در pH اولیه ۷/۵، دز آب‌اکسیژنه ۲/۳ mL/L و زمان تماس با UV در ۹۵ دقیقه حاصل شد. میزان حذف COD، رنگ و کدورت شیرابه به وسیله فرایند H₂O₂/UV در شرایط بهینه حذف با روش پاسخ سطحی به ترتیب ۱۲/۳۲٪، ۲۰/۸۳٪ و ۸/۶۸ NTU به دست آمد. نتایج نشان داد فرایند H₂O₂/UV در کاهش کدورت موفق‌تر بوده است و در حذف COD کارایی چندانی نداشته است.

واژگان کلیدی: شیرابه کمپوست، تصفیه پساب، فرایند اکسیداسیون پیشرفته، H₂O₂/UV.

۱- مقدمه

متداول تصفیه فیزیکی و بیولوژیکی مختلف برای حذف آلایندگی‌های آلی استفاده شده است. این روش‌ها کارایی کمتری در تصفیه فاضلاب حاوی ترکیبات آلاینده سمی دارند و مقرون به صرفه نیست [1]. شیرابه به دلیل داشتن ترکیبات آلی پیچیده که به روش زیستی به دشواری تجزیه می‌شوند، به تصفیه شیمیایی مانند اکسیداسیون پیشرفته نیاز خواهند داشت. روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) در تصفیه آلایندگی‌های

رشد روزافزون جمعیت و در نتیجه بهره‌برداری بیش از حد از منابع محدود آب از یک طرف و آلوده شدن آن به سبب فعالیت‌های کشاورزی، صنعتی و زیستی بشر از طرف دیگر خطر بحران آب را به وجود آورده است. از این رو، حذف آلایندگی‌ها از آب‌های آلوده و استفاده از آن در آبیاری و صنعت از روش‌های مقابله با این مشکلات است. در سال‌های گذشته، روش‌های

H_2O_2/UV با تصفیه بیولوژیک، روش H_2O_2 در تصفیه شیرابه چندان موثر نبود. در روش تلفیقی به حذف بالای ۸۰ درصد COD دست یافتند که علت آن تجزیه ترکیبات قابل تجزیه زیستی بوده است [9].

۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش امکان حذف COD از شیرابه کمپوست با فرایند اکسیداسیون پیشرفته H_2O_2/UV بررسی شد. پساب به کار رفته در این پژوهش شیرابه خروجی تصفیه‌خانه کارخانه کمپوست گرگان (با ظرفیت ۵۰ مترمکعب در روز) که تصفیه بیولوژیک در آن صورت گرفته است. مشخصات فیزیکی و شیمیایی شیرابه مذکور در جدول (۱) ذکر شده است.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی شیرابه کمپوست

Characteristic	Range
Color	brown
pH	9.2
COD, mg /L	730
BOD, mg/ L	150
TS, mg /L	6375
TSS, mg /L	1500
VSS, mg /L	719
Turbidity, NTU	68.33
Phosphate, mg /L	10.51
Sulfate, mg /L	178.67
TKN, mg /L	34.2
TKN, mg /L	23.8
Nitrite, mg /L	1.4
TN, mg /L	59.4
Choloride, mg /L	22.33
EC, mS/cm	12.53

Table 1. Chemical and physical characteristics of leachate

pH در دمای $25^{\circ}C$ به وسیله pH متر اندازه‌گیری شد. برای تنظیم pH اولیه شیرابه از اسید سولفوریک ۱ نرمال استفاده شد. BOD_5 (Biochemical Oxygen Demand)، وزن جامدات کل و مقدار خاکستر بر طبق روش استاندارد آب و فاضلاب تعیین شد [10]. مقادیر فسفات، نترات، نیتريت، سولفات و کلراید به روش فتومتر (Palintest 8000, England) اندازه‌گیری شد.

میزان کدورت شیرابه به وسیله دستگاه کدورت سنچ (Eutech TB 100, Singapore) با حساسیت ده هزارم در واحد NTU

سمی توانایی بیشتری دارند و ارزان‌تر است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته روش‌های شیمیایی (H_2O_2 , O_3 و فتون)، فتوشیمیایی (O_3/UV و H_2O_2/UV)، فتوکاتالیتیک (فتوفتون و TiO_2/UV) و الکتروشیمیایی (الکتروفتون) است که به وسیله تولید رادیکال هیدروکسیل تعریف می‌شوند [2]. انواع روش‌های اکسیداسیون پیشرفته از قبیل O_3/UV ، H_2O_2/UV ، H_2O_2/O_3 ، فتون و فتوفتون می‌توانند برای تصفیه و حذف بسیاری از آلاینده‌های سمی و مقاوم به تجزیه زیستی یا کم‌تجزیه‌پذیر استفاده شوند [3]. یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته که به طور گسترده استفاده می‌شود، ترکیب اشعه UV با آب اکسیژنه (H_2O_2) است. این فرایند در چند دهه گذشته به عنوان یک روش تصفیه توسعه زیادی یافته است [4]. در این روش طی فتولیز اشعه UV با انرژی بیشتری از انرژی پیوندی ترکیب می‌شود و آن را مستقیماً می‌شکند، ولی در مواردی که با آب اکسیژنه ترکیب می‌شود اشعه UV را در طول موج ۲۵۴ نانومتر یا کمتر جذب نموده و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند. در واقع رادیکال هیدروکسیل با آلاینده‌ها واکنش داده و آن‌ها را اکسید می‌کند. سازوکاری که امروزه در بیشتر منابع گزارش شده است و مورد قبول است، تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل در اثر تابش نور UV به محلول حاوی H_2O_2 است [5]. پرتو فرابنفش نقش مهمی در فرایند اکسیداسیون فتوشیمیایی دارد. افزایش میزان نور ماورا بنفش موجب افزایش غلظت رادیکال هیدروکسیل و در نتیجه افزایش سرعت حذف آلاینده‌ها می‌شود [6]. از مزیت‌های مهم فرایند H_2O_2/UV سادگی آن است. H_2O_2 می‌تواند به راحتی به سیستم اضافه شود و به علت حلالیت بالای آن در آب از نظر انتقال جرمی محدودیتی ندارد. همچنین این روش می‌تواند سمیت ترکیبات را بدون تولید لجن شیمیایی کاهش دهد [7]. Mostafaii و همکاران با استفاده از روش H_2O_2/UV ۸۱ درصد از رنگ و ۷۳ درصد از COD شیرابه محل دفن کهریزک تهران را حذف نمودند [8]. Del Moro و همکاران نیز در پژوهشی، تصفیه شیرابه محل دفن را با استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته مطالعه کردند. آن‌ها دریافتند که در مقایسه سه روش H_2O_2 به تنهایی، H_2O_2/UV و تلفیق روش

و زمان تماس با UV با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش‌ها^۲ (DOE) محدود در نظر گرفته شد. طراحی بر اساس نقاط مرکزی^۳ (CCD) به عنوان زیر بخش روش پاسخ سطحی استفاده شده است. در این طرح هر متغیر مستقل در ۵ سطح کدبندی شد: $-\alpha$ ، -1 ، 0 ، $+1$ ، $+\alpha$. محدوده و سطح متغیرهای مستقل در واحدهای کدبندی شده بر اساس پژوهش‌ها روی RSM انتخاب شده‌اند و در جدول (۲) آورده شده‌اند.

جدول ۲- محدوده آزمایشات و سطوح متغیرهای مستقل

Independent variables	Range and Level				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
pH	3	4.5	6	7.5	9
H ₂ O ₂ Dose, mL/L	0.5	1.5	2	2.5	3
UV contact time, min	20	45	70	95	120

Table 2. Experimental ranges and levels of the independent variables

بر اساس طراحی آزمایش‌های تعداد ۲۰ تیمار تعیین شد. طراحی آزمایش‌ها بر اساس نقاط مرکزی (CCD) نیز در جدول (۳) آورده شده‌اند. پس از انجام آزمایش‌ها با توجه به میزان حذف COD، شرایط بهینه یافت شد تا بتوان از این شرایط برای تصفیه شیرابه استفاده نمود. معادله رگرسیون بعد از آنالیز واریانس‌ها (ANOVA) مقادیری از درصد حذف COD را ارائه می‌دهد که متأثر از متغیرهای مستقل pH (A)، دز اکسیدکننده H₂O₂ (B) و زمان (C) در آزمایش بودند.

این پژوهش به منظور بهینه‌سازی اثر متغیرهای pH، دز آب اکسیژنه، نمک آهن و زمان بوده است [14-12]. متغیرهای مستقل استفاده شده در این مطالعه بر اساس فرمول ۲ کدگذاری شده است.

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X} \quad (2)$$

x_i مقدار داده‌های کدگذاری شده i برای متغیرهای مستقل مورد نظر، X_0 مقدار X_i در نقطه مرکزی و ΔX مقدار تغییر درجات است. سیستم مورد نظر به وسیله مدل چند جمله‌ای قابل بیان است:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3)$$

اندازه‌گیری شد. همه آزمایش‌های مورد نظر با فرآیند ناپیوسته^۱ در مزورهای ۱۰۰ mL انجام شد. به این منظور پس از تنظیم pH در محدوده مورد نظر، آب اکسیژنه به نمونه شیرابه اضافه شد. به منظور حذف آب اکسیژنه اضافی موجود در نمونه بعد از انجام فرایند اکسیداسیون، ۰/۲ گرم پودر MnO₂ (خریداری شده از شرکت مرک آلمان) به ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه به مدت ۳۰ دقیقه اضافه شد. سپس نمونه به منظور حذف پودر MnO₂ در ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد [11-13].

لامپ UV مورد استفاده دارای شدت تابش ۶۱۰۰ Lux و توان ۸ وات بر ساعت با طول موج ۲۵۴ نانومتر (ساخت شرکت فیلیپس کشور هلند) بود. اندازه‌گیری COD به روش رفلکس بسته و رنگ سنجی طبق روش آنالیز استاندارد برای آب و پساب (APHA, 1998) اندازه‌گیری شد. طبق این روش، واکنشگرهای COD به ۲/۵ میلی‌لیتر از نمونه در یک ویال اضافه شد و برای هضم به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس در دستگاه ترموراكتور قرار گرفت. بعد از خنک شدن ویال، جذب محلول در طول موج ۶۰۰ نانومتر به وسیله فتومتر خوانده شد از روی منحنی کالیبراسیون میزان COD نمونه مشخص شد. یک روش ساده برای اندازه‌گیری شدت رنگ استفاده از دستگاه فتومتر است (Palintest Photometer). طبق این روش رنگ آب بر حسب مقیاس پلاتین/ کبالت (Pt/Co) بیان می‌شود. هر واحد آن برابر با میزان رنگی است که به وسیله ۱ mg/L پلاتین به شکل کلروپلاتینیک‌اسید در حضور ۲ mg/L کلرید کبالت هگزا هیدرات تولید می‌شود. این واحد با واحد هازن (Hazen) که بیشتر برای تخمین رنگ آب استفاده می‌شد تعیین می‌شود. نمونه قبل از اندازه‌گیری فیلتر شده و در صورت لزوم با آب مقطر رقیق شد. ۱۰ mL از نمونه را به سل مخصوص فتومتر انتقال داده و با طول موج ۴۱۰ nm و برنامه ۴۷ دستگاه، شدت رنگ بر حسب ppm Pt ارائه شد. از آب مقطر به عنوان شاهد استفاده شد. درصد حذف رنگ از فرمول ۱ محاسبه شد:

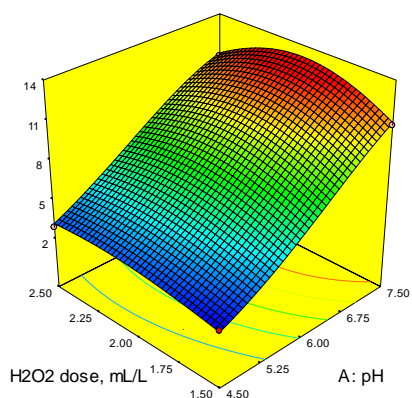
$$Color\ removal\ \% = \frac{Initial\ Color - Final\ Color}{Final\ Color} \times 100 \quad (1)$$

همچنین برای تعیین شرایط مطلوب حذف COD از شیرابه کمپوست، در رابطه با هر یک از سه عامل pH، دز آب اکسیژنه

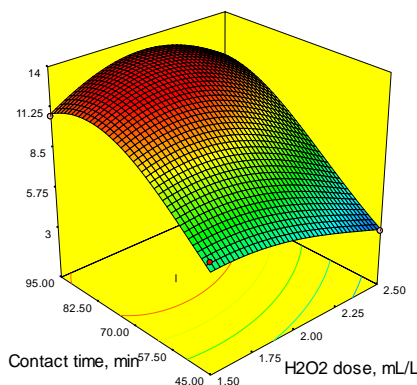
ترکیبات آنیونی در pH بالاتر به فرم یون‌های منفی بوده و امکان رسوب آن‌ها بیشتر است [20,19]. در مورد تأثیر دز آب‌اکسیژنه بر میزان حذف COD، افزایش دز میزان حذف را افزایش یافت و این روند تا دز ۲ mL/L (حد میانه دز) ادامه یافت و در این محدوده به بیشینه میزان حذف رسید (حدود ۱۳٪). پس از آن، با افزایش دز آب‌اکسیژنه کارایی حذف کاهش یافت. شکل (۱) (ب) تأثیر دز آب‌اکسیژنه و مدت زمان تماس با UV را بر روند حذف COD نشان می‌دهد. بالاترین میزان حذف در مقادیر میانه دز آب‌اکسیژنه و بیشترین زمان تماس با UV به دست آمد. نتایج حاکی از آن است که افزایش زمان تماس با UV حذف بهتری نشان داد. دلیل این امر احتمالاً افزایش زمان ماند کافی برای تولید رادیکال فعال هیدروکسیل و ایجاد فرصت کافی برای واکنش و حمله رادیکال هیدروکسیل به مولکول‌های ترکیبات آلاینده موجود در شیرابه است [21,20].

شکل ۱- اثر برهم‌کنش pH و دز آب‌اکسیژنه (الف) و دز آب‌اکسیژنه و

زمان تماس با UV (ب) در حذف COD



الف



ب

Fig. 1. Contour plots of COD removal percentage with respect to (a) pH and H₂O₂ dose; (b) H₂O₂ dose and UV-Contact time

که در آن Y متغیر وابسته، X_i، X_j، ...، X_{kj} متغیرهای مستقل، X_i²، X_j²، ...، X_k² آثار مجذور متغیرهای مستقل، X_iX_k، X_iX_j و X_jX_k آثار بین متغیرها، β₀ عرض از مبدأ، β_i (i = ۱، ۲، ...، k) آثار خطی، β_{ij} (i = ۱، ۲، ...، k) آثار مجذور، β_{ij} (i = ۱، ۲، ...، k) آثار بین متغیرها، ε خطای تصادفی و k تعداد متغیرهای تحت بررسی است [14-16]

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز آماری مدل

برای تعیین آثار معنی‌دار فاکتورهای مختلف و برهم‌کنش آن‌ها بر حذف رنگ و COD و کدورت پساب از آزمون آنالیز واریانس استفاده شد. جدول (۴) آنالیز واریانس مدل و میزان خطای ممکن را نشان می‌دهند. میزان معنی‌داری داده‌ها به صورت *F-value* و *P-value* (سطح اطمینان ۹۵ درصد) آورده شده که مقادیر بالای *F-value* و مقدار کم‌تر از ۰/۰۵ برای *P-value* افزایش معنی‌داری مدل را نشان می‌دهد. در معادلات درج شده در جدول (۴)، Y درصد حذف COD و رنگ و مقادیر اندازه‌گیری شده کدورت، *x*_۱ و *x*_۲ مقادیر کدگذاری شده برای سه متغیر موجود در آزمایش‌ها، pH اولیه پساب (*x*_۱)، غلظت اولیه آب‌اکسیژنه (*x*_۲) بر حسب mL/L و زمان تماس با UV (*x*_۳) بر حسب دقیقه است. معنی‌داری ضرایب همبستگی با *F-value* و *P-value* و مقدار اشتباه معیار برای بررسی درستی داده‌ها و معادلات مورد نظر جدول (۵) نیز به دست آمدند.

۳-۲- تأثیر pH، دز آب‌اکسیژنه و زمان تماس با UV بر حذف

COD

pH یکی از پارامترهای مهم در فرایند H₂O₂/UV است [17-18]. شکل (۱) تأثیر برهم‌کنش مقادیر متفاوت pH، دز آب‌اکسیژنه و مدت زمان تماس با UV را بر حذف COD نشان می‌دهد. با توجه به شکل (الف)، روش H₂O₂/UV برای حذف COD پساب در pH محدوده خنثی (۷/۵) بهترین نتایج حاصل شد، ولی افزایش آن تا محدوده ۹ (pH اولیه شیرابه) باعث کاهش میزان حذف شد. این امر می‌تواند به دلیل حضور ترکیبات آنیونی در شیرابه باشد که در pH‌های اسیدی به صورت محلول است.

جدول ۳- نتایج حاصل از آزمون آنالیز واریانس حذف COD و رنگ و کدورت

Response	Parameters	Sum of squares	df	Mean square	F-value	P- value
COD removal, %	Regression	1.1	9	0.12	53/39	0.0001 <
	Main influences of factors	0.23	3	0.077	1.37	0.2871
	Influences of factors	0.32	3	0.11	2.41	0.1137
	Quadratic influences of factors	0.55	3	0.18	80.22	0.0001
	Residual	0.016	6	0.0003	-	-
	Lack of Fit	0.0007	5	0.0001	0.46	0.7957
	Sum	13.73	20	0.69	-	-
Color removal, %	Regression	371.73	9	41.30	18.89	<0.0001
	Main influences of factors	195.43	3	65.14	5.26	0.0102
	Influences of factors	151.26	3	50.42	13.97	0.0002
	Quadratic influences of factors	25.05	3	8.35	3.82	0.0465
	Residual	21.58	6	3.6	-	-
	Lack of Fit	0.91	5	0.18	0.044	0.9981
	Sum	2846.05	20	442.3	-	-
Turbidity removal, NTU	Regression	2534	9	281.66	31.98	<0.0001
	Main influences of factors	17785	3	563.62	11.28	0.0003
	Influences of factors	470.31	3	156.77	5.48	0.0117
	Quadratic influences of factors	283.79	3	94.6	10.74	0.0018
	Residual	51.58	6	8.6	-	-
	Lack of Fit	36.48	5	7.3	0.71	0.6434
	Sum	20408	20	1020	-	-

Table 3. The ANOVA results for response parameters

جدول ۴- معادلات مربوط به درصد حذف COD، رنگ و کدورت

Response	Modified equation	R ²	adjusted-R ²	adjusted-R ²	Adequate precision	Std. Dev	Mean	CV
COD removal, %	Y = 1.72-0.097A-8.305E-003B-0.033C-3.610E-003D+0.022AB+ 5.951E-003AC+3.617E-003AD+0.043BC-0.040BD+0.042CD- 0.019A ² -5.773E-003B ² -6.869E-003C ² -2.161E-003D ²	0.9770	0.9613	0.9288	19.84	0.048	0.79	6.03
Color removal, %	Model Y = 79.22+0.11A-0.45B-1.64C-0.60D-0.24AB+7.96AC-7.54AD+1.55BC-2.05BD+4.75CD-6.74A ² -2.29B ² -1.84C ² -0.14D ²	0.9444	0.8944	0.9064	16.42	1.48	11.07	13.35
Turbidity, NTU	Y = 25.54+3.42A+3.31B-4.28C-0.70D+2.41AB-5.34AC-4.88AD-2.97BC-5.87BD+0.20CD	0.9664	0.9362	0.8636	21/388	2.97	29.82	9.95

Table 4. Equation related to removal percentage of COD and color and turbidity

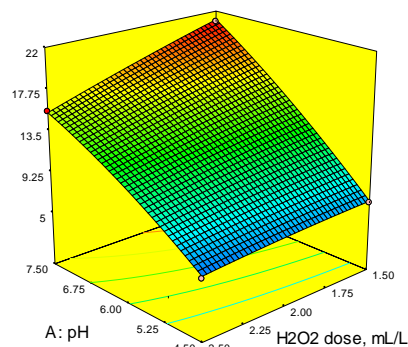
۳-۳- تأثیر pH، دز آب اکسیژنه و زمان تماس با UV بر حذف رنگ

تأثیر pH، شکل (۲) دز آب اکسیژنه و مدت زمان تماس با UV را بر روند حذف رنگ نشان می‌دهد. شکل (۲ الف) اثر pH و دز آب اکسیژنه را بر میزان حذف رنگ نشان می‌دهد. میزان حذف رنگ با افزایش دز آب اکسیژنه کاهش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که دزهای بالاتر از ۱/۵ mL/L باعث کاهش در میزان حذف می‌شود، به طوری که درصد حذف رنگ از میزان حدود ۲۱٪ در دزهای پایین به مقدار حدود ۶٪ در دزهای بالا می‌رسد. همچنین در pH محدوده خشتی (۷/۵) بالاترین میزان حذف حاصل شد ولی افزایش آن تا ۹ باعث کاهش میزان حذف شد. در مورد اثر دز آب اکسیژنه و زمان تماس با UV نیز، بالاترین میزان حذف رنگ در کمترین مقدار دز آب اکسیژنه (۱/۵ mL/L) و بیشترین زمان تماس با UV به دست آمد و با افزایش مقادیر دز آب اکسیژنه از میزان حذف رنگ کاسته شد. این نتایج با نتایج حذف COD مشابهت دارد. همچنین اثر تغییرات pH بر حذف رنگ بیشتر از حذف COD است [23,22].

شکل ۲- اثر برهم‌کنش pH و دز آب اکسیژنه (الف) و دز آب اکسیژنه و

زمان تماس با UV (ب) در حذف رنگ

الف



ب

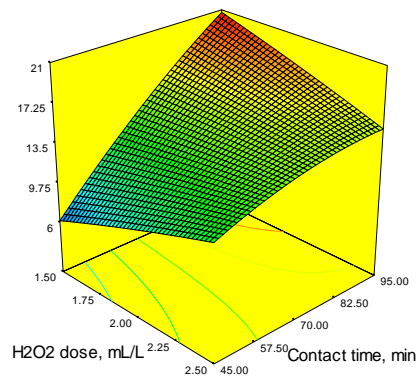


Fig. 2. Contour plots of color removal percentage with respect to (a) pH and H₂O₂ dose, (b) H₂O₂ dose and UV-Contact time

۳-۴- اثر pH، دز آب اکسیژنه و زمان تماس با UV بر کدورت مقادیر کدورت شیرابه در فرایند H₂O₂/UV را شکل (۳) نشان می‌دهد. کدورت معیاری برای میزان جذب نور و یا پراکندگی نور به وسیله مواد معلق در آب است. از آنجا که جذب و تفرق نور تحت تأثیر اندازه و خواص سطحی مواد معلق قرار دارد، کدورت یک اندازه‌گیری کمی مستقیم از ذرات معلق جامد نمی‌تواند به حساب آید، کدورت پساب‌ها بر طبق شاخص TSS در نوسان است [24]. با توجه شکل (۳ الف)، کدورت با افزایش pH کاهش یافته است و pH بهینه حدود ۷/۵ است. همچنین با افزایش دز آب اکسیژنه مقادیر کدورت کاهش داشته است. در واقع در بیشترین میزان دز آب اکسیژنه (۲/۵ mL/L) و pH ۷/۵ مقادیر کدورت کمترین میزان (حدود ۱۷/۲۴ NTU) را نشان داده است. بالاترین مقدار کدورت (حدود ۵۱/۹۳ NTU) در pH برابر ۷/۵ و کمترین میزان دز آب اکسیژنه (۱/۵ mL/L) حاصل شد. در شکل (۳ ب) نتایج مربوط به اثر دز آب اکسیژنه و زمان تماس با UV بر کدورت دیده می‌شود. کمترین مقادیر کدورت (۱۷/۴۲ NTU) در بالاترین دز آب اکسیژنه (۲/۵ mL/L) و در بیشترین زمان تماس با UV (۹۵ دقیقه) به دست آمد. بالاترین مقدار کدورت (حدود ۵۱/۹۳ NTU) نیز در کمترین دز آب اکسیژنه (۱/۵ mL/L) و در کمترین زمان تماس با UV (۴۵ دقیقه) به دست آمد.

۳-۵- مقایسه تأثیر pH، دز آب اکسیژنه و زمان تماس با UV بر پاسخ‌های سه‌گانه

در فرایند H₂O₂/UV در زمینه حذف COD و رنگ و کدورت، pH بهینه برابر ۷/۵ به دست آمد. این نتایج با مطالعه Mostafaii و همکاران روی شیرابه محل دفن زباله شهری هماهنگی دارد. آن‌ها pH بهینه در روش H₂O₂/UV برابر ۶/۵ اعلام کرده‌اند [8]. همچنین Ince و همکاران بهترین pH در تصفیه شیرابه زباله با استفاده از روش H₂O₂/UV بین ۶ تا ۷ بیان کرده‌اند [25]. بازدهی کاهش COD و رنگ با افزایش pH افزایش می‌یابد، اما به دلیل وجود انواع مختلف ترکیبات آلی مقادیر بهینه pH در مطالعات مختلف، متفاوت است [26-28]. در بررسی دزهای متفاوت آب اکسیژنه، در حذف COD و رنگ، در کمترین مقادیر آب اکسیژنه بهترین نتایج حاصل شد. در حالی که در کدورت

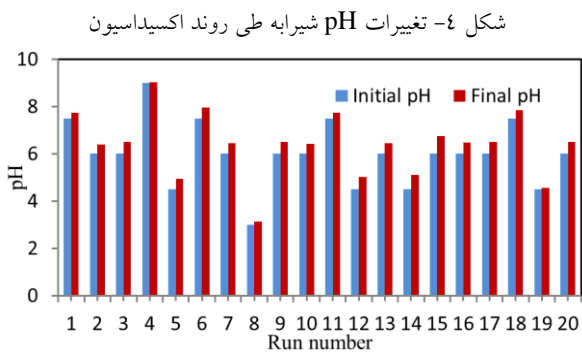


Fig. 4. pH changes during oxidation

۳-۶- بهینه‌سازی حذف با درجه مطلوبیت شرایط^۱

با استفاده از درجه شرایط مطلوب (D)، معادله درجه دوم برای متغیرهای pH اولیه شیرابه، دز آب اکسیژنه و زمان تماس با UV بهینه‌سازی شدند. تعیین شرایط مطلوب کار، یک موضوع مهم و تابع دقت و تنظیم بالای محدودیت‌ها روی هدف‌ها است. شرایط مطلوب برای جایگزین‌سازی، نقاطی با بیشینه کارکرد مطلوب را نشان می‌دهند. مطلوبیت تابعی عینی است که دامنه آن از صفر تا یک است. به منظور بررسی دقیق مدل‌ها سه نقطه در دامنه بهینه انتخاب شد و عملکرد سیستم ناپیوسته بر اساس مقایسه پاسخ واقعی با پاسخ‌های پیش‌بینی شده بررسی شد. جدول (۳) شرایط مطلوب در فرایند H_2O_2/UV نشان داده شده است. محدوده pH مطلوب در فرایند H_2O_2/UV ۷/۵ ذکر شده است که حد بالای داده‌های در نظر گرفته شده از آزمایش‌ها است. همچنین دز بهینه آب اکسیژنه حدود ۲ تا ۲/۵ ذکر شده است.

بر اساس نتایج به دست آمده، حذف COD (۱۳/۰۶٪)، رنگ (۱۸/۰۹۴٪) و کدورت (۲۷/۵۸ NTU) در شرایط مطلوب به دست آمدند. شرایط مطلوب برای حذف COD و رنگ و کدورت در pH اولیه ۷/۵، دز آب اکسیژنه ۲/۳ mL/L و زمان تماس با UV در ۹۵ دقیقه قابل دستیابی بوده و درجه مطلوبیت شرایط ۰/۸۸۹ به دست آمد. داده‌های تجربی هماهنگی خوبی با داده‌های پیش‌بینی شده به وسیله نرم‌افزار دارند. همچنین داده‌های به دست آمده برای ایجاد شرایط مطلوب حذف COD، رنگ و کدورت، قابلیت استفاده برای شیرابه کمپوست و محل دفن را دارد.

بالاترین دز آب اکسیژنه موثرتر بوده است. این پدیده می‌تواند ناشی از این باشد که با افزایش بیشتر دز H_2O_2 ، رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده با آب اکسیژنه واکنش می‌دهند و خود آب اکسیژنه به عنوان جذب‌کننده رادیکال هیدروکسیل عمل می‌کند و در نهایت منجر به تولید رادیکال‌های هیدروپروکسیل (HO_2°) می‌گردد که در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل از قدرت اکسیدکنندگی کمتری برخوردار است. علاوه بر این غلظت بیش از اندازه آب اکسیژنه در طول فرایند منجر به تجزیه خود به خودی این ماده می‌شود. این احتمال وجود دارد که آب اکسیژنه به اکسیژن و یون هیدروژن تجزیه شود و از مقدار موثر آن کاسته شود [29-28].

شکل ۳- اثر برهم‌کنش pH و دز آب اکسیژنه (الف) و دز آب اکسیژنه و

زمان تماس با UV (ب) بر کدورت

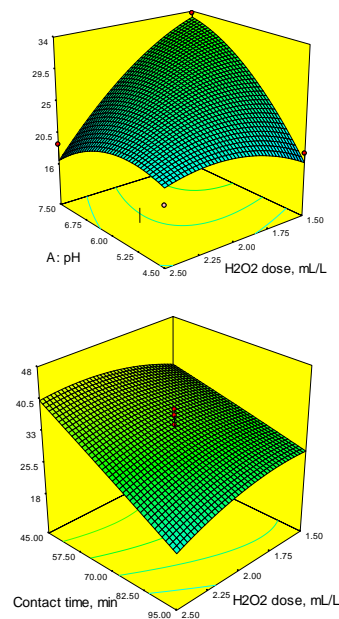


Fig. 3. Contour plots of turbidity with respect to (a) pH and H_2O_2 dose, (b) H_2O_2 dose and UV-Contact time

۳-۷- بررسی تغییرات pH در روند اکسیداسیون

مقایسه pH اولیه و نهایی را شکل (۴) نشان می‌دهد. همانگونه که در شکل مشاهده می‌شود، pH تغییر چندانی نمی‌کند، فقط مقدار بسیار ناچیز قلبیایی شده است. دلیل این امر می‌تواند وجود ترکیباتی در شیرابه باشد که در مقابل اسیدی شدن مقاومت می‌کنند و با خنثی کردن محیط اسیدی منجر به افزایش pH شیرابه می‌شوند.

جدول ۵- شرایط مطلوب برای حذف COD و رنگ و کدورت

Factors			Predicted values				Experiment values			
pH	H ₂ O ₂ mL/L	UV Contact time, min	Desirability	COD removal, %	Color removal, %	Turbidity, NTU	COD removal, %	Color removal, %	Turbidity, NTU	
7.5	2.30	95	0.889	12.32	16.70	21.38	15.55	17.05	19.80	
7.5	2.19	95	0.882	12.81	17.35	23.68	16.5	18.60	21.91	
7.5	1.91	95	0.870	13.06	18.94	28.58	17.1	21.03	30.91	

Table 5. Desirability option for removal of COD%, Color% and Turbidity

science & engineering 10(1), 1-7.

4. Daneshvar N., Salari D., Niaei A. & Khataee A. 2006 Photocatalytic degradation of the herbicide erioglaucine in the presence of nanosized titanium dioxide: comparison and modeling of reaction kinetics. *Journal of Environmental Science and Health Part B* 41(8), 1273-1290.

5. De Laat J., Gallard H., Ancelin S. & Legube B. 1999 Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere* 39(15), 2693-2706.

6. Olmez-Hanci T., Arslan-Alaton I. & Basar G. 2011 Multivariate analysis of anionic, cationic and nonionic textile surfactant degradation with the H₂O₂/UV-C process by using the capabilities of response surface methodology. *J. Hazard. Mater.* 185(1), 193-203.

7. Tabrizi G.B. & Mehrvar M. 2006 Pilot-plant study for the photochemical treatment of aqueous linear alkylbenzene sulfonate. *Sep. Purif. Technol.* 49(2), 115-121.

8. Mostafaei G.R., Dehghani R., Hasanzadeh M. & Mousavi S.G.A. 2011 A comparison between advanced O₃/UV and H₂O₂/UV oxidation processes for the treatment of municipal solid waste leachate. *Journals of Kashan University of Medical Sciences* 16(1), 71-78.

9. Del Moro G., Mancini A., Mascolo G. & Di Iaconi C. 2013 Comparison of UV/H₂O₂ based AOP as an end treatment or integrated with biological degradation for treating landfill leachates. *Chem. Eng. J.* 218(0), 133-137.

10. American Public Health Association (APHA) (1998). standard method for examination of water and wastewater

11. Yonar T., Kestioglu K. & Azbar N. 2006 Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process. *Applied Catalysis B: Environmental* 67(3), 223-228.

12. Galehdar M., Younesi H., Hadavifar M. & Zinatizadeh A.A. 2009 Optimization of a Photo-assisted Fenton Oxidation Process: A Statistical Model for MDF Effluent Treatment. *CLEAN – Soil, Air, Water* 37(8), 629-637.

13. Hadavifar M., Zinatizadeh A.A., Younesi H. & Galehdar M. 2010 Fenton and photo-Fenton treatment of distillery effluent and optimization of treatment conditions with response surface methodology. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 5(3), 454-464.

14. Sekaran G., Karthikeyan S., Boopathy R., Maharaja P., Gupta V. & Anandan C. 2014 Response surface modeling for optimization heterocatalytic Fenton

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش پارامترهای موثر فرایند اکسیداسیون پیشرفته به منظور بهینه‌سازی تصفیه شیرابه کمپوست انجام گرفت. شیرابه مطالعه شده بعد از فرایند لجن فعال با قابلیت تجزیه زیستی بسیار اندک بود. کارایی فرایند H₂O₂/UV بررسی، و شرایط بهینه برای حذف COD، رنگ و کدورت تعیین شد. به منظور دستیابی به تصفیه مناسب، تأثیرگذارترین عوامل روی فرایند اکسیداسیون پیشرفته (pH، دز آب اکسیژنه و زمان تماس با UV) آزمایش شد. نتایج به دست آمده نشان داد pH پارامتر کلیدی در افزایش کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته است و رابطه مستقیم با کاهش آلاینده‌های شیرابه دارد. بهترین کارایی حذف آلاینده‌ها در فرایند H₂O₂/UV، در pH حدود ۷/۵ به دست آمد. pH نهایی پساب پس از فرایند اکسیداسیون تغییر چندانی نداشت. نسبت BOD/COD نیز در این روش از ۰/۲۱ به ۰/۲۸ افزایش یافت که بهبود چندانی نداشت. همچنین برای حذف رنگ نتایج بهتری نسبت به کدورت و COD حاصل شد. با نتایج به دست آمده نتیجه می‌گیریم از فرایند H₂O₂/UV می‌توان به عنوان یک مرحله پیش تصفیه استفاده کرد. به دلیل کاهش در میزان رنگ و کدورت استفاده از دیگر روش‌های شیمیایی را آسان‌تر کرده و بازده آن‌ها را افزایش خواهد داد.

۵- منابع

- Swaminathan M., Muruganandham M. & Sillanpaa M. 2015 Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. *International Journal of Photoenergy* 20151.
- Poyatos J.M., Muñoz M.M., Almecija M.C., Torres J.C., Hontoria E. & Osorio F. 2010 Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water, Air, Soil Pollut.* 205(1-4), 187-204.
- Karimi B., Ehrampoush M.H., Ebrahimi A. & Mokhtari M. 2013 The study of leachate treatment by using three advanced oxidation process based wet air oxidation. *Iranian journal of environmental health*

- degradation of phenol: A kinetic study. *J. Hazard. Mater.* 136(3), 632-644.
22. Pala A. & Tokat E. 2002 Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives. *Water Res.* 36(11), 2920-2925.
23. Chen Y., Liu C., Nie J., Wu S. & Wang D. 2014 Removal of COD and decolorizing from landfill leachate by Fenton's reagent advanced oxidation. *Clean Technologies and Environmental Policy* 16(1), 189-193.
24. Metcalf I. & Eddy H. 2003 Wastewater engineering; treatment and reuse.
25. Ince N.H. 1998 Light-enhanced chemical oxidation for tertiary treatment of municipal landfill leachate. *Water Environ. Res.* 1161-1169.
26. Barbusiński K. & Filipek K. 2000 Aerobic sludge digestion in the presence of chemical oxidizing agents part II. Fenton's reagent. *Polish Journal of Environmental Studies* 9(3), 145-149.
27. Wang F., Smith D.W. & El-Din M.G. 2003 Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment – A review. *J. Environ. Eng. Sci.* 2(6), 413-427.
28. Singh S.K. & Tang W.Z. 2013 Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment. *Waste Manage.* 33(1), 81-88.
29. Ma X.-J. & Xia H.-L. 2009 Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation. *J. Hazard. Mater.* 162(1), 386-390.
- oxidation of persistence organic pollution in high total dissolved solid containing wastewater. *Environmental Science and Pollution Research* 21(2), 1489-1502.
15. Hasan H.A., Abdullah S.R.S., Kamarudin S.K. & Kofli N.T. 2011 Response surface methodology for optimization of simultaneous COD, NH_4^+ -N and Mn^{2+} removal from drinking water by biological aerated filter. *Desalination* 275(1-3), 50-61.
16. Zinatizadeh A.A., Bonakdari H., Pirsahab M. & Gharacheh E. 2011 Response Surface Analysis and Statistical Modeling of Sulfide Generation from Municipal Wastewater. *CLEAN – Soil, Air, Water* 39(5), 444-459.
17. Adams C.D. & Kuzhikannil J. 2000 Effects of UV/ H_2O_2 preoxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants. *Water Res.* 34(2), 668-672.
18. Chys M., Declerck W., Audenaert W.T.M. & Van Hulle S.W.H. 2014 UV/ H_2O_2 , O_3 and (photo-) Fenton as treatment prior to granular activated carbon filtration of biologically stabilized landfill leachate. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 90(3), 525-533.
19. Venhuis S.H. & Mehrvar M. 2004 Health effects, environmental impacts, and photochemical degradation of selected surfactants in water. *International Journal of photoenergy* 6(3), 115-125.
20. Arslan-Alaton I. & Erdinc E. 2006 Effect of photochemical treatment on the biocompatibility of a commercial nonionic surfactant used in the textile industry. *Water Res.* 40(18), 3409-3418.
21. Kušić H., Koprivanac N., Božić A.L. & Selanec I. 2006 Photo-assisted Fenton type processes for the

Optimization of Compost Leachate Treatment Using Advanced Oxidation Process H_2O_2/UV

F. Mahdad¹, H. Younesi^{2*}, N. Bahramifar³, M. Hadavifar⁴

1- Ph.D student, Environmental Pollution, Tarbiat Modares University, Tehran

2- Prof., Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran

3- Assist. Prof., Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran

4- Assist. Prof., Environmental Engineering, Hakim sabzevari University, Sabzevar

* hunesi@modares.ac.ir

Abstract:

Continuous population growth and enhancement of human life have led to an increase in waste production. Thus, waste management has become a problem of many countries. Over recent years, organic wastes management policies have been increasingly tending toward recycling. Compost process is widely applied to transform wastes into fertilizers, in which leachate management is a problem due to its adverse effects on the environment and human health. Control, collection, disposal, and treatment of leachate requires a special attention to prevent soil, surface and ground water contamination. The leachate contains toxic organic compounds and phenolic compounds. The first are resistant to biodegradation, nitrogen, aromatic and the latter threats human and aquatic life. This is why the leachate requires chemical treatment including advanced oxidation processes (AOPs). Combining UV radiation by the hydrogen peroxide (H_2O_2) is one of the advanced oxidation processes. During photolysis, UV radiation directly breaks down a complicated compound to more simple ones, by more energy than the compound binding energy. High energy consumption enhances the costs of this method. So it can be improved economically by controlling parameters including pH and UV contact time that affect oxidation process.

The leachate effluent was prepared from composting plant, Golestan, Iran. The leachate was characterized immediately after transferring to the lab. Furthermore, samplings were carried out three times to measure COD, BOD, total suspended solids (TSS), and turbidity of the stored samples. Total nitrogen contents of unviable cells were analyzed by Kjeldahl determination (2300 Kjettac Analyzer Unit, Foss Tecator, Sweden). The RSM approach used in the present study was under a CCD approach including four independent variables; initial pH, H_2O_2 and UV contact time. The design consisted of 2^k factorial points augmented by $2k$ axial points and a center point where k is the number of variables. The two operating variables were considered at three levels; low (-1), central (0) and high (+1). With the RSM approach, ANOVA was carried out for a second-order response surface model. The significance of each coefficient was determined by the F -values and the values of probability ($\text{prob} > F$). The larger the magnitude of the F -value and the smaller the p -value, the more significant the corresponding coefficients. Values of ' $\text{prob} > F$ ', less than 0.0500, also indicate highly significant regression at a 95% confidence level. A total number of 20 experimental runs was set.

Optimal condition obtained for H_2O_2/UV process were of initial pH 7.5, hydrogen peroxide of 2.3 mL/L, and UV-contact time of 95 min. In these conditions, the removal rates of COD and color and turbidity for H_2O_2/UV process were 12.32%, 20.83%, and 8.68 NTU, respectively. The RSM applied in this study can present the effects of the operating variables as well as their interactive effects on the responses. In the present study, most effective factors on the advanced oxidation process including pH, hydrogen peroxide dosage and UV-contact time were tested. The results indicated that the H_2O_2/UV process has been successful in reducing turbidity but not in COD removal efficiency.

Keywords: Compost Leachate, wastewater treatment, AOPs, H_2O_2/UV .