

بررسی تصفیه پذیری شیرابه زباله شهر کرمان با استفاده از فرایند فنتون

محمد ملکوتیان^۱، نعمت ا... جعفرزاده حقیقی فرد^۲، محمد احمدیان^۳، مهشید لؤلویی^۴

نویسنده مسئول: کرمان، ابتدای اتوبان بلوار هفت باغ علوی، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط m.malakootian@yahoo.com

دریافت: ۸۸/۱۱/۱۱ پذیرش: ۸۹/۰۲/۰۵

چکیده

زمینه و هدف: در بسیاری از کشورهای جهان شیرابه زباله بدون هیچ تصفیه‌ای در محیط رها می‌شود و به دلیل ترکیب متفاوت شیرابه زباله در مکان‌های مختلف، تاکنون روش تصفیه یکنواختی برای آن ارایه نشده است. عدم کنترل و بی‌توجهی نسبت به تصفیه و دفع صحیح شیرابه موجب آلودگی محیط می‌گردد. هدف از این مطالعه کاربرد فرایند فنتون برای کاهش آلاینده‌های شیرابه زباله شهر کرمان بود.

روش بررسی: در این مطالعه شیرابه زباله جمع‌آوری شده از خودروهای جمع‌آوری زباله شهر کرمان طی دو مرحله مورد تصفیه قرار گرفت. در مرحله اول جهت تصفیه مواد آلی قابل تجزیه زیستی، بر اساس خصوصیات محل دفن پسماندهای شهر کرمان پایلوتی ساخته شد و شیرابه خام در داخل این پایلوت به صورت بی‌هوازی تصفیه شد. در مرحله بعد شیرابه مورد تصفیه در پایلوت، با استفاده از فرایند فنتون مورد تصفیه قرار گرفت و تاثیر پارامترهایی pH ، زمان تماس، مقدار بهینه آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) و مقدار بهینه پراکسید هیدروژن (H_2O_2) بر آن نیز مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: راندمان حذف BOD_5 ، TSS و COD در اثر تصفیه بی‌هوازی شیرابه در پایلوت به ترتیب برابر با ۶۲٪، ۹۶٪ و ۸۹٪ بود. نسبت BOD_5/COD نیز از ۰/۶ در شیرابه خام به ۰/۲ در شیرابه تصفیه شده، کاهش یافت. حداکثر راندمان حذف COD برابر ۷۸٪ در $pH=3$ ، زمان تماس ۷۵ دقیقه $Fe^{2+}=1400\text{ mg/L}$ و $H_2O_2=2500\text{ mg/L}$ حاصل شد. نسبت BOD_5/COD روند افزایشی داشت و از ۰/۲ به ۰/۵۱ افزایش یافت که حاکی از افزایش تصفیه پذیری زیستی شیرابه پس از انجام فرایند فنتون بود.

نتیجه‌گیری: کیفیت شیرابه از لحاظ آلودگی‌های موجود در آن به وسیله تصفیه زیستی بی‌هوازی و تصفیه با فرایند فنتون میزان زیادی بهبود یافت. تصفیه زیستی به تنهایی برای کاهش آلودگی‌های شیرابه زباله کافی نبود و مقادیر آلودگی‌های شیرابه پس از تصفیه زیستی و فرایند فنتون به میزان زیادی کاهش پیدا کرد. مهم‌ترین مزیت فرایند فنتون کاهش مواد آلی مقاوم، ترکیبات سمی و هم‌چنین افزایش تجزیه پذیری زیستی شیرابه زباله است.

واژگان کلیدی: فرایند فنتون، تصفیه بی‌هوازی، شیرابه زباله، شهر کرمان

۱- دکترای بهداشت محیط، استاد دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

۲- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اهواز

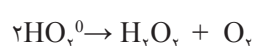
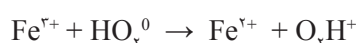
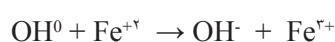
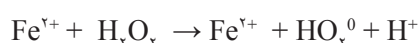
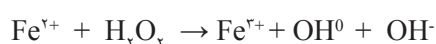
۳- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی کرمان

۴- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی کرمان

مقدمه

رشد صنایع و توسعه فناوری در چند دهه گذشته باعث افزایش در تولید مواد زاید جامد شده است (۱). دفن بهداشتی در زمره اولین روش های رایج، اقتصادی و قابل قبول دفع مواد زاید جامد در اغلب کشورهای جهان شناخته شده است (۲ و ۳). براساس مطالعات سازمان جهانی بهداشت دفن بهداشتی بیشترین کاربرد را در بسیاری از کشورها مانند فرانسه، کانادا، امریکا، نروژ، انگلستان، اسپانیا و ایتالیا دارد (۴). شیرابه مکان های دفن ماده زاید پیچیده ای است که معمولاً باعث ایجاد اثرات نامطلوب در محیط زیست می شود (۵ و ۶). شیرابه ممکن است که حاوی غلظت بالای چندین آلاینده خطرناک به صورت هم زمان باشد. ترکیب شیرابه محل های دفن بسته به طبیعت مواد زاید جامد، ویژگی های خاک، الگوی ریزش باران و سن مکان دفن تغییر می کند. با افزایش سن مکان دفن غلظت مواد مقاوم در برابر تجزیه زیستی با وزن مولکولی بالا مانند ترکیبات هیومیک و فلوویک افزایش می یابد (۷). به دلیل ترکیب متفاوت شیرابه در مکان های دفن، تا کنون روش یکنواختی برای تصفیه آن ارایه نشده است (۸). مواد آلی مقاوم به تجزیه زیستی و فلزات سنگین از اجزای اصلی شیرابه زباله هستند که معمولاً به واسطه اثرات ناخوشایند بر انسان و محیط زیست نگران کننده اند (۲). فرایندهای تصفیه زیستی به تنهایی نمی توانند مواد آلی مقاوم را حذف نمایند، از این رو برای حذف آن ها تصفیه اضافی مورد نیاز می باشد (۹). این فرایندها برای تصفیه شیرابه زباله در مراحل اولیه که نسبت BOD_5/COD در آنها بالا می باشد مناسب هستند، ولی برای تصفیه شیرابه های بالغ با سن بالا که تصفیه زیستی در آنها رخ داده و نسبت BOD_5/COD در آنها پایین و غلظت مواد سمی و تجزیه ناپذیر زیستی در آنها افزایش یافته است، مناسب نمی باشند (۱۰). روش های تصفیه شیمیایی که برپایه تولید رادیکال هیدروکسیل (OH^0) استوار می باشند، به عنوان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته

AOP (Advanced Oxidation Processes) شناخته شده اند (۱۱). پتانسیل اکسید کنندگی رادیکال هیدروکسیل (OH^0) از آن که در زمره قوی ترین مواد اکسیدکننده می باشد، بیش تر است (۱۲). اکسیداسیون مواد آلی با محلول فتون که به واکنش فتون مشهور است نیز در زمره فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است (۱۳). واکنش فتون تعداد زیادی از ترکیبات آلی را بدون ایجاد مواد سمی جانبی نابود می سازد. از دیگر مزایای اصلی فرایند فتون انجام اکسیداسیون و کوآگولاسیون به صورت هم زمان می باشد که باعث حذف بیش تر مواد آلی می شود (۱۴). این روش نسبتاً ارزان قیمت بوده، در مقایسه با سایر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به زمان کم تری نیاز دارد (۱۵). این فرایند با مکانیسم زیر انجام می گیرد: (۲).



هیدروژن پراکسید به تنهایی عاملی قوی در انتقال اکسیژن نبوده و اکسیداسیون مواد آلی با حضور یون های Fe^{2+} بهتر انجام می گیرد (۱۶). از فرایند فتون به شکل موفقیت آمیزی در تصفیه فاضلاب کشتارگاه ها و صنایع غذایی استفاده شده است (۱۲ و ۱۷). در ایران از این روش در تصفیه فاضلاب کارخانه روغن زیتون و نیز کاهش $2,4,6$ تری کلروفلن از فاضلاب استفاده شده است (۱۸ و ۱۹). در چندین مطالعه از فرایند فتون برای تصفیه شیرابه زباله در نقاط مختلف جهان استفاده شده است (۲۰ و ۲۱). هدف از این تحقیق امکان سنجی تصفیه پذیری شیرابه محل دفن پسماندهای شهری کرمان بود.

مواد و روش ها

الف. نمونه گیری و تصفیه در پایلوت

نمونه گیری از ۱۰ خودرو جمع آوری پسماند که دارای دستگاه پرس پسماند بودند و از نقاط مختلف شهر زباله ها را جمع آوری می کردند، انجام شد و پس از تعیین خصوصیات شیرابه، نمونه ها با هم مخلوط و نمونه اصلی جهت انجام آزمایش ها از این نمونه مخلوط شده برداشته شد. تصفیه شیرابه جمع آوری شده در دو مرحله صورت گرفت. در ابتدا برای ایجاد شرایط طبیعی تصفیه زیستی شیرابه در محل دفن، با توجه به شیب هیدرولیکی زمین مکان دفن، راکتوری ساخته شد. برای این منظور از لوله ای پلی اتیلنی به طول ۳ متر و قطر ۳۰ سانتی متر استفاده شد. بستر مورد استفاده داخل راکتور به صورت زیر لایه بندی گردید: ۲۰ سانتی متر اول آن از شن دانه درشت با اندازه ۰/۵ تا ۱/۲ سانتی متر، بعد از آن ۱۰ سانتی متر شن دانه ریز با اندازه ۱ تا ۳ میلی متر (این قسمت در داخل توری هایی ریخته شد تا از بیرون ریختن محتویات جلوگیری شود) و در قسمت میانی لوله، خاک مکان دفن ریخته شد. سپس با توجه به شیب طبیعی زمین در محل دفن پسماند های شهر کرمان (شیب ۳-۴ درصد) راکتور مذکور با شیب ۳/۵ درصد در آزمایشگاه مستقر گردید (شکل ۱).



شکل ۱: نمایی از پایلوت ساخته شده

برای تعیین میزان جریان شیرابه زباله بایستی به داخل پایلوت وارد گردد از معادله دارسی (معادله ۱) استفاده شد (۲۲)

$$Q = -KA \left(\frac{dh}{dL} \right) \quad (1)$$

$Q =$ میزان نشت شیرابه (gal/day)

$K =$ ضریب هدایت هیدرولیکی (gal/day/ft²)

$A =$ سطح مقطع جریان شیرابه (ft²)

$dh/dL =$ گرادیان هیدرولیکی (ft)

ابتدامشخصات خاک محل دفن در آزمایشگاه (جدول ۱) تعیین گردید.

جدول ۱: مشخصات مربوط به خاک مکان دفن زباله شهر کرمان

پارامتر	واحد	مقدار
هدایت الکتریکی	Ds/m	۲/۱۱
ماسه	%	۸۰
لای	%	۱۸
رس	%	۲
بافت	-	ماسه لای دار
جرم مخصوص ظاهری	Kg/m ³	۱/۶۵

با توجه به نوع خاک مکان دفن که ماسه لای دار بود مقدار K برابر $2/2 \text{ gal/day/ft}^2$ در دمای ۶۰ درجه فارنهایت به دست آمد. سپس مقدار K در دمای محیط از معادله ۲ محاسبه گردید (۲۲):

$$\left(\frac{K_s}{K_t} \right) = \left(\frac{\alpha_f}{\alpha_{60}} \right) \quad (2)$$

$K_s =$ ضریب هدایت هیدرولیکی که عبارتست از میزان نشت آب در ۶۰ فارنهایت بر حسب gal/day/ft^2

$K_t =$ ضریب هدایت هیدرولیکی در دمای محیط بر حسب gal/day/ft^2

$\mu_s =$ گرانروی شیرابه در ۶۰ درجه فارنهایت بر حسب Lb.s/ft^2

$\mu_t =$ گرانروی شیرابه در دمای محیط بر حسب Lb.s/ft^2

شیرابه خام مورد استفاده در این پژوهش دارای خصوصیات زیر بود:

$$K_s = 2/2 \text{ gal/day/ft}^2$$

متفاوت H_2O_2 با غلظت‌های ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰، ۲۵۰۰، ۳۰۰۰، ۳۵۰۰، ۴۰۰۰، ۴۵۰۰ و ۵۰۰۰ mg/L را با مقدار بهینه Fe^{2+} تعیین شده از مرحله قبلی، در زمان تماس و pH بهینه به دست آمده از مراحل ۱ و ۲ به نمونه اضافه شد تا میزان بهینه H_2O_2 به دست آید و در نهایت نسبت مولی بهینه H_2O_2 / Fe^{2+} محاسبه شد (۱۵).

همه آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته در داخل یک ظرف با حجم ۱۰۰ mL از جنس پیرکس، با استفاده از دستگاه جارتست و در دمای محیط انجام گردید. ابتدا شیرابه در داخل ظرف ریخته شد سپس pH آن در میزان مورد نظر به وسیله هیدروکسید سدیم و اسید سولفوریک ۹۸٪ (w/w)، تنظیم گردید. در مرحله بعد غلظت مورد نظر Fe^{2+} با افزودن میزان لازم سولفات آهن اضافه گردید. در مرحله بعد حجم مشخصی از H_2O_2 اضافه گردید و پس از طی شدن زمان واکنش و قبل از انجام آزمایش COD برای ته نشینی Fe^{2+} اضافی، pH را با محلول هیدروکسید سدیم تا ۹ افزایش دادیم. در مرحله پایانی ۳۰ min اجازه دادیم تا لجن تشکیل شده، ته نشین شود و میزان TSS، COD و BOD_5 در مایع رویی برای بررسی کارایی تصفیه اندازه گیری شد.

به دلیل ایجاد مزاحمت H_2O_2 باقی مانده از فرایند فنتون در انجام آزمایش‌های BOD_5 و COD برای حذف H_2O_2 باقی مانده مقادیر لازم از پساب صاف شده را برداشته و به مدت ۳۰ min در دستگاه بن ماری با دمای $50^\circ C$ قرار دادیم.

در مرحله اختلاط، ابتدا اختلاط سریع برای مدت ۳۰ s انجام گرفت و سپس هم زنها به مدت ۶۰ min، در سرعت rpm ۱۲۰ تنظیم گردیدند (۲، ۱۵ و ۲۳). برای افزایش دقت، هر کدام از آزمایش‌های ذکر شده سه بار تکرار گردید. از آزمون‌های آماری اسپیرمن (Spearman) و آزمون آنالیز واریانس یک طرفه (One way ANOVA) برای تجزیه و تحلیل داده‌ها استفاده شد.

$$\mu_{60} = 61119 \text{ Lb.s/ft}^3$$

$$\mu_t = 47127 \text{ Lb.s/ft}^3 \Rightarrow K_s/K_t = \mu_t/\mu_s \Rightarrow K_t = 2/86 \text{ gal/day/ft}^3$$

در مرحله بعد میزان جریانی که بایستی به داخل پایلوت تخلیه شود با توجه به پارامترهای زیر به دست آمد:

$$L \text{ طول لوله} = 9/842$$

$$D \text{ قطر لوله} = 0/984$$

$$A \text{ } 0/76 = \text{ft}^2$$

$$dL \text{ } 9/842 = \text{ft}$$

$$dh \cdot 0/394 = \text{ft} \Rightarrow Q = -KAdh/dL = 2/86 \times 0/76 \times 0/394 \times 9/842 = 0/87014671 \text{ gal/day} = 0/33 \text{ L/day}$$

شیرابه خام از مخزنی در بالای پایلوت تعبیه شد، به داخل پایلوت وارد گردید. مدت ۶۰ روز فرصت داده شد تا شیرابه در داخل پایلوت مورد تصفیه زیستی قرار گیرد.

ب. بررسی تاثیر فرایند فنتون در تصفیه شیرابه تصفیه زیستی شده

در این مطالعه از محلول H_2O_2 با درصد وزنی ۳۵٪، جرمی حجمی ۱/۱۳ kg/L و سولفات آهن ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) استفاده شد در مرحله اول ابتدا با استفاده از نسبت جرمی به جرمی، ثابت H_2O_2 / Fe^{2+} با زمان تماس ۶۰ دقیقه و واکنش در pHهای مختلف ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰ بر اساس مطالعه Tengruui و همکاران، انجام شد. pHهایی که در آن بیشترین مقدار حذف COD به دست آمد، به عنوان pH بهینه انتخاب گردید. سپس در نسبت وزنی ثابت قبلی Fe^{2+} / H_2O_2 و pH بهینه به دست آمده از مرحله اول، آزمایش در زمان تماس‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۰۵، ۱۲۰، ۱۳۵ و ۱۵۰ دقیقه انجام گردید تا زمان تماس بهینه برای فرایند فنتون حاصل شود. در مرحله بعد آزمایش در زمان تماس و pH بهینه به دست آمده از آزمایش‌های قبلی و مقادیر ثابت H_2O_2 با مقادیر متفاوت Fe^{2+} با غلظت‌های ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰، ۱۴۰۰، ۱۶۰۰، ۱۸۰۰ و ۲۰۰۰ mg/L تکرار و مقدار بهینه Fe^{2+} تعیین گردید. مقادیر

یافته ها

میانگین پارامترهای اندازه گیری شده، در مخلوط شیرابه های خام جمع آوری شده از خودروهای جمع آوری پسماند در سطح شهر کرمان در جدول ۲ آمده است. پس از تعیین پارامترهای شیرابه خام، این شیرابه مورد تصفیه زیستی قرار گرفت. شیرابه خام با جریان ۰/۳۳ لیتر در روز وارد پایلوت شد، پس از ۱۵ روز اولین قطرات شیرابه خروجی از انتهای پایلوت مشاهده گردید. پس از طی ۶۰ روز ۱۴ لیتر شیرابه تصفیه زیستی شده در انتهای پایلوت در داخل مخزنی جمع آوری شد. این شیرابه که از مرحله تصفیه زیستی گذشته است، برای انجام آزمایش های مرحله بعد به منظور بررسی امکان تصفیه پذیری آن با فرایند فنتون مورد استفاده قرار گرفت. خصوصیات شیرابه تصفیه زیستی شده در جدول ۲ آمده است. نتایج حاصل از تصفیه شیرابه تصفیه زیستی شده با استفاده از فرایند فنتون نیز در شکل های ۲، ۳ و ۴ آمده است. ضمناً خصوصیات شیرابه تصفیه شده با استفاده از فرایند

فنتون در شرایط بهینه در جدول ۳ آمده است.

بحث و نتیجه گیری

الف. تصفیه شیرابه با استفاده از پایلوت:

به طور معمول مقادیر BOD_5/COD در شیرابه های جوان بالاست. این موضوع به دلیل وجود مواد آلی قابل تجزیه زیستی مانند اسیدهای چرب فرار می باشد. هر چه سن شیرابه افزایش یابد، مقدار BOD_5/COD کاهش می یابد (۲۴، ۹ و ۲۵). در این مطالعه راندمان حذف BOD_5 ، TSS و COD با استفاده از تصفیه بی هوازی در پایلوت به ترتیب برابر با ۶۲٪، ۹۶٪ و ۸۹٪ بود. مقادیر قلیایی بودن و NH_4-N هم روند افزایشی داشته و قلیایی بودن از مقدار $CaCO_3$ ۱۷۲۰ mg/L به ۲۴۸۰ mg/L $CaCO_3$ افزایش یافت. مقادیر NH_4-N افزایش اندکی داشت و از $557 \text{ mg/L } NH_4^+$ به $870 \text{ mg/L } NH_4^+$ افزایش یافت. در مطالعه مشابه ای که توسط Ghasimi و همکاران در سال ۲۰۰۸ در کوالالمپور با استفاده از هاضم های بی هوازی

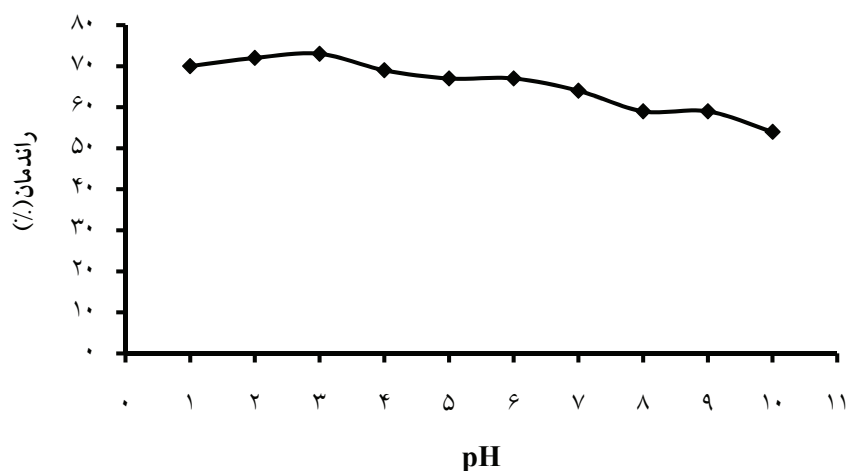
جدول ۲: خصوصیات شیرابه قبل و بعد از تصفیه زیستی

پارامتر	واحد	خام	انحراف معیار (شیرابه خام)	تصفیه زیستی شده
pH	-	۲/۱۵	-	۷/۸
TSS	mg/L	۳۹۴۰	۲۸۳/۶	۱۴۶۰
BOD_5	mg/L	۲۲۹۰۰	۱۲۰۵/۷	۸۰۰
COD	mg/L	۳۸۱۰۰	۲۲۱۸/۱	۳۸۹۵
BOD_5/COD	-	۰/۶	-	۰/۲
NH_4-N	mg/L NH_4^+	۵۵۷	۲۵/۹	۸۷۰
قلیائیت	mg/L $CaCO_3$	۱۷۲۰	۲۴۵/۸	۲۴۸۰

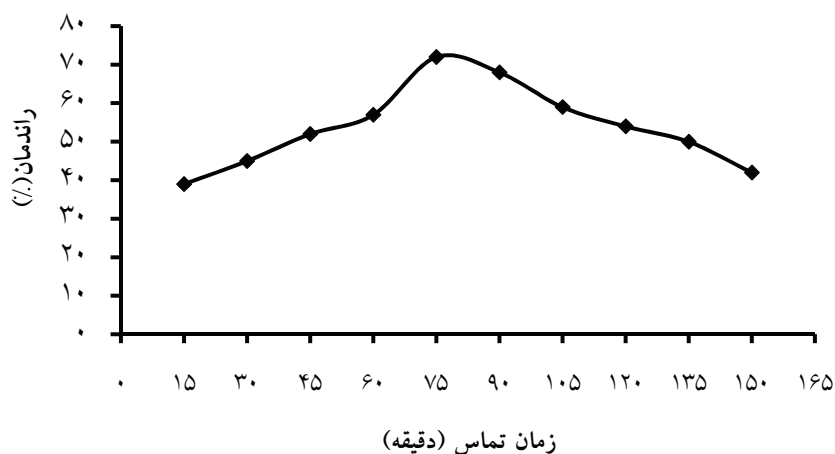
برای تصفیه شیرابه زباله خام جمع آوری شده از ایستگاه های موقت جمع آوری زباله انجام شد، مشخص گردید که مقادیر قلیایی بودن و NH_4-N پس از ۵۳ و ۹۰ روز تصفیه شیرابه خام، روند افزایشی داشته است. هم چنین راندمان حذف BOD_5 ، COD و TSS به ترتیب ۴۳٪، ۸۵٪ و ۳۹٪ بود (۲۵). براساس مطالعات مختلف انجام یافته، کارایی فرایندهای تصفیه بی هوازی در تصفیه شیرابه زباله در کاهش COD بین

جدول ۳: خصوصیات شیرابه تصفیه شده با فرایند فنتون در شرایط بهینه

پارامتر	واحد	میزان
دما	$^{\circ}C$	۲۲
TSS	mg/L	۴۰۰
BOD_5	mg/L	۴۵۰
COD	mg/L	۸۸۰
BOD_5/COD	-	۰/۵۱



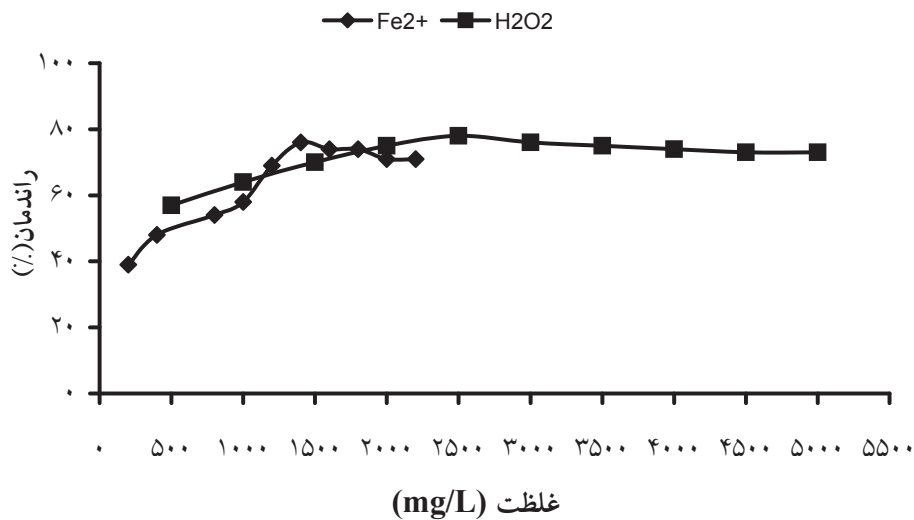
شکل ۲: درصد حذف COD در pH های مختلف (شرایط آزمایش: $H_2O_2/Fe^{2+} = \text{Fixed}$ و $\text{Time} = 60 \text{ min}$)



شکل ۳: درصد حذف COD در زمان تماس های مختلف (شرایط آزمایش: $H_2O_2/Fe^{2+} = \text{Fixed}$ و $\text{pH} = 3$)

برای شیرابه های جوان و خام مناسب ترند که این امر به دلیل حضور مواد قابل تجزیه زیستی در این نوع شیرابه ها می باشد به خصوص برای شیرابه هایی که نسبت BOD_5/COD در آنها $0/5$ و یا بیش تر باشد، تصفیه زیستی بسیار مناسب است ولی برای شیرابه های که نسبت BOD_5/COD در آنها بین $0/2$ تا $0/5$ است اگر چه روش های تصفیه زیستی قابل استفاده اند، اما ممکن است فرایند تجزیه زیستی به کندی

۴۴٪ تا ۹۵٪ بوده است (۵، ۲۴، ۲۵، ۲۶، ۲۷، ۲۸ و ۲۹). در این بررسی نتیجه آزمایش های انجام گرفته بر روی شیرابه تصفیه شده در پایلوت آزمایشگاهی با روش بی هوازی نشان داد که راندمان حذف COD، ۸۹٪ می باشد که در محدوده مذکور قرار دارد. نسبت BOD_5/COD نیز کاهش یافت و مقدار آن از $0/6$ در شیرابه خام به $0/2$ در شیرابه تصفیه زیستی شده کاهش یافت. براساس مطالعات انجام گرفته روش های تصفیه زیستی



شکل ۴: درصد حذف COD در غلظت های متفاوت Fe²⁺ (شرایط آزمایش: pH=۳, H₂O₂=Fixed و Time=۷۵ min) و درصد حذف COD در غلظت های متفاوت H₂O₂ (شرایط آزمایش: Fe²⁺=۱۴۰۰ mg/L و pH=۳ و Time=۷۵ min)

بهینه ۹۰ دقیقه به دست آمد که میزانی از زمان تماس بهینه به دست آمده در این مطالعه بیش تر است (۶، ۱۵ و ۳۱). در برخی مطالعات نیز که از فرایند الکتروفنتون استفاده شده است، زمان تماس بهینه کم تر از ۳۰ دقیقه گزارش شده است (۱).
غلظت بهینه Fe²⁺ و H₂O₂ (۳۵٪): در این مطالعه بیش ترین مقادیر حذف COD در غلظت های بهینه Fe²⁺=۱۴۰۰ mg/L و H₂O₂=۲۵۰۰ mg/L مشاهده گردید. در مطالعه Tengrui و همکاران غلظت بهینه Fe²⁺ و H₂O₂ به ترتیب برابر ۸۰۰ و ۲۰۰۰ mg/L بود. غلظت محلول های مورد استفاده در فرایند فنتون براساس هزینه های بهره برداری و کارایی حذف مواد آلی مشخص می شود. H₂O₂ اضافی بیش تر از مقدار بهینه نیز باعث شناورسازی لجن آهن تولیدی می شود. دلیل آن تجزیه خود به خودی H₂O₂ اضافی و تولید گاز هیدروژن می باشد. H₂O₂ اضافی باعث ایجاد مشکلاتی در فرایندهای پایین دست شده (فرایندهایی که پس از تصفیه ممکن است استفاده شوند) و مانع تصفیه زیستی پساب خواهد شد (۲، ۶، ۱۵ و ۳۱).
تغییرات نسبت BOD₅/COD پس از تصفیه شیرابه با فرایند فنتون: درصدهای حذف BOD₅، TSS و COD

انجام گیرد (۲۵). با توجه به کاهش نسبت BOD₅/COD شیرابه تصفیه زیستی شده در پایلوت به میزان ۰/۲، این نتیجه حاصل شد که میزان مواد آلی قابل تجزیه زیستی شیرابه اولیه (خام) بعد از تصفیه زیستی به میزان زیادی کاهش یافته است و فرایندهای تصفیه زیستی برای تصفیه آن مناسب نخواهند بود.
ب. تصفیه شیرابه تصفیه شده در پایلوت با استفاده از فرایند فنتون pH بهینه: یکی از پارامترهای مهم در فرایند فنتون pH می باشد. میزان pH بهینه به دست آمده در این مطالعه برابر ۳ بود. میزان pH بهینه برای فرایند فنتون براساس مطالعات مختلف بین ۲ تا ۴/۵ گزارش شده است (۶، ۱۵، ۳۰ و ۳۱). در مطالعه های مشابه که توسط Kim و همکاران و هم چنین Tengrui و همکاران انجام گرفت میزان pH بهینه برابر ۳ به دست آمد که با نتایج حاصل از این تحقیق هم خوانی دارد (۱۵ و ۳۲).
زمان تماس بهینه: زمان تماس بهینه به دست آمده در این مطالعه برابر با ۷۵ دقیقه بود. در مطالعات مختلف، زمان تماس های مختلفی حاصل شده است. دامنه زمان تماس انجام فرایند فنتون بین ۳۰ دقیقه تا ۳ ساعت در مطالعات مختلف گزارش شده است در مطالعه Tengrui و همکاران زمان تماس

برابر با ۰/۱۸ به دست آمد که با مطالعه Lau و همکاران که برابر با ۰/۱۹ می باشد هم خوانی دارد (۳۳). مقدار لجن تولیدی حاصل از فرایند فنتون در شرایط بهینه برابر با ۲۰۰ mL/L بود و مقدار شاخص حجمی لجن برابر با ۸۰ mL/g محاسبه گردید.

ج. بررسی آنالیز آماری عوامل موثر در فرایند فنتون

برای مقایسه میزان های متفاوت هر کدام از عوامل موثر در فرایند فنتون شامل pH، زمان تماس و غلظت های مختلف Fe^{2+} و H_2O_2 با میانگین حذف COD از آزمون آماری آنالیز واریانس یک طرفه (One way ANOVA) استفاده شد و مشخص گردید که بین میزان های متفاوت هر کدام از عوامل موثر در فرایند فنتون شامل pH، زمان تماس و غلظت های مختلف Fe^{2+} و H_2O_2 با میانگین حذف COD اختلاف معنی داری وجود دارد ($P < 0/001$). با استفاده از آزمون آماری اسپیرمن مشخص گردید که بین pH های مختلف و میزان های حذف COD هم بستگی وجود دارد ($r = -0/93$) یعنی با افزایش pH میزان COD کاهش می یابد که این کاهش از نظر آماری معنی دار می باشد ($P < 0/001$). هم چنان که در شکل ۳ نشان داده شده است، با افزایش زمان تماس از ۰ تا ۷۵ دقیقه میزان حذف COD هم افزایش می یابد و بیش ترین میزان حذف COD در زمان تماس ۷۵ دقیقه مشاهده گردید. با افزایش زمان تماس بیش تر از ۷۵ دقیقه نه تنها میزان حذف COD افزایشی نشان نداد بلکه با افزایش این متغیر میزان حذف COD کاهش پیدا می کرد. این نشان می دهد که زمان ۷۵ دقیقه برای حذف COD، زمان بهینه می باشد. شکل ۴ نشان می دهد که غلظت بهینه Fe^{2+} برای حذف COD، ۱۴۰۰ mg/L می باشد. چنان که نشان داده شده، با افزایش غلظت Fe^{2+} تا مقدار ۱۴۰۰ mg/L، میزان حذف COD افزایش داشت که با بیش تر شدن غلظت از این مقدار ابتدا میزان حذف کاهش و سپس روند یکنواختی پیدا کرد و نیز با افزایش میزان H_2O_2 تا غلظت ۲۵۰۰ mg/L، میزان حذف COD افزایش یافت و با افزایش

در شرایط بهینه برای فرایند فنتون به ترتیب برابر با ۰/۷۲، ۰/۴۳ و ۰/۷۸ بود. نسبت BOD_5/COD روند افزایشی داشت و از ۰/۲ به ۰/۵۱ افزایش یافت. کیفیت شیرابه از لحاظ آلودگی های موجود در آن به وسیله تصفیه با فرایند فنتون می تواند به میزان زیادی بهبود یابد. مهم ترین عمل فرایند فنتون، حذف مواد و ترکیبات آلی مقاوم و ترکیبات آلی سمی و افزایش تجزیه پذیری ترکیبات آلی مقاوم می باشد. مقادیر حذف COD به وسیله فرایند فنتون از ۰/۴۵ تا ۰/۸۵ در مطالعات مختلف گزارش شده است که نتایج حاصل از این بررسی با آن هم خوانی دارد. هم چنین گزارش شده است که نسبت BOD_5/COD از مقدار اولیه ۰/۱ به مقادیری بین ۰/۱۴ تا ۰/۶ افزایش می یابد که بستگی به غلظت های محلول فنتون و خصوصیات اولیه شیرابه زباله دارد. میزان حذف COD در مطالعه مشابه ای که توسط Kim و همکاران انجام گرفت برابر با ۰/۶۹ بود. در تحقیق دیگری که توسط Lau و همکاران صورت گرفت میزان حذف COD برابر ۰/۷۰ بود. هم چنین در مطالعه مشابه دیگری که توسط Gulsen و همکاران انجام شد میزان حذف COD برابر ۰/۸۵ حاصل شد. نتایج این مطالعات تا حدودی نزدیک به نتیجه حاصل شده در تحقیق حاضر می باشد (۲، ۱۴، ۳۲، ۳۳، ۳۴).

نسبت مولی بهینه H_2O_2/Fe^{2+} : در این مطالعه نسبت مولی H_2O_2/Fe^{2+} در شرایط بهینه برابر با ۰/۶۵ به دست آمد. در مطالعه Kim و همکاران نسبت مولی H_2O_2/Fe^{2+} برابر با ۰/۷ بود که با مقدار به دست آمده در تحقیق ما نزدیک می باشد (۳۲). در مطالعه Tengruai و همکاران نسبت مولی H_2O_2/Fe^{2+} برابر با ۰/۹ بود. در مطالعه Lau و همکاران و هم چنین مطالعه Gulsen و همکاران این نسبت برابر با ۱/۱ بود. در مطالعات ذکر شده مقادیر این نسبت بیش تر از مقادیر به دست آمده در تحقیق حاضر بود (۱۵، ۳۳، ۳۴).

نسبت پراکسید هیدروژن مصرفی به $COD(mg/L H_2O_2/ mg/L COD)$ و میزان لجن تولیدی در فرایند فنتون: در این مطالعه نسبت پراکسید هیدروژن مصرفی به COD حذف شده

۹۶٪ و ۸۹٪ بود. راندمان بالای فرایند بی هوازی در پایلوت، را می توان به دلیل تجزیه بی هوازی و نیز فرایندهای جذب و ترسیب که در خاک اتفاق می افتد، بیان نمود.

۲- میزان pH بهینه به دست آمده در فرایند فنتون برابر ۳ بود. زمان تماس بهینه به دست آمده در فرایند فنتون برابر با ۷۵ دقیقه بود.

۳- در فرایند فنتون بیش ترین مقادیر حذف COD در غلظت های بهینه $Fe^{2+} = 1400 \text{ mg/L}$ و 2500 mg/L H_2O_2 مشاهده گردید.

۴- درصد های حذف COD در شرایط بهینه برای فرایند فنتون ۷۸٪ بود و نسبت BOD_5/COD روند افزایشی داشت و از ۰/۲ به ۰/۵۱ افزایش یافت. که نشان دهنده افزایش تجزیه پذیری زیستی پساب می باشد.

۵- در فرایند فنتون نسبت مولی H_2O_2/Fe^{2+} در شرایط بهینه برابر با ۰/۶۵ به دست آمد و هم چنین نسبت پراکسید هیدروژن مصرفی به COD حذف شده برابر با ۰/۱۸ بود.

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی کرمان تحت عنوان طرح شماره ۸۸/۳۱ به انجام رسیده است. ضمناً از کمیته تحقیقات بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان که با تصویب این طرح راه را برای انجام این بررسی هموار نمودند، تشکر می نمایم.

بیش تر H_2O_2 میزان حذف COD کاهش یافت (۰/۳۸ - $r=$).

بر اساس نتایج حاصل از این مطالعه و سایر مطالعات انجام گرفته در زمینه تصفیه شیرابه زباله با استفاده از فرایند فنتون، این نتیجه حاصل شد که این فرایند می تواند به عنوان گزینه ای مناسب جهت تصفیه شیرابه زباله مورد استفاده قرار گیرد. این فرایند به خصوص برای تصفیه شیرابه های سمی و شیرابه های بالغ که تجزیه زیستی در آنها رخ داده و مقادیر مواد مقاوم به تجزیه زیستی در آنها بالاست می تواند گزینه مناسبی باشد و باعث افزایش تجزیه پذیری زیستی شیرابه زباله می شود. انرژی و هزینه مورد نیاز فرایند فنتون در مقایسه با بسیاری از روش های فیزیکی و شیمیایی تصفیه شیرابه کم تر می باشد. با وجود این مزایا فرایند فنتون دارای محدودیت های نیز می باشد. از جمله این محدودیت ها استفاده از مواد شیمیایی، نیاز به تنظیم pH در ابتدا و انتهای واکنش و هم چنین احتمال تشکیل ترکیبات ناشناخته طی فرایند فنتون می باشد. از دیگر محدودیت های این فرایند تولید مقادیری لجن در انتهای واکنش می باشد که در صورت عدم تصفیه مناسب باعث ایجاد مخاطرات زیست محیطی می شود و نیاز به تصفیه و دفع اضافی خواهد داشت که باعث افزایش هزینه های بهره برداری می گردد (۲، ۳۱ و ۳۳). نتایج حاصل از تصفیه شیرابه در پایلوت و هم چنین با استفاده از فرایند فنتون در تحقیق حاضر شامل:

۱- در این مطالعه راندمان حذف BOD_5 ، TSS، و COD با استفاده از تصفیه بی هوازی در پایلوت به ترتیب برابر با ۰/۶۲،

منابع

- Sheng HL, Chih CC. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Research*. 2000;34(17):4243-49.
- Yang D, James DE. Treatment of landfill leachate by Fenton process. *Water Research*. 2006;40:3683-94.
- Jolanta B, Anna K. The application of hybrid system UASB reactor –RO in landfill leachate treatment. *Desalination*. 2008;222:128-34.
- Salem Z, Hamouri K, Djemaa R, Allia K. Evaluation of landfill leachate pollution and treatment. *Desalination*. 2008;220:108-14.
- Timur H, Ozturk I. Anaerobic sequencing batch reactor treatment of landfill leachate. *Water Research*. 1999;33(15):3225-30.
- Yun WK, Kyung YH. Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*. 2000;34(10):2786-90.
- Claudio DI, Roberto R, Antonio L. Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate. *Biochemical Engineering Journal*. 2006;31:118-24.
- Dorota K, Ewa K. The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*. 2008;99:5981-85.
- Ozturk I, Altinbas M, Koyuncu I, Arikan O, Yangin CG. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachate. *Waste Management*. 2003;23:441-46.
- Yang D, James DE. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Management*. 2007;27:380-88.
- Perez M, Torrades F, Domenech X, Peral J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*. 2002;36:2703-10.
- Dantas TLP, Jose HJ, Moreira FPM. Fenton and photo-Fenton oxidation of tannery wastewater. *Acta Scientiarum Tehnology*. 2003;25(1):91-95.
- Lopez CG, Ostra M, Ubide C, Zuriarran J. Fenton's reagent for kinetic determinations. *Analytica Chimica Acta*. 2004;515(1):109-16.
- Barbusinski K, Filipek K. Aerobic sludge digestion in the presence of chemical oxidizing agents part (II) Fenton reagent. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2000;9(3):145-49.
- Tengrui L, Harbawi AA, Jun Zhai, Bo LM. The effect and its influence factors of the Fenton process on the old landfill leachate. *Journal of Applied Sciences*. 2007;7(5):724-27.
- Marco P, Giacomo C. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. *Water Research*. 2001;35(16):3987-92.
- Guedes AMFM, Madeira LMP, Boaventura RAR, Costa CAV. Fenton oxidation of cork cooking wastewater-overall kinetic analysis. *Water Research*. 2003;37:3061-69.
- Aliabadi M, Fazel SH, Vahabzadeh F. Application of acid cracking and Fenton process in treating olive Mill Wastewater. *Iranian Journal of Water and Wastewater*. 2006;57:30-36 (in Persian).
- Farokhi M, Mesdaghinia AR. Study the kinetics of activated sludge in integrated system (Fenton oxidation/activated sludge) for removal of 2,4,6 trichlorophenol. *Journal of Gilan University of Medical Sciences*. 2005;53:24-30 (in Persian).
- Hermosilla D, Cortijo M, Huang CP. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Science of the Total Environment*. 2009;407(11):3473-81.
- Zhang H, Zhang D, Zhou J. Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;135(1-3):106-11.
- Omrani GA. *Solid Waste Management, Including Collection and Transportation, Landfilling and Composting*, Volume 1. 2nd ed. Tehran: Publications of Islamic Azad University; 1998 (in Persian).
- Deng Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;146(1-2):334-40.
- Abbas AA, Jingsong G, Ping LZ, Ya PY, Al-Rekabi WS. Review on landfill leachate treatments. *Journal of Applied Sciences Research*. 2009;5(5):534-45.
- Ghasimi SMD, Idris A, Ahmadun FR, Tey BT, Chuah TG. Batch anaerobic treatment of fresh leachate from transfer station. *Journal of Engineering Science and Technology*. 2008;3(3):256-64.

26. Castilo E, Vergara M, Morena Y. Landfill leachate treatment using a rotating biological contactor and an up-flow anaerobic sludge bed reactor. *Waste Management*. 2007;27(5):720-26.
27. Wang Z, Blanks CJ. Treatment of high-strength sulphate alkaline leachate using an anaerobic filter. *Waste Management*. 2007;27(3):359-66.
28. Klimiuk E, Kulikowska D. Organics removal from landfill leachate and active sludge production in SBR reactors. *Waste Management*. 2006;26(10):1140-47.
29. Maranon E, Castrillon Y, Fernandez Y, Fernandez E. Anaerobic treatment of sludge from a nitrification-denitrification landfill leachate plant. *Waste Management*. 2006;26(8):869-74.
30. Petruzzelli D, Boghetich G, Petrella M, Dellerba A, Labbate P, Sanarica S, et al. Pre-treatment of industrial landfill leachate by Fenton's oxidation. *Global NEST Journal*. 2007;9(1):51-56.
31. Zhang H, Choi HJ, Hung CP. Optimization of Fenton process for treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;125(1-3):166-74.
32. Kim JS, Kim HY, Won CH, Kim JG. Treatment of leachate produced in stabilized landfills by coagulation and Fenton oxidation process. *J Chin Inst Chem Eng*. 2001;32(5):425-29.
33. Lau IWC, Wang P, Fang HHP. Organic removal of anaerobically treated leachate by Fenton coagulation. *J Environ Eng*. 2001;27(7):666-69.
34. Gulsen H, Turan M. Treatment of sanitary landfill leachate using a combined anaerobic fluidized bed reactor and Fenton's oxidation. *Environ Eng Sci*. 2004;21(5):627-36.

Influence of Fenton Process on Treatability of Kerman City Solid Waste Leachate

***Malakootian M.¹, Jafarzadeh Haghighi fard N.², Ahmadian M.¹, Loloie M.¹**

¹ Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

² Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health Ahwaz University of Medical Sciences, Khuzestan, Iran

Received 31 January 2010; Accepted 25 April 2010

ABSTRACT

Backgrounds and Objectives: Untreated leachate is discharging into the environment in the many countries of worldwide. Leachate treatment methods have not been unified so far due to variable composition of leachate. Moreover, the uncontrolled management of leachate, cause many environmental dissociates. The aims of this study apply the Fenton process to decrease the pollutants of Kerman leachate.

Materials and Methods: Raw leachate was obtained from compactor vehicles used for the collection of Kerman city solid waste, before final disposal. In order to removal of biodegradable organic compounds, a reactor was built based on characteristics of landfill Kerman city and raw leachate underwent anaerobic treatment in this pilot. In the next stage, treated leachate in the pilot, was affected by Fenton process. The optimized parameters in Fenton process including pH, reaction time and dosage of H₂O₂ and Fe²⁺ were also studied.

Results: The results showed that TSS, BOD₅ and COD decrease to 62%, 96% and 89% , respectively, after 60 days treatment in the pilot. BOD₅/COD ratio also decreased from 0.6 to 0.2 in anaerobic treated leachate. In optimum condition (pH=3, reaction time=75 min, Fe²⁺=1400 mg/L and H₂O₂ = 2500 mg/L) maximum COD removal was 78 % by Fenton process. BOD₅/COD ratio increased from 0.2 to 0.51 which showed an increase in biodegradability of leachate as a result of Fenton process.

Conclusion: anaerobic biologically treatment followed by Fenton processes could be assumed as an efficient process that could improved the leachate quality. Biological treatment to reduce leachate pollution alone was not enough. The most important Fenton process advantage is reduction of refractory and toxic leachate compounds and increasing leachate's biodegradability.

Key words: Fenton process, Anaerobic treatment, Leachate, Kerman City

*Corresponding Author: m.malakootian@yahoo.com

Tel: +98 341 3205074 Fax: +98 341 3205150