

کاربرد فرآیند ازناسیون در تصفیه شیرابه حاصل از زباله‌گاه

مریم شعبانی^۱، اسماعیل فاتحی فر^۲، علی برادر خوش فطرت^۳، داود کاه‌فروشان^{۳*}

^۱ کارشناسی‌ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

^۲ دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

^۳ استادیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

چکیده

شیرابه‌های حاصل از زباله‌گاه‌های شهری به دلیل COD بالا و رنگ تیره، آلاینده بالقوه محیط‌زیست بوده و قابلیت تجزیه طبیعی پایینی دارند. لذا لازم است قبل از ورود به محیط، مورد تصفیه قرار گیرند. در این تحقیق، تصفیه‌پذیری شیرابه تولید شده از یک زباله‌گاه، واقع در ناحیه آناختون، در شهر تبریز، با استفاده از فرآیند ازناسیون، در یک پایلوت آزمایشگاهی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. پایلوت به کار گرفته شده در این تحقیق، شامل تزریق‌کننده و نتوری شکلی بوده که گاز ازن تولید شده، پس از عبور از این تزریق‌کننده و تبدیل به حباب‌های بسیار ریز، به پساب در حال گردش تزریق می‌شد. نتایج نشان دادند ازن قابلیت بالایی در تصفیه شیرابه دارد؛ به گونه‌ای که حداکثر راندمان حذف COD، حذف رنگ و حذف ترکیبات آروماتیک، به طور میانگین، به ترتیب، در حدود ۵۰٪، ۹۰٪ و ۸۰٪ برای شیرابه مورد نظر به دست آمد. همچنین نتایج نشان دادند تغییر در مقدار بار آلی اولیه، تغییر چشمگیری در راندمان کلی حذف COD و رنگ ایجاد نمی‌کند؛ اما در راندمان حذف ترکیبات آروماتیک مؤثر است. بیشترین تأثیر ازن در کاهش بار آلی شیرابه، در ۱۰ دقیقه اولیه از فرآیند ازناسیون به وقوع پیوست. همچنین بر اساس نتایج، تغییرات ناچیزی در pH شیرابه ایجاد شد که ممکن است به علت تأثیر بافری بی‌کربنات‌ها باشد.

واژگان کلیدی: شیرابه زباله‌گاه، تصفیه شیمیایی، ازناسیون، COD، رنگ، ترکیبات آروماتیک.

۱- مقدمه

خصوصیات به نوبه خود رابطه تنگاتنگی با طبیعت، نوع، ظرفیت و سن زباله‌گاه دارد [۵]. گزارشات حاکی از این است که ترکیبات شیرابه حاصل شده از زباله‌گاه‌های مختلف، بسیار با یکدیگر متفاوتند [۱].

بررسی‌ها نشان می‌دهند که، فرآیندهای بیولوژیکی در حذف مواد آلی و نیتروژن‌دار از شیرابه‌های جوان که در آن‌ها نسبت تجزیه‌پذیری زیستی (BOD₅/COD) مقدار بزرگی است (بزرگ-تر از ۰/۵)، بسیار مؤثرند؛ اما این فرآیندها برای تصفیه شیرابه‌های با سن بالا (با نسبت تجزیه‌پذیری زیستی کمتر از ۰/۱) که شامل غلظت بالایی از مواد آلی مقاوم در برابر تجزیه زیستی است، مؤثر نیستند. این شیرابه‌ها بایستی، قبل از این که تحت فرآیندهای بیولوژیکی قرار گیرند، قابلیت تجزیه زیستی آن‌ها افزایش یابد. بنابراین فرآیندهای اکسیداسیون می‌تواند یکی از راهکارهای قابل قبول برای دست‌یابی به این هدف باشد [۵، ۱].

فرآیندهای اکسیداسیون همانند ازناسیون، فرآیندهای فیزیک و شیمیایی هستند که می‌توانند رادیکال هیدروکسیل مؤثر تولید کنند. این رادیکال‌ها به نوبه خود توانایی تخریب مواد آلی هالوژن‌دار و قابلیت سمیت‌زدایی را دارا هستند. در این فرآیندها افزایش قابلیت تجزیه بیولوژیکی با شکسته شدن

همراه با پیشرفت در کلیه ابعاد زندگی بشر، تولید پسماند جامد نیز در بسیاری از کشورهای جهان در دهه گذشته به طور تصاعدی افزایش یافته است [۱]. در بسیاری از کشورها، استفاده از زباله‌گاه‌های بهداشتی، عمومی‌ترین روش برای دفع و زدودن این ضایعات جامد شهری است [۴-۱]. اما آنچه از زباله‌گاه شهری خارج می‌شود، شیرابه‌ای است که اخیراً به عنوان یک فاضلاب آلوده‌کننده قوی مورد توجه قرار گرفته است [۱، ۳]. شیرابه مایعی است که از تلنبار کردن، متراکم شدن و فعل و انفعالات شیمیایی درون توده زائدات جامد، تولید می‌شود [۱]. این شیرابه‌ها شامل مقدار زیادی مواد آلی با قابلیت تجزیه زیستی، مواد آلی مقاوم در برابر تجزیه بیولوژیکی، آمونیاک، فلزات سنگین، مواد آلی کلردار و نمک‌های غیر آلی می‌باشند [۱، ۵، ۶]. تاکنون در سراسر دنیا موارد زیادی از آلودگی آب‌های زیرزمینی، به سبب وجود زباله‌گاه‌ها، گزارش شده است [۱]. تخلیه شیرابه تصفیه نشده از سیستم‌های جمع‌آوری به آب‌های رودخانه‌ها، می‌تواند برای سلامتی انسان‌ها مضر باشد [۱، ۵]. راه‌اندازی بسیاری از تکنیک‌های مطلوب جهت تصفیه شیرابه‌ها به خصوصیات جریان پسماند وابسته است [۷]. این

نیز به وسیله اسپکتوفتومتر دستگاه Spectroquant Pharo 300 (MERCK) تعیین شد [۹، ۱۰]. مقدار جذب در طول موج ۴۵۵ نانومتر، می‌تواند نمودی از میزان رنگ شیرابه باشد [۷]. همچنین مقدار جذب در ۲۵۴ nm می‌تواند مستقیماً به حضور مواد آروماتیک و غیراشباع، از ترکیبات آلی، نسبت داده شود [۸، ۱۱]. میزان pH نیز با استفاده از pH سنج، ساخت شرکت فن آزما گستر، اندازه‌گیری شد. خصوصیات شیرابه‌های نمونه‌برداری شده در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱- خصوصیات شیرابه مورد استفاده در این تحقیق

نوع شاخص	واحد	شیرابه (تیر ماه)	شیرابه (مرداد ماه)
COD	mg/L	۲۵۰۰۰	۳۶۰۰۰
BOD ₅	mg/L	۲۳۰۰	۳۰۰۰
BOD ₅ /COD	---	۰/۰۹۲	۰/۰۸۳
TOC	mg/L	۱۵۵۰۰	۱۹۴۰۰
TS	mg/L	۳۵۸۰۰	۸۴۴۰۰
قلیائیت	mg CaCO ₃ /L	۱۵۰۰۰	۱۸۶۰۰

مقدار قابلیت تجزیه زیستی نمونه‌های جمع‌آوری شده از زباله‌گاه (۰/۰۹۲ - ۰/۰۸۳ = BOD₅/COD)، نشان می‌دهد که شیرابه حاصل از نوع پیر است [۱۱]؛ بالا بودن قلیائیت شیرابه را می‌توان به مقدار بالای کربنات‌ها و بی‌کربنات‌های موجود در شیرابه نسبت داد [۱۲].

۲-۲- پایلوت ازن زنی و اجزاء آن

انجام آزمایشات ازن‌سیون در یک پایلوت ازن زنی انجام شد. شمای کلی پایلوت مورد استفاده در شکل (۱) نشان داده شده است. در این پایلوت از یک ژنراتور ازن با مدل COW-025، ساخت شرکت مهندسی افراز محیط سهند، که قابلیت تولید بیش از ۲۵ گرم بر ساعت ازن را دارا است، جهت تولید ازن استفاده شد. گاز ورودی به عنوان خوراک، اکسیژن خالص بوده که توسط یک کپسول اکسیژن تأمین می‌شد.

ساختارهای آروماتیک و جدا شدن پیوندهای کربن-هالوژن (X-C)، پیوندهای یگانه کربن-کربن (C-C) و پیوندهای دوگانه کربن-کربن (C=C)، به وقوع می‌پیوندد که رنگ‌زدایی از جریان رنگی را نیز به همراه دارد [۵].

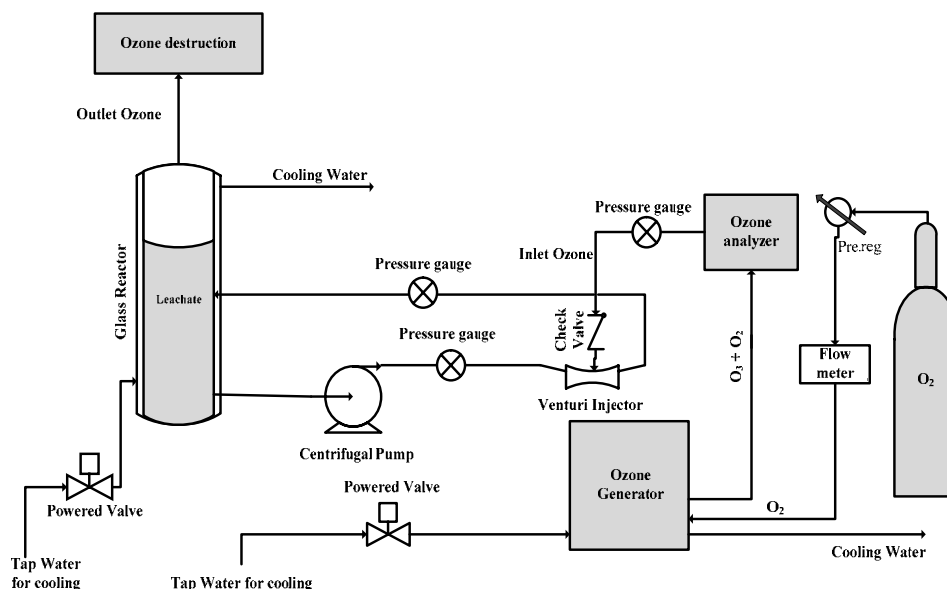
ازن اکسنده‌ای بسیار قوی است که می‌تواند با مواد مختلف موجود در آب یا فاضلاب به دو روش غیر مستقیم و مستقیم واکنش دهد. روش غیر مستقیم در برگیرنده رادیکال‌هاست. هنگامی که ازن وارد آب یا فاضلاب می‌شود، بسیار ناپایدار شده و به وسیله آغازگرهایی نظیر OH⁻ (یون هیدروکسید) و از طریق تشکیل کمپلکس به واکنش‌های سری تجزیه می‌شود. تجزیه ازن، اکسیدکننده‌های ثانویه نظیر رادیکال‌های هیدروکسیل (OH⁰) را تولید می‌نماید. این رادیکال‌ها بلافاصله و به طور غیر انتخابی با مواد حل شده واکنش می‌دهند. در حالی که اکسیداسیون مستقیم ترکیبات آلی توسط ازن، یک واکنش انتخابی است که در آن ثابت سرعت واکنش کند است. در این حالت تخریب مواد آلی توسط ازن، به صورت واکنش مستقیم الکتروفیلی پیش می‌رود [۵، ۸].

در این تحقیق، تصفیه‌پذیری شیرابه تولید شده از یک زباله‌گاه، واقع در ناحیه آناختون، در شهر تبریز، با استفاده از فرآیند ازن‌سیون در یک پایلوت آزمایشگاهی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. راندمان فرآیند با اندازه‌گیری مقدار COD، رنگ و ترکیبات آروماتیک در طول فرآیند ازن‌زنی تعیین شد. همچنین با تغییر مقدار COD اولیه، چگونگی تغییر راندمان بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- خصوصیات شیرابه

شیرابه مورد استفاده در این تحقیق از محل دفن زباله‌ها در زباله‌گاه تبریز، واقع در نزدیکی روستای آناختون، جمع‌آوری شد. از شیرابه‌های نمونه‌برداری شده در طی ماه‌های تیر و مرداد سال ۱۳۸۹، جهت انجام آزمایشات، استفاده شد. نمونه‌های انتقال یافته به آزمایشگاه حدود ۳ تا ۵ روز، در دمای محیط، در حالت سکون قرار گرفتند تا گل و لای و ذرات بزرگ موجود در آن‌ها ته‌نشین شود. سپس آنالیز نمونه‌ها برطبق روش‌های استاندارد انجام شد. پارامترهای مد نظر جهت آنالیز نمونه‌ها عبارت بودند از: COD، BOD₅، pH، جذب در طول موج ۲۵۴ نانومتر، رنگ و قلیائیت. COD توسط دستگاه مدل Spectroquant Pharo (MERCK) 300 با استفاده از روش استاندارد رفلکس دی-کرومات تعیین شد. مقدار جذب نمونه‌ها در ۲۵۴ و ۴۵۵ نانومتر



شکل ۱- طرح شماتیک پایلوت ازن زنی

در این پایلوت در ابتدا، شیرابه وارد تماس‌دهنده می‌شود. این تماس‌دهنده از جنس شیشه بوده و دو جداره می‌باشد و گنجایش آن تقریباً ۴ لیتر است. شیرابه موجود در داخل تماس-دهنده توسط پمپ سانتریفیوژ بازگردش می‌شود. ازن تولید شده توسط ژنراتور ازن، پس از عبور از یک آنالیز کننده، وارد یک لوله ونتوری تزریق کننده می‌گردد. گاز ازن پس از عبور از لوله مزبور به شیرابه‌ای که همواره در حال بازگردش شدن است، تزریق می‌شود. از آن جایی که حلالیت ازن همانند سایر گازها در دمای بالا کاهش می‌یابد، بنابر این در جداره دوم تماس‌دهنده، در طول ازناسیون، آب وارد و خارج می‌شود تا دمای جریان شیرابه که در حال بازگردش شدن و ازن‌دهی است، تقریباً در دمای محیط ثابت باقی بماند.

در این پایلوت در ابتدا، شیرابه وارد تماس‌دهنده می‌شود. این تماس‌دهنده از جنس شیشه بوده و دو جداره می‌باشد و گنجایش آن تقریباً ۴ لیتر است. شیرابه موجود در داخل تماس-دهنده توسط پمپ سانتریفیوژ بازگردش می‌شود. ازن تولید شده توسط ژنراتور ازن، پس از عبور از یک آنالیز کننده، وارد یک لوله ونتوری تزریق کننده می‌گردد. گاز ازن پس از عبور از لوله مزبور به شیرابه‌ای که همواره در حال بازگردش شدن است، تزریق می‌شود. از آن جایی که حلالیت ازن همانند سایر گازها در دمای بالا کاهش می‌یابد، بنابر این در جداره دوم تماس‌دهنده، در طول ازناسیون، آب وارد و خارج می‌شود تا دمای جریان شیرابه که در حال بازگردش شدن و ازن‌دهی است، تقریباً در دمای محیط ثابت باقی بماند.

الف) آماده‌سازی شیرابه‌هایی با $COD_0 = 1900 \text{ mg/L}$: در این مرحله، ابتدا ۵۰۰ cc از شیرابه اصلی داخل ظرفی ریخته شد. سپس رقیق‌سازی با آب شهر صورت گرفت. نسبت رقیق-سازی ۱:۱۵ بوده است. از آن جایی که هنگام تزریق ازن، کف شدیدی تولید می‌شود، لذا پس از رقیق‌سازی به ۴ لیتر از فاضلاب تهیه شده، حدود ۷ cc ضد کف سیلیکونی اضافه شد. پس از هم‌زدن، ۲/۵ لیتر از شیرابه تهیه شده وارد کندانکتور شد.

ب) آماده‌سازی شیرابه‌هایی با $COD_0 = 22000 \text{ mg/L}$: در این مرحله به ۴ لیتر از شیرابه نمونه‌برداری شده که pH آن در حدود ۷/۶ است، ۳۵-۴۰ cc ضد کف سیلیکونی اضافه شد. پس از یکنواخت نمودن شیرابه، ۲/۵ لیتر از آن وارد کندانکتور شد.

۳-۲ روش انجام آزمایش

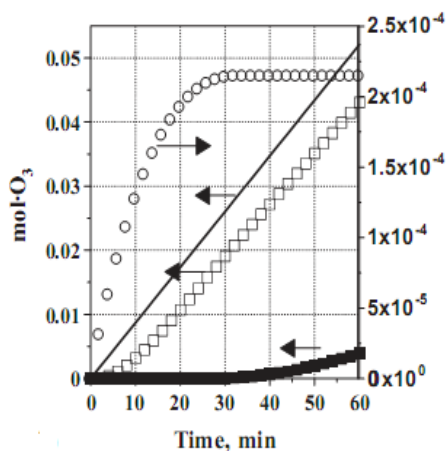
برای انجام آزمایشات در ابتدا، آماده‌سازی فاضلاب ورودی به کندانکتور صورت پذیرفت. سپس حدود ۲/۵ لیتر از فاضلاب تهیه شده وارد کندانکتور شد. آن‌گاه جریان گاز حاوی ازن با دبی $2 \pm 0.9 \text{ LO}_3/\text{min}$ و با غلظت $2 \pm 134 \text{ mgO}_3/\text{L}$ به سیستم تزریق شد. این مقدار گویای $23 \pm 1 \text{ g/h}$ ازن است که وارد سیستم می‌شود. بازه زمانی جهت ازن‌زنی، ۰-۱۲۰ min در نظر گرفته شد. در طول فرآیند ازناسیون، جهت بررسی راندمان تصفیه در زمان‌های مختلف نمونه‌برداری انجام شد. نمونه‌ها پس از سانتریفیوژ شدن و جداسازی جامدات معلق موجود در آن، از

۳-۱-۱ بررسی میزان حذف COD

شکل (۲) نشان‌دهنده تغییرات COD به صورت تابعی از

شیرابه رقیق امکان وقوع چنین پدیده‌ای کمتر است؛ از این رو مقدار قابل توجهی از ازن به صورت گاز خارج می‌شود. شکل (۳) گویای این مطلب است.

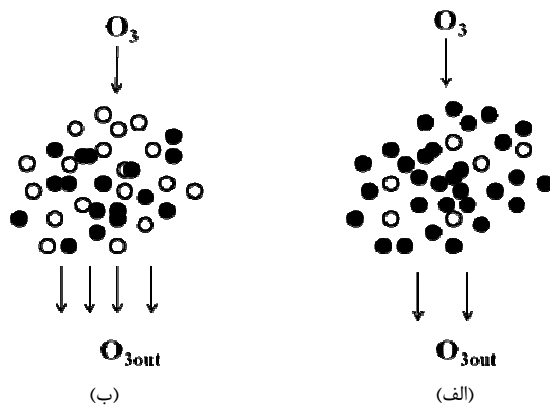
همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، مقدار ازن خروجی از سیستمی که حاوی آب خالص است، بسیار بیشتر از سیستمی می‌باشد که در آن شیرابه ازن‌زنی می‌شود. بنابراین تندتر بودن شیب در دقایق ابتدایی از فرآیند، برای شیرابه‌هایی با بار آلی 22000 ± 3000 mg/L به راحتی تحلیل می‌شود. شکل (۴)، شمایی از چگونگی تماس مولکول ازن با شیرابه‌های رقیق و غلیظ را نشان می‌دهد.



شکل ۳- ازناسیون شیرابه‌های تثبیت‌یافته شرایط آزمایشگاهی

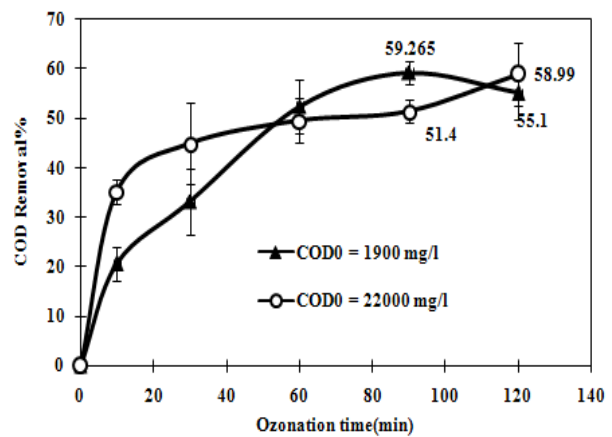
$COD_0 = 5/0$ g/L, $T = 20^\circ C$, $Qg = 50$ L/h. خط سیاه رنگ

مستقیم: مول‌های ازن. مربع توپر: مول‌های ازن خروجی از راکتور با خوراک شیرابه. مربع توخالی: مول‌های ازن خروجی از راکتور با خوراک آب مقطر. دایره توخالی: مول‌های ازن تجمع یافته در آب مقطر [۱۳]



شکل ۴- الف) تماس مولکول‌های ازن با شیرابه غلیظ، ب) تماس مولکول‌های ازن با شیرابه رقیق. دایره‌های توپر بیانگر مولکول‌های آلی است و دایره‌های توخالی بیانگر مولکول‌های آب است

زمان واکنش است. حداکثر مقدار حذف COD، در شیرابه‌هایی که مقدار اولیه آن‌ها در محدوده 22000 میلی‌گرم بر لیتر است، $58/99$ درصد و برای شیرابه‌هایی که مقدار COD_0 آن‌ها در محدوده 1900 mg/L قرار دارد، $59/27$ درصد مشاهده شد. همچنین نتایج نشان می‌دهند که سرعت کاهش COD در 30 دقیقه اول، برای شیرابه با بار آلی 22000 ± 3000 mg/L بیشتر از شیرابه با بار آلی 1900 ± 100 mg/L می‌باشد.



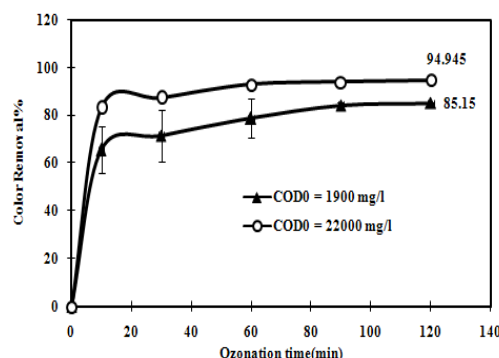
شکل ۲- درصد حذف COD به صورت تابعی از زمان واکنش برای شیرابه‌هایی با $COD_0 = 22000 \pm 3000$ mg/L و $COD_0 = 1900 \pm 100$ mg/L

در طول 30 دقیقه اولیه، مقادیر COD به ترتیب به 12338 و 1283 mg/L کاهش می‌یابد. بعد از گسترش دادن زمان واکنش به 120 دقیقه مقادیر به دست آمده برای COD به ترتیب 11108 mg/L و 859 mg/L بود که این نتیجه متناظر با درصد حذف‌های $58/99$ و $55/1$ درصد می‌باشد. ظرفیت حذف COD مشاهده شده، می‌تواند به ترکیبات اولیه موجود در شیرابه‌های تثبیت یافته نسبت داده شود. این شیرابه‌ها معمولاً، به طور عمده، حاوی ترکیبات آلی با وزن مولکولی بالا هستند که به نوبه خود نسبت به اکسیداسیون مقاوم می‌باشند [۷].

همان‌طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، برای شیرابه‌هایی که بار آلی آن‌ها در محدوده 22000 ± 3000 mg/L قرار دارد، در 60 دقیقه اولیه از فرآیند ازناسیون، شیب منحنی درصد حذف COD بر اساس زمان واکنش، تندتر از شیب منحنی شیرابه‌هایی است که بار آلی آن‌ها در محدوده 1900 ± 100 mg/L می‌باشد. در بیان تحلیل این رویداد می‌توان اظهار داشت، مولکول‌های ازن در شیرابه غلیظ‌تر از همان ابتدا مولکول‌های آلاینده را مقابل خود خواهند دید و این در حالی است که در

۲-۳- بررسی میزان حذف رنگ

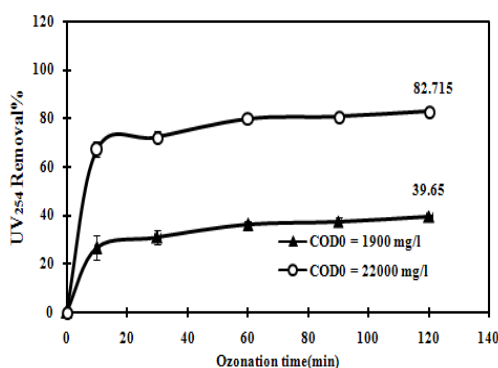
همان‌طور که از شکل (۵) پیداست، قسمت عمده رنگ‌زدایی، در طول ازناسیون به‌وقوع می‌پیوندد [۱۳]. طی فرآیند ازناسیون، رنگ قهوه‌ای تیره که مربوط به نمونه شیرابه اولیه است و می‌تواند به حضور مواد هیومیک در شیرابه نسبت داده شود، به رنگ زرد روشن تبدیل می‌شود [۷].



شکل ۵- درصد حذف رنگ به صورت تابعی از زمان واکنش برای شیرابه‌هایی با $COD_0 = 22000 \pm 3000 \text{ mg/L}$ و $COD_0 = 1900 \pm 100 \text{ mg/L}$

۳-۳- بررسی میزان حذف ترکیبات آروماتیک

با توجه به شکل (۶)، می‌توان دریافت که مشابه واکنش‌های رنگ‌زدایی، کاهش جذب در طول موج ۲۵۴ نانومتر که نمودی از میزان حذف ترکیبات آروماتیک است، در مراحل اولیه از فرآیند ازن‌دهی با سرعت بالایی به وقوع می‌پیوندد [۷].



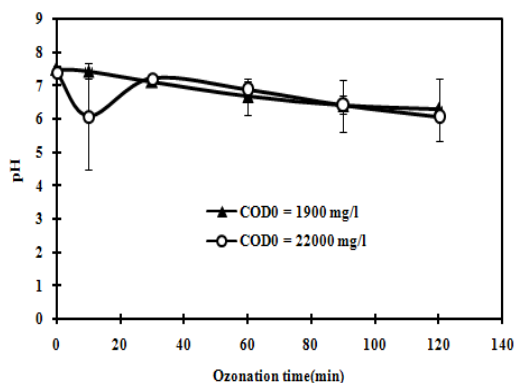
شکل ۶- درصد حذف جذب در طول موج ۲۵۴ نانومتر (نمودی از میزان حذف ترکیبات آروماتیک) به صورت تابعی از زمان واکنش برای شیرابه‌هایی با $COD_0 = 22000 \pm 3000 \text{ mg/L}$ و $COD_0 = 1900 \pm 100 \text{ mg/L}$

کاهش در مقدار جذب، به واکنش ازن با پیوندهای غیر اشباع و حلقه‌های آروماتیک نسبت داده می‌شود؛ در این حالت پیوندها شکسته شده و حلقه‌ها جدا می‌شوند [۸]. بعد از ۱۲۰ دقیقه، مقدار حذف جذب در ۲۵۴ نانومتر برای شیرابه‌های قرار گرفته در محدوده $22000 \pm 3000 \text{ mg/L}$ ، $83/2$ درصد و برای شیرابه‌های قرار گرفته در محدوده $1900 \pm 100 \text{ mg/L}$ ، $39/7$ درصد به دست آمد و این نتیجه به حضور ترکیبات نهایی غیر رنگی اشاره دارد. این ترکیبات شامل حلقه‌های آروماتیک و پیوندهای غیر اشباع بوده که دیگر قابلیت اکسید شدن با ازن را دارا نیستند [۷].

همان‌طور که از شکل (۶) پیداست، حداکثر مقدار حذف ترکیبات آروماتیک برای شیرابه‌ها با $22000 \pm 3000 \text{ mg/L}$ $COD_0 =$ تقریباً ۴۵ درصد بیشتر از شیرابه‌هایی است که در محدوده $1900 \pm 100 \text{ mg/L}$ قرار دارند. در تحلیل این رخداد می‌توان به دو مطلب اشاره داشت: از یک سو قطعاً در صورت کم بودن بار آلی شیرابه، غلظت ترکیبات آروماتیک نیز در نمونه اصلی کم است. هنگامی که این شیرابه در معرض مولکول‌های ازن قرار می‌گیرد، ترکیبات آروماتیک با ساختار مولکولی ساده به سرعت اکسید شده و ترکیبات آروماتیک با ساختار مولکولی پیچیده‌تر همچنان باقی می‌مانند (همانند شیرابه غلیظ‌تر). از

سرعت رنگ‌زدایی در طول مراحل اولیه از ازن‌دهی به طور قابل توجهی بالاست [۷]. به‌طوری که در ۳۰ دقیقه اولیه، مقدار حذف رنگ، برای شیرابه‌ها با $22000 \pm 3000 \text{ mg/L}$ $COD_0 =$ به بیش از ۸۵ درصد و برای شیرابه‌ها با $1900 \pm 100 \text{ mg/L}$ $COD_0 =$ به بیش از ۷۵ درصد رسید. پس از طولانی‌کردن زمان واکنش، حذف رنگ برای شیرابه‌ها با $22000 \pm 3000 \text{ mg/L}$ $COD_0 =$ بالاتر از ۹۴ و برای شیرابه‌ها با بار آلی اولیه $1900 \pm 100 \text{ mg/L}$ بالاتر از ۸۴ درصد به دست آمد.

همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، حداکثر مقدار حذف رنگ برای هر دو محدوده از شیرابه‌ها، تقریباً نزدیک به هم است. حذف رنگ می‌تواند به حمله مستقیم ازن بر روی پیوندهای دوگانه کربن، موجود در عامل‌های رنگی، نسبت داده شود که نتیجه آن تشکیل محصولات سفیدکننده‌ای همانند اسیدهای چرب، کتون‌ها و آلدهیدهاست [۸]. این واکنش‌ها با سرعت بالا انجام می‌شوند و تقریباً در طول زمان‌های ابتدایی واکنش کامل می‌شود و این نتیجه با آنچه از سایر تحقیقات یافت شده، مطابقت دارد [۷، ۸، ۱۲، ۱۳]. در این تحقیقات نشان داده شده که سرعت حذف رنگ تقریباً از درجه ۲ است و این پدیده گویای این حقیقت است که سرعت حذف رنگ از سرعت متناظر با حذف COD بسیار بزرگتر است [۷].



شکل ۷- تغییرات pH به صورت تابعی از زمان واکنش. واکنش برای شیرابه‌هایی با $COD_0 = 22000 \pm 3000 \text{ mg/L}$ و 100 mg/L $COD_0 = 1900 \pm$

این نتایج را می‌توان به نوع سیستم به کار رفته جهت ازناسیون نسبت داد. برای شیرابه با بار آلی 14600 mg/L ، این سیستم از نوع حبابی است و برای شیرابه‌های مورد مطالعه در این تحقیق، سیستم به کار رفته شامل لوله ونتوری همراه با بازگردش شیرابه است. از آن جایی که در این حالت ازن پس از عبور از لوله ونتوری، با فشار، به پساب در حال گردش تزریق می‌شود و میزان تلاطم و همزدگی نیز شدیدتر است، لذا سطح تماس مولکول‌های ازن با آلاینده افزایش یافته، از این رو می‌توان انتظار داشت که راندمان حذف بهبود یابد.

سوی دیگر همان‌طور که مطرح شد، مولکول‌های ازن در شیرابه غلیظتر از همان ابتدا مولکول‌های آلاینده را مقابل خود خواهند دید و این درحالی است که در شیرابه رقیق امکان وقوع چنین پدیده‌ای کمتر است و هنگام فرآیند ازن‌زنی شیرابه رقیق، مقدار قابل توجهی از ازن به صورت گاز خارج می‌شود.

۴-۳- بررسی pH

تغییرات pH به صورت تابعی از زمان واکنش در شکل (۷) نشان داده شده است. محصولات جانبی حاصل شده در طی فرآیند ازناسیون که دارای طبیعت اسیدی هستند (اساساً اسید اکسالیک) می‌توانند سبب افت pH در نمونه گردند. اما همان‌طور که از شکل (۷) پیداست، در این تحقیق تغییرات ناچیزی در pH شیرابه‌ها در طی فرآیند، ایجاد شده است که می‌تواند به علت تأثیر بافری بی‌کربنات‌ها باشد [۱۲].

۳-۵- مقایسه نتایج به دست آمده با سایر تحقیقات

در جدول (۲) مقایسه‌ای بین داده‌های به دست آمده در این تحقیق با سایر تحقیقات انجام شده در این زمینه، صورت گرفته است. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای شیرابه‌ها با mg/L $COD_0 = 14600$ ، راندمان حذف COD با $45/62 \text{ g/L}$ ازن، 56% گزارش شده است و این در حالی است که برای شیرابه با mg/L $COD_0 = 22000 \pm 3000$ ، راندمان حذف با g/L $0/134$ ازن، $45 \pm 5\%$ به دست آمد.

جدول ۲- مقایسه مقادیر حاصل شده در این تحقیق با سایر تحقیقات انجام شده در زمینه تصفیه شیرابه با استفاده از ازن

مرجع	COD درصد حذف	مقدار ازن ورودی	pH	COD ₀ (mg/L)
[۱۴]	۱۵	$g/11/2$	۸/۱	۶۵۰۰
[۱۵]	۵۶	$g/145/26$	۷/۸	۱۴۶۰۰
تحقیق حاضر	$59/9 \pm 1$	$g/10/134$	$7/5 \pm 0/08$	1900 ± 100
تحقیق حاضر	$59 \pm 4/5$	$g/10/134$	$7/4 \pm 0/05$	22000 ± 3000

دانست که در دقایق ابتدائی صورت می‌پذیرد. نتیجه این اکسیداسیون، تولید محصولات جانبی همانند آلدهیدها، کتون‌ها و اسیدهای آلی است. از آن جایی که واکنش‌پذیری این محصولات با ازن کم است، لذا با طولانی شدن زمان واکنش، سرعت واکنش کاهش یافته و در نتیجه میزان تغییرات بار آلی، رنگ و مواد آروماتیک کاهش پیدا می‌کند.

- برای شیرابه‌هایی که بار آلی آن‌ها در محدوده 3000 mg/L

۴- نتیجه‌گیری

اهم نتایج حاصل از این تحقیق را می‌توان به صورت زیر ارائه نمود:

- حداکثر کاهش در بار آلی، رنگ و مواد آروماتیک در دقایق اول به وقوع می‌پیوندد و پس از آن تغییر در پارامترها به شدت کاهش می‌یابد (شیب منحنی‌ها، تقریباً به صفر می‌رسد). این پدیده را می‌توان ناشی از اکسیداسیون سریع ترکیبات آلی

- L., "Treatment and Detoxication of a Sanitary Landfill leachate", *Chemosphere*, 2004, 55, 207-214.
- [7] Ntampou, X., Zouboulis, A. I., Samaras, P., "Appropriate Combination of Physico-Chemical Methods (Coagulation/Foccculation and Ozonation) for the Ecient Treatment of Landfill Leachates", *Chemosphere*, 2006, 62, 722-730.
- [8] Gottschalk, C., Libra, J. A., Saupe, A., "Ozonation of Water and Wastewater: a Practical Guide to Understanding Ozone and its Application", London, 2000.
- [9] APHA, AWWA, WPCF "Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20th Edition, American Public Health Association, Washington, DC, 1999.
- [۱۰] ناظری، ف.، اختیارزاده، ز.، "دستورالعمل آزمایشگاهی آب و فاضلاب"، جلد دوم، انتشارات مرکز تحقیقات و بهبود بهره‌وری صنعت آب و فاضلاب، ۱۳۷۴.
- [11] Dore, M., Langlais, B. L., Legube, B., "Mechanism of the Reaction of Ozone with Soluble Aromatic Pollutants", *Ozone: Science and Engineering*, 1980, 2, 39-54.
- [12] Tizaoui, C., Bouselmi, L., Mansouri, L., Ghrabi, A., "Landfill Leachate Treatment with Ozone and Ozone/Hydrogen Peroxide Systems", *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 140, 316-324.
- [13] Rivas, F. J., Beltran, F., Gimeno, O., Acedo, B., Carvalho, F., "Stabilized Leachates: Ozone-Activated Carbon Treatment and Kinetics", *Water Research*, 2003, 37, 4823-4834.
- [14] Wu, J. J., Wu, C., Ma, H., Chang, C. C., "Treatment of Landfill Leachate by Ozone-Based Advanced Oxidation Processes", *Chemosphere*, 2004, 54, 997-1003.
- [15] Ramirez, I. M., Orta de Velasquez, M. T., "Removal and Transformation of Recalcitrant Organic Matter from Stabilized Saline Landfill Leachates by Coagulation-Ozonation Coupling Processes", *Water Research*, 2004, 38, 2359-2367.
- ± 22000 قرار دارد، در ۶۰ دقیقه اولیه از فرآیند ازناسیون، شیب منحنی درصد حذف COD بر اساس زمان واکنش، تندتر از شیب منحنی شیرابه‌هایی است که بار آلی آن‌ها در محدوده 100 ± 1900 mg/L می‌باشد.
- حداکثر مقدار حذف COD و رنگ برای هر دو محدوده از شیرابه‌ها، تقریباً نزدیک به هم است.
 - حداکثر مقدار حذف ترکیبات آروماتیک برای شیرابه‌ها با $COD_0 = 22000 \pm 3000$ mg/l تقریباً ۴۵ درصد بیشتر از شیرابه‌هایی است که در محدوده 100 ± 1900 mg/l قرار دارند.
 - نتایج نشان می‌دهند در صورت استفاده از سیستمی با ساختار گردشی برای شیرابه، همراه با عبور گاز ازن از یک ونتوری تزریق‌کننده، مقدار حذف COD، رنگ و مواد آروماتیک برای شیرابه، با بار آلی بالاتر از راندمان حذف مطلوب‌تری برخوردار خواهد بود.
- #### ۵- مراجع
- [1] Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P., "Landfill Leachate Treatment: Review and Opportunity", *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150, 468-493.
- [2] Bila, D. M., Montalvao, A. F., Silva, A. C., Dezotti, M., "Ozonation of a Landfill Leachate: Evaluation of Toxicity Removal and Biodegradability Improvement", *Journal of Hazardous Materials*, 2005, B117, 235-242.
- [3] Palma, L. D., Ferrantelli, P., Merli, C., Petrucci, E., "Treatment of Industrial Landfill Leachate by Means of Evaporation and Reverse Osmosis", *Waste Management* 2002, 22, 951-955.
- [4] Wiszniowski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., Weber, J. V., "Landfill Leachate Treatment Methods: A Review", *Environmental Chemistry letters*, 2006, 4, 51-61.
- [5] Nilsun, H., "Light-Enhanced Chemical Oxidation for Tertiary Treatment of Municipal Landfill Leachate", *Water Environment Research*, 1998, 70 (6), 1161-1169.
- [6] Silva, A. C., Dezotti, M., Sant' Anna Jr. G.

EXTENDED ABSTRACT

The Application of Ozonation Process for the Treatment of Landfill Leachate

Maryam Shabani, Essmaeil Fatehifar, Ali Baradar Khoshfetrat, Davood Kahforoushan *

Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Received: 04 October 2013; **Accepted:** 28 April 2014

Keywords:

Landfill leachate, Chemical treatment, Ozonation, COD, Color, Aromatic compounds

1. Introduction

In the past decade, the municipal and industrial solid waste production has become one of the main environmental challenges. Municipal Solid Waste (MSW) generation continues to grow both in per capita and overall terms [1]. Overall, the liquid generated due to the agglomeration, pressured and chemically interacted into solid waste is called leachate [2]. The characteristics of landfill leachates depend on a number of complex factors, including the nature of the deposited wastes, soil characteristics, the “age” of the landfill, weather conditions such as rainfall patterns, the design and the means of operation of the landfill [3-5]. By considering the leachate characteristics, operation and capital costs as well as regulations, various site-specific treatment techniques can be used to treat these hazardous wastewaters (e.g. coagulation/ flocculation, biological, oxidation, membrane, leachate recirculation through the landfill, grassland spray irrigation, etc.) [6]. Therefore, treatment of hazardous liquid wastes by oxidation processes such as ozonation (due to high oxidative power of the ozone) has gained popularity. It has been shown that ozone is capable of destroying recalcitrant compounds in effluents and bringing about alterations to biodegradability. Mainly, Biodegradability of high molecular weight of organic compound is low, so that they cannot be removed simply through biological treatment [7].

2. Methodology

2.1. Leachate characteristics

In this study, the leachate was sampled from landfill in Anakhatoon region situated in Tabriz city. This landfill mainly is used for the disposal of municipal solid wastes. Samples were transported to the laboratory for Analyzing. Before any processing, samples were exposed to ambient temperature for 3 to 5 days to settle mud and coarse particles. The COD and BOD₅ analyses were performed according to the standard methodology [8]. Absorbance of samples at wavelength of 254 nm was determined by means of UV-visible spectrophotometry (Spectroquant Pharo 300 (Merck, Germany)). Also, the absorbance value at 455 nm was measured by Spectroquant Pharo 300 using visible spectrophotometry. Some of the characteristics of the two samples of landfill leachate used in this work are presented in Table 1.

2.2. Experimental set-up

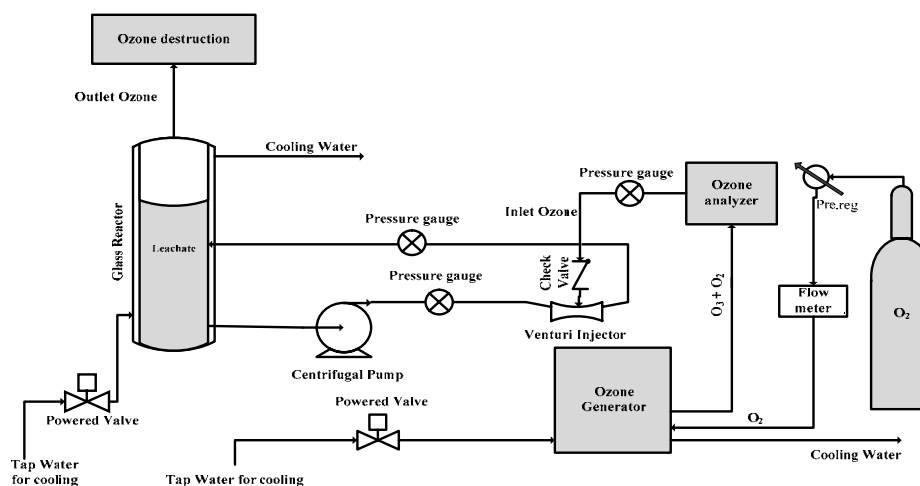
The ozonation of the leachte was performed in an ozone pilot set. A schematic of the experimental set-up is shown in Fig. 1. The set-up consisted of a glass reactor with height of 70 cm and 8 and 10 cm internal and external diameters, respectively. It had a capacity of 4 liters leachate. This reactor operated in semi-batch mode. To generate ozone gas, an ozone generator COW-025 model with 25 g h⁻¹ ozone generation capacity was used. Pure oxygen was fed into the generator to produce ozone.

* Corresponding Author

E-mail addresses: m_shabani1320@yahoo.com (Maryam Shabani), Fatehifar@sut.ac.ir (Essmaeil Fatehifar), Khoshfetrat@sut.ac.ir (Ali Baradar Khoshfetrat), kahforoushan@sut.ac.ir (Davood Kahforoushan)

Table 1. Raw leachate characteristics

Parameter	Sample #1	Sample #2
pH	7.45	7.62
COD (mg/L)	25000	36000
BOD ₅ (mg/L)	2300	3000
UV ₂₅₄	0.897	0.753
Abs. at $\lambda=455$ nm	1.763	1.497
Alkalinity (mg CaCO ₃ /L)	15000	18600

**Fig. 1.** Experimental set-up

3. Results and discussion

3.1. COD removal, color removal and aromatic compounds removal

The reduction of COD content, the percentage of color removal and the percentage of aromatic compounds removal is shown as a function of reaction time in Fig. 2. It is clear that the maximum removal for leachates with $COD_0=22000$ mg/L and $COD_0=1900$ mg/L obtained 57.99% and 59.27%, respectively. On the other hand, in this work, ozonation effect on color change was determined by measuring absorption of samples at wavelength of 455 nm as an index. It is clear that a major part of decolorization occurred during ozonation [9]. During the current study, the initial dark brown color of the leachate sample, which can be attributed to the presence of humic substances, became light yellow as the oxidation reaction by ozone was preceded. Discoloration of landfill leachates is evidence of the transformation of recalcitrant organic matter by ozone [10]. Also, the absorbance of samples at wavelength of 254 nm can be directly related to the presence of aromatic and unsaturated structures of organic substances and it is considered as an additional quality parameter of most wastewaters. Similarly to the decolorization reactions, the reduction of UV absorbance took place by a high rate during the initial stages of ozone treatment.

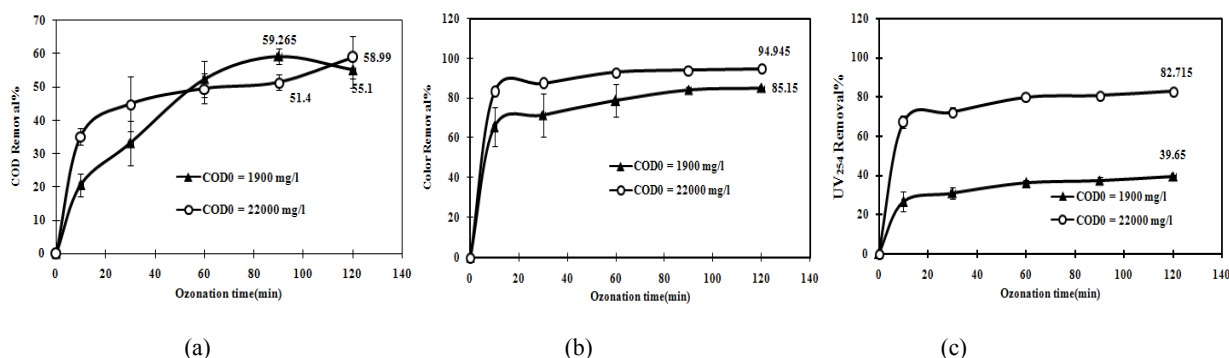


Fig. 2. (a) Reduction of COD content as a function of ozonation time, (b) The percentage of color removal as a function of reaction time, (c) the percentage of aromatic compounds removal as a function of reaction time

The UV absorbance reduction was attributed to the reaction of ozone with the unsaturated bonds and the aromatic rings, leading to the splitting of bonds and the dissociation of the rings, according to the Criegee mechanism [9].

3.2. Effect of ozonation on pH

The changes of pH as a function of ozonation time are shown in Fig. 3. As observed from this figure, the changes of pH, during the process is very small. While the previous articles [9] have reported the significant reduction of pH during the ozonation, it can be attributed to the formation of carboxylic acid [6].

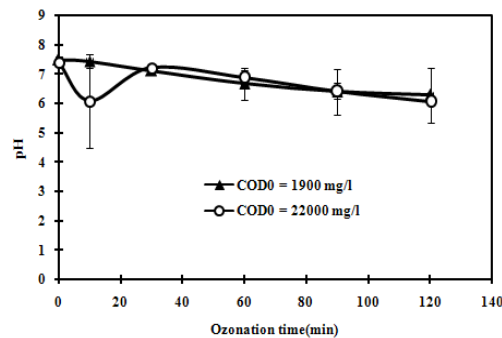


Fig. 3. The changes of pH as a function of ozonation time

4. Conclusions

In this paper, by using a new reactor system contained a centrifuge pump and a venture tube, the capability of ozonation in treatment of the leachate generated in the landfill was indicated. The influences of initial COD value was studied on the COD, color and aromatic compounds removal. For leachates with COD₀=22000 mg/L and COD₀=1900 mg/L, 57.99% and 59.27% percent of COD removal, 85.15% and 94.94% percent of color removal and 39.65% and 82.71% percent of aromatic compounds removal was obtained, respectively. The changes of pH during the ozonation process were minimal because of buffering effect of bicarbonates present in the system.

5. References

- [1] Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P., "Landfill Leachate Treatment: Review and Opportunity", *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150, 468-493.
- [2] Rivas, F. J., Beltran, F., Gimeno, O., Acedo, B., Carvalho, F., "Stabilized Leachates: Ozone-Activated Carbon Treatment and Kinetics", *Water Research*, 2003, 37, 4823-4834.
- [3] Christensen, T. H., Kjeldsen, P., Albrechtsen, H. J., Heron, G., Nielsen, P. H., Bjerg, P. L., Holm, P. E., "Attenuation of Landfill Leachate Pollutants in Aquifers", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1994, 24, 119-202.
- [4] Di Iaconi, C., Ramadori, R., Lopez, A., "Combined Biological and Chemical Degradation for Treating a Mature Municipal Landfill Leachate", *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 31, 118-124.
- [5] Wiszniowski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., Weber, J. V., "Landfill Leachate Treatment Methods: A Review", *Environmental Chemistry letters*, 2006, 4, 51-61.
- [6] Tizaoui, C., Bouselmi, L., Mansouri, L., Ghrabi, A., "Landfill Leachate Treatment with Ozone and Ozone/Hydrogen Peroxide Systems", *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 140, 316-324.
- [7] Bila, D. M., Montalvao, A. F., Silva, A. C., Dezotti, M., "Ozonation of a Landfill Leachate: Evaluation of Toxicity Removal and Biodegradability Improvement", *Journal of Hazardous Materials*, 2005, B117, 235-242.
- [8] APHA, AWWA, WPCF "Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20th Edition, American Public Health Association, Washington, DC, 1999.
- [9] Ntampou, X., Zouboulis, A. I., Samaras, P., "Appropriate Combination of Physico-Chemical Methods (Coagulation/Foculation and Ozonation) for the Ecient Treatment of Landfill Leachates", *Chemosphere*, 2006, 62, 722-730.
- [10] Ramirez, I. M., Orta de Velasquez, M. T., "Removal and Transformation of Recalcitrant Organic Matter from Stabilized Saline Landfill Leachates by Coagulation-Ozonation Coupling Processes", *Water Research*, 2004, 38, 2359-2367.