

Landfill Leachate Treatment by Combined Processes of Chemical Coagulation, Ozonation, and Advanced Oxidation Using UV-activated Oxone

Zahra Maghsoudi¹,
Edris Bazrafshan²,
Ferdous Kord Mostafapour³,
Parisa Tavasoli¹,
Davoud Balarak⁴

¹ MSc Student, Environmental Health Engineering, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

² Professor, Environmental Health, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

³ Associate Professor, Environmental Health, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

⁴ Instructor of Environmental Health Engineering, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

(Received August 24, 2016; Accepted November 6, 2016)

Abstract

Background and purpose: Currently, leachate production and its management are major environmental problems associated with the operation of solid waste landfill. The aim of this study was to evaluate the efficiency of combined processes of coagulation, ozonation, and advanced oxidation using UV-activated oxone in treatment of landfill leachate of Zahedan, Iran.

Materials and methods: This experimental-laboratory study included chemical coagulation using poly aluminum chloride (PAC), ozonation, and chemical oxidation using potassium peroxymonosulfate (oxone). For the purpose of this study, the effect of critical operating parameters on treatment of landfill leachate was investigated. These operating parameters included: pH (3-8) and concentration of PAC (50-250 mg/l) in chemical coagulation process, time of ozonation (5-20 min), pH of solution (2-10), concentration of oxone reactant (150-750 mg/l), contact time with oxone (60-360 min), temperature (20-45°C), and intensity of UV lamp in oxidation process using oxone (8, 15, 30 W).

Results: According to the results, the overall efficiency rates of this process in removal of total coliform, fecal coliform, total phosphorus, total nitrogen, biochemical oxygen demand (BOD), and chemical oxygen demand (COD) were 99%, 99%, 97%, 100%, 91.1%, and 85.62%, respectively, with optimum PAC concentration= 250 mg/L, pH= 6 at the chemical coagulation phase, ozonation duration= 20 min, reaction time= 180 min during oxone-based oxidation process, oxone concentration= 750 mg/L, pH= 5, temperature= 25°C, and UV lamp intensity= 8 W. Furthermore, the BOD₅/COD ratio increased from 0.42 to 0.72 after completion of the treatment process.

Conclusion: Current study showed that application of combined processes of chemical coagulation, ozonation, and advanced oxidation using UV-activated oxone are highly efficient in removing major pollutants from waste landfill leachate.

Keywords: advanced oxidation, chemical coagulation, leachate, oxone, ozonation

تصفیه شیرابه محل دفن پسماند با استفاده از فرآیندهای ترکیبی انعقاد شیمیایی، ازن زنی و اکسیداسیون پیشرفته با آکسون فعال شده به وسیله پرتو فرابنفش

زهرا مقصودی^۱

ادریس بذرافشان^۲

فردوس کرد مصطفی پور^۳

پریسا توسلی^۱

داوود بلارک^۴

چکیده

سابقه و هدف: در حال حاضر، تولید شیرابه و مدیریت آن به عنوان بزرگ‌ترین مشکل زیست محیطی مرتبط با بهره‌برداری از محل دفن پسماند شناخته می‌شود. این مطالعه، با هدف ارزیابی کارایی فرآیندهای ترکیبی انعقاد شیمیایی و ازن زنی - اکسیداسیون پیشرفته، به وسیله آکسون فعال شده با پرتو فرابنفش در تصفیه شیرابه تولید شده از محل دفن پسماند شهر زاهدان طراحی و اجرا شد.

مواد و روش‌ها: این مطالعه تجربی - آزمایشگاهی، شامل مراحل انعقاد شیمیایی با استفاده از منعقد کننده پلی آلومینیوم کلراید، ازن زنی و اکسیداسیون شیمیایی به وسیله پتاسیم پروکسی مونوسولفات (آکسون) بود. بدین منظور، اثر متغیرهای مهم بهره‌برداری شامل: pH (۳-۸) و غلظت منعقد کننده پلی آلومینیوم کلراید (۲۵۰-۵۰ mg/l) در فرآیند انعقاد شیمیایی، مدت زمان فرآیند ازن زنی (۲۰-۵ دقیقه) و pH محلول (۱۰-۲)، غلظت واکنش گر آکسون (۷۵۰-۱۵۰ mg/l)، زمان تماس با آکسون (۳۶۰-۶۰ دقیقه)، درجه حرارت (۴۵-۲۰ درجه سانتی گراد) و توان لامپ فرابنفش (۸، ۱۵ و ۳۰ W) در فرآیند اکسیداسیون با آکسون، برای تصفیه شیرابه پسماند بررسی شد.

یافته‌ها: بازده کلی فرآیند در حذف شاخص‌های کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، کل فسفر، کل ازت، اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی با مقادیر بهینه منعقد کننده پلی آلومینیوم کلراید (۲۵۰ mg/l، pH معادل ۶ در مرحله انعقاد شیمیایی، مدت زمان ازن زنی برابر ۲۰ دقیقه و زمان واکنش معادل ۱۸۰ دقیقه طی فرآیند اکسیداسیون با واکنش گر آکسون، غلظت آکسون برابر ۷۵۰ mg/l، pH برابر ۵، درجه حرارت ۲۵ درجه سانتی گراد و توان لامپ پرتو فرابنفش معادل ۸ W به ترتیب برابر ۹۹، ۹۹، ۹۷، ۱۰۰، ۹۱/۱ و ۸۵/۶۲ درصد به دست آمد. همچنین، نسبت BODs/COD از ۰/۴۲ به ۰/۷۲ از ابتدای فرآیند به ۰/۷۲ درصد پس از تکمیل فرآیندهای تصفیه افزایش یافت.

استنتاج: نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان دادند که کاربرد فرآیندهای ترکیبی انعقاد شیمیایی، ازن زنی و اکسیداسیون پیشرفته به وسیله آکسون فعال شده با پرتو فرابنفش، در حذف آلاینده‌های مهم موجود در شیرابه محل دفن پسماند از کارایی بالایی برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: ازن زنی، آکسون، اکسیداسیون پیشرفته، انعقاد شیمیایی، شیرابه

مؤلف مسئول: ادریس بذرافشان - زاهدان: مرکز تحقیقات ارتقای سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان Email: ed_bazrafshan@yahoo.com

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

۲. استاد، مرکز تحقیقات ارتقای سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

۳. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات ارتقای سلامت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

۴. مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات ارتقای سلامت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۶/۳ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۵/۷/۱۱ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۸/۱۶

مقدمه

در سال‌های اخیر، توسعه شهرنشینی، افزایش جمعیت، رشد سریع اقتصادی و اجتماعی و همچنین تغییر در الگوی مصرف، افزایش کمی تولید پسماند را در بخش‌های گوناگون شهری، صنعتی، کشاورزی و مراکز مراقبت از تندرستی (بیمارستانی، دندان‌پزشکی و غیره) به دنبال داشته است (۲،۱). افزایش تولید پسماندهای شهری به عنوان یکی از جدی‌ترین مشکلات زیست‌محیطی در جهان، سبب آلودگی منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی و کاهش کیفیت آن‌ها، بروز اپیدمی‌های گوناگون و شیوع انواع بیماری‌ها شده است (۳). بیش از ۹۵ درصد مواد زائد جامد شهری جمع‌آوری شده در سرتاسر جهان، به روش دفن بهداشتی دفع می‌شوند (۴).

روش دفن بهداشتی، عملیات مهندسی خاصی است که به وسیله آن دفع پسماند با کمترین مخاطرات بهداشتی و زیست‌محیطی انجام می‌شود (۵). پس از دفن پسماند، مجموعه‌ای از تغییرات فیزیکی شیمیایی و زیستی در درون مواد زائد جامد دفن شده رخ می‌دهد که در نتیجه آن، اجزای آلی مواد زائد تجزیه می‌شود و در ترکیب با آب باران نفوذی و یا در تماس با آب‌های سطحی و زیرزمینی، مایعی با آلودگی بسیار بالا به نام شیرابه تولید می‌گردد (۶). در حال حاضر، تولید شیرابه و مدیریت آن به عنوان بزرگ‌ترین مشکل زیست‌محیطی مرتبط با بهره‌برداری از محل دفن پسماند شناخته شده است (۷،۶).

شیرابه، حاوی ترکیبات است که در صورت تخلیه در محیط زیست، می‌تواند تهدیدی جدی برای سلامت و محیط زیست باشد (۸). برخی از ترکیبات خطرناک موجود در شیرابه شامل: ترکیبات آروماتیک، ترکیبات هالوژن‌دار، فنل‌ها، آفت‌کش‌ها، فلزات سنگین، آمونیم و ترکیبات آلی کلردار می‌باشند. همچنین، شیرابه ممکن است حاوی مقدار زیادی مواد آلی قابل تجزیه زیستی و مقاوم به تجزیه زیستی

باشد (۸-۱۰). در واقع، شیرابه زباله نوعی فاضلاب قوی است که آلودگی ناشی از آن در سراسر جهان به عنوان یکی از مهم‌ترین معضلات زیست‌محیطی مطرح است. بار آلی بالا، ترکیب متغیر و نوسانات دبی شیرابه در فصل‌های مختلف سال، تصفیه آن را مشکل ساخته است. به طور معمول، روش‌های تصفیه شیرابه در ایران بر پایه الگوهای ارائه شده در جوامع غربی انتخاب می‌شوند. این در حالی است که با توجه به تفاوت‌های اقلیمی، زمین در دسترس و به خصوص کیفیت شیرابه و امکانات فناوری و مالی، می‌توان نگرش متفاوتی را در انتخاب سیستم مناسب تصفیه شیرابه به کار گرفت؛ بنابراین، در طراحی و احداث سیستم‌های تصفیه شیرابه به دست آمده از محل‌های دفن مواد زائد جامد شهری، توجه به تفاوت‌های کمی و کیفی شیرابه در ایران و دیگر کشورها الزامی است (۱۱،۱۲). در انتخاب گزینه‌های تصفیه شیرابه باید به مواردی مانند ترکیب و قدرت شیرابه، کمیت شیرابه تولیدی، مسائل اقتصادی، استاندارد کیفیت پساب و آب، شرایط اقلیمی و آب و هوایی منطقه، تغییرات در جریان شیرابه و غلظت آن، فاصله تا سیستم شبکه فاضلاب شهری، قیمت انتقال و پمپاژ شیرابه، ظرفیت واحد تصفیه فاضلاب و قابلیت آن برای تصفیه شیرابه، مقررات سیستم فاضلاب محلی و اضافه‌بار سیستم فاضلاب‌رو بیشتر توجه شود (۱۱،۱۲). به دلیل متغیر بودن ترکیبات شیرابه و طیف وسیعی از آلاینده‌های موجود در آن، پیش‌بینی تکنیک‌های تصفیه‌ای مؤثر در تصفیه شیرابه دشوار خواهد بود؛ بنابراین، برای به دست آمدن نتایج قابل قبول، معمولاً ترکیبی از روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی برای تصفیه مؤثر شیرابه زباله به کار می‌روند (۷،۱۳). در حال حاضر، روش‌های متداول برای تصفیه شیرابه شامل: عملیات فیزیکی (از جمله ته‌نشینی، شناورسازی، فیلتراسیون، جذب سطحی، تبادل یون، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، تبخیر و غیره)،

فرآیندهای شیمیایی (اکسیداسیون، ترکیب شیمیایی، خنثی سازی pH و غیره) و فرآیندهای زیستی (لجن فعال، راکتور ناپیوسته متوالی، برکه تثبیت، صافی چکنده، تماس دهنده های زیستی دوار، لاگون های بی هوازی، تماس دهنده های بی هوازی، راکتور بافلدار بی هوازی) است (۱۲،۱۱).

فرآیند انعقاد و لخته سازی به عنوان پیش تصفیه، برای تصفیه شیرابه تازه و یا به عنوان تصفیه تکمیلی برای شیرابه مسن با قابلیت تجزیه پذیری زیستی کم به کار می رود (۱۵،۱۴،۶). ترکیب پلی آلومینیوم کلراید به عنوان یک منعقد کننده پیش پلیمریزه، مزایایی از قبیل: محدوده عمل وسیع pH، حساسیت کمتر نسبت به حرارت، باقی گذاردن باقی مانده کمتر نسبت به منعقد کننده های فلزی دیگر، کاهش لجن تولیدی و سهولت آبیگری لجن دارد که افزایش مصرف آن را در تصفیه آب و فاضلاب به دنبال داشته است (۱۹-۱۵).

یکی از مؤثرترین روش های تصفیه فاضلاب، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته هستند و معمولاً به عنوان فرآیندهایی که شامل تولید و استفاده از رادیکال های اکسید کننده قوی به ویژه رادیکال هیدروکسیل و رادیکال سولفات هستند، تعریف شده اند (۲۰). از جمله فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرآیندهای بر پایه ازن هستند. ازن یکی از قوی ترین اکسیدان ها در تصفیه آب آشامیدنی و فاضلاب است (۲۱). فرآیندهای ازن زنی به واسطه قدرت اکسیداسیون بالای ازن، توانایی بالایی در تصفیه شیرابه محل دفن دارند. ازن با پتانسیل اکسید کنندگی ۲/۰۷ ولت، یکی از قوی ترین اکسید کننده ها است. این ترکیب، اکسید کننده ها، اکسید کننده ساختار مولکولی ترکیبات آلی سرسخت در شیرابه محل دفن را دگرگون و آن ها را به ترکیب هایی با قابلیت بالای تجزیه زیستی تبدیل می کند (۲۲،۵). بدین ترتیب، اکسیداسیون بر پایه ازن می تواند قابلیت تجزیه زیستی شیرابه محل دفن را بهبود

بخشد. استفاده از ازن با عنوان پیش تصفیه، قبل از تصفیه زیستی نیز می تواند کاهش هزینه های تصفیه را به دنبال داشته باشد (۲۳،۲۲).

در سال های اخیر، با توجه به محدودیت های گسترده موجود در برخی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته نظیر نیاز به تنظیم pH در ابتدا و انتهای فرآیند، احتمال تشکیل ترکیبات ناشناخته، تولید لجن در انتهای واکنش (۲۴)، کاهش pH و ایجاد خوردگی در جدار راکتور، افزایش هزینه های تأمین انرژی (۲۵) و پایین بودن سرعت اکسیداسیون (۲۶)، به فرآیندهای اکسیداسیون بر مبنای تولید رادیکال سولفات ($SO_4^{\cdot-}$)، توجه شده است.

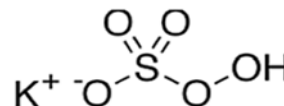
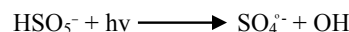
آکسون (پتاسیم پروکسی منوسولفات) یکی از ترکیباتی است که واکنش پذیری اکسیداسیون ویژه ای دارد و سبب تخریب و تجزیه آلاننده های آلی گوناگون می شود (۲۸،۲۷). آکسون (K_2SO_4 ، $KHSO_4$ ، $2KHSO_5$) یک ترکیب نمک سه گانه است که منبع تولید یون پروکسومونوسولفات (HSO_5^-) می باشد. این ترکیب نسبتاً غیرسمی، محلول در آب و در دسترس است و به عنوان یک اکسید کننده قوی با پتانسیل اکسید کنندگی بالا، با تولید رادیکال های بسیار قوی سولفات می تواند برای اکسیداسیون طیف وسیعی از ترکیبات آلی در گستره pH معادل ۱/۵-۱ استفاده شود (۲۷-۲۹). اثر متقابل رادیکال سولفات ($SO_4^{\cdot-}$) با ترکیبات آلی در معادله زیر ارائه شده است:



درحقیقت، رادیکال سولفات ($SO_4^{\cdot-}$)، از جمله قوی ترین اکسید کننده های شناخته شده است و نسبت به اکسید کننده های معمولی مورد استفاده در صنعت مانند پرمنگنات پتاسیم و اسید هیپوکلروس، بسیار قوی تر است. رادیکال سولفات و هیدروکسیل از سه راه مختلف شامل انتقال الکترون، افزوده شدن یا نشستن بر روی پیوندهای دوگانه غیراشباع و ربایش (با جذب هیدروژن)، با

ترکیبات آلی واکنش می دهند (۳۰، ۳۱).

فعال سازی با فلزات واسطه انتقالی (گرم و اشعه فرابنفش) می تواند تجزیه آکسون را برای تولید رادیکال های واکنش دهنده فعال کند. به هر حال، برخلاف ساختار متقارن $S_2O_8^{2-}$ و H_2O_2 ، ترکیب HSO_5^- یک پراکسید نامتقارن است که ملاحظه شده نسبت به $S_2O_8^{2-}$ و H_2O_2 بسیار ساده تر فعال می شود. به طور معمول، استفاده از روش های فعال سازی با پرتو دهی اشعه فرابنفش به سیستم، سبب بالا بردن تولید رادیکال های با توان واکنش دهنده گی بالا می شود که به موجب آن، بالاترین میزان اکسیداسیون به دست خواهد آمد (۲۷، ۲۸). ترکیب HSO_5^- تحت تأثیر شکافت همولیتیک قرار می گیرد. فعال سازی با پرتو فرابنفش سبب تشکیل یک رادیکال سولفات و یک رادیکال هیدروکسیل می شود (۲۹-۲۷).



تصویر شماره ۱: ساختار شیمیایی پتاسیم پروکسی منو سولفات (آکسون)

در برخی مطالعات، از واکنش گر آکسون به منظور حذف ترکیبات رنگی آزو، زانتن، دی متیل فتالات و سولفامو متوکسین استفاده شده است. با این وجود، کاربرد عملی این واکنش گر در تصفیه فاضلاب های واقعی همچنان در حال بررسی است. در این مطالعه، با توجه به اهمیت تصفیه شیرابه و با توجه به مزایای قابل توجه واکنش گر آکسون، کارایی این ترکیب همراه با فرآیندهای انعقاد شیمیایی در حضور اکسید کننده های ازن مطالعه گردید.

مواد و روش ها

در این مطالعه، از نمک سه گانه واکنش گر آکسون

$(K_2SO_4, KHSO_4, 2KHSO_5)$ با جرم مولی ۳۰۷/۳۸ گرم بر مول و درجه خلوص ۱۰۰ درصد، شرکت Sigma-Aldrich برای تهیه محلول ذخیره (۱۰۰۰ mg/l) و همچنین، از منعقد کننده پلی آلومینیوم کلراید به عنوان نمک هیدرولیز شده آلومینیوم، برای تهیه محلول ذخیره استفاده شد. محلول های به دست آمده، در تاریکی و دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شدند. دیگر ترکیبات شیمیایی مورد استفاده نظیر دی کرومات پتاسیم، سولفات جیوه، اسید سولفوریک غلیظ و پتاسیم هیدروژن فتالات، از محصولات شرکت Merck آلمان و در مقیاس آزمایشگاهی بودند.

برای تهیه نمونه شیرابه مورد نیاز جهت انجام تحقیق حاضر، نمونه برداری شیرابه از محل دفن پسماند شهر زاهدان در یک دوره زمانی سه ماهه (پاییز ۱۳۹۴) به صورت غیر احتمالی در دسترس، انجام شد. در نخستین گام، پارامترهای مورد نظر شامل: شاخص های میکروبی کلیفرم کل و کلیفرم مدفوعی و پارامترهای شیمیایی و بیوشیمیایی شامل: اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (BOD_5)، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، ازت کجالدال (TKN)، فسفر کل (TP) و pH شیرابه محل دفن پسماند، مطابق روش های استاندارد تعیین مقدار شدند. نمونه شیرابه خام پس از نمونه برداری تا زمان انجام آنالیزهای مورد نظر، در ۴ درجه سانتی گراد و در داخل یخچال نگهداری شدند (۱۶).

آزمایش های انعقاد شیمیایی در دمای آزمایشگاه و در دستگاه جارتست انجام شد. در این مطالعه، شدت و طول مدت اختلاط سریع و اختلاط آرام به ترتیب 2 ± 100 دور در دقیقه به مدت ۳ دقیقه و 2 ± 40 دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه اعمال گردید. ضمن آنکه مدت زمان ته نشینی معادل ۳۰ دقیقه ثابت نگه داشته شد. در پایان زمان ته نشینی، نمونه شیرابه از مایع رویی برای اندازه گیری پارامترهای هدف، برداشت گردید. این مرحله از

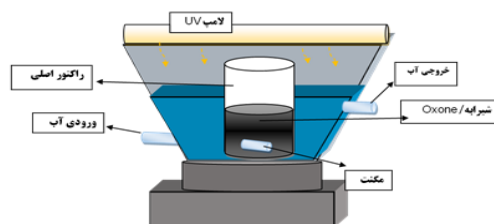
آزمایش‌ها برای تعیین pH و غلظت بهینه منعقدکننده مورد استفاده (پلی آلومینیوم کلراید) انجام شد.

شیرابه خروجی از واحد انعقاد شیمیایی وارد مرحله ازن زنی شد. در این مرحله، ازن زنی به عنوان یک فرآیند اکسیداسیون پیشرفته استفاده گردید. ازن مورد نیاز، به وسیله دستگاه مولد ازن (مدل DONALI-ODP از شرکت ازن ساز پاسارگاد) با ظرفیت اسمی ۵ گرم در ساعت (۰/۰۸ گرم در دقیقه) و با استفاده از اکسیژن خالص تولید گردید. مقدار ازن ورودی و خروجی (واکنش نداده با محلول که از بالای راکتور جمع‌آوری می‌شود) با استفاده از روش یدومتری (آزمایش شماره EY۳۵۰ کتاب استاندارد متد) تعیین شد. با توجه به مطالعات انجام‌شده قبلی، pH بهینه در فرآیند ازن زنی برابر ۹ در نظر گرفته شد. در این مرحله، زمان تماس بهینه برای انجام فرآیند ازن زنی تعیین گردید.

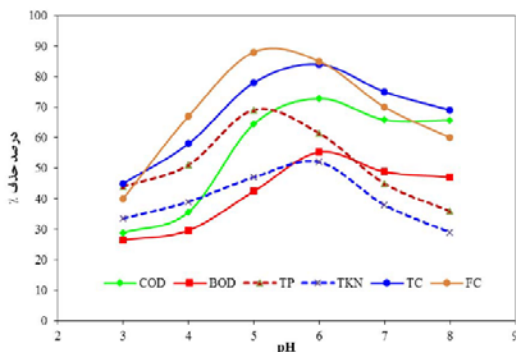
در ادامه، شیرابه ازن زنی شده وارد آخرین مرحله تصفیه (که شامل اکسیداسیون با واکنش‌گر آکسون فعال‌شده با پرتو فرابنفش بود) شد. در این مرحله، برای شروع آزمایش شیرابه ازن زنی شده وارد راکتور استوانه‌ای از جنس شیشه مقاوم به حرارت و اسید گردید. برای حفظ درجه حرارت سیستم واکنش و خنک کردن آن، از چرخش آب در راکتور استفاده شد. تنظیم دمای سیستم با استفاده از ترموستات انجام گردید. سپس غلظت مورد نظر از محلول ذخیره آکسون به راکتور اضافه شد. با توجه به افت pH نمونه پس از افزودن آکسون، برای تنظیم pH در محدوده مورد نظر از اسید سولفوریک و سود یک مولار استفاده گردید. در ادامه، با ثابت گرفتن غلظت واکنش‌گر

آکسون برابر ۱۵۰ mg/l، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، آزمایش‌ها برای تعیین pH بهینه انجام شد. یادآوری می‌شود که در طول آزمایش، پرتو فرابنفش با توان ۸ W به عنوان فعال‌کننده واکنش‌گر آکسون به راکتور تابیده می‌شد. برای اختلاط محلول مورد واکنش از یک همزن مغناطیسی استفاده گردید (۲۸۰ دور در دقیقه). همان‌طور که در تصویر شماره ۲ نمایش داده شده، راکتور شامل دو قسمت اصلی می‌باشد: قسمت اول محفظه واکنش است که حجم مفیدی برابر ۱۰۰۰ ml دارد (حجم کل ۲ L) و همه مرحله‌های آزمایش در آن انجام شده است. قسمت دوم که محفظه اصلی را در بر گرفته و آب به‌طور مداوم درون آن جریان دارد، وظیفه خنک‌سازی راکتور را بر عهده دارد. لامپ ساطع‌کننده پرتو فرابنفش مطابق تصویر در بالای راکتور قرار دارد و دیواره خارجی راکتور برای ممانعت از خروج پرتو به بیرون، توسط ورق آلومینیومی پوشانیده شده بود.

نمونه‌های لازم برای آنالیز، در فاصله‌های زمانی از پیش تعیین‌شده، به وسیله پیت از راکتور برداشت شدند. سپس نمونه‌ها از کاغذ صافی ۰/۴۵ μm عبور داده شدند و در نهایت، پس از اندازه‌گیری تجزیه و تحلیل گردیدند. پس از تعیین pH بهینه، در ادامه آزمایش‌ها غلظت بهینه آکسون، زمان تماس بهینه و دمای بهینه نیز تعیین گردید. در نهایت، با داشتن مقادیر بهینه متغیرهای مورد نظر، شدت تابش پرتو فرابنفش (۱۵ و ۳۰ W) نیز در آزمایش بررسی شد و تأثیر آن بر روی کارایی فرآیند در حذف پارامترهای مورد نظر تعیین گردید. گفتنی است که افزودن واکنش‌گر آکسون در



تصویر شماره ۲: شماتیک راکتور مورد استفاده



تصویر شماره ۳: اثر pH محلول در فرآیند انعقاد بر بازده حذف پارامترهای کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، BOD_5 ، COD، TP و TKN از شیرابه (غلظت پلی آلومینیوم کلراید برابر 50 mg/l و مدت زمان اختلاط سریع، اختلاط آرام و ته نشینی به ترتیب ۳، ۲۰ و ۳۰ دقیقه)

کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، BOD_5 ، COD، TP و TKN نشان می‌دهد. آنچه از این بررسی به دست آمد، این بود که با افزایش pH نمونه تا محدوده معادل ۶، بازده حذف برای همه پارامترها روند افزایشی داشته است؛ به طوری که مشاهده شد بازده حذف پارامترهای کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، BOD_5 ، COD، TP و TKN تا مقدار ۶ pH: به ترتیب برابر با ۸۵، ۸۴، ۵۲، ۶۱/۴۳، ۵۵/۲۱ و ۷۲ درصد بوده است که با افزایش pH، بازده حذف روند کاهشی را دنبال نمود؛ تاجایی که بازده حذف پارامترها به ترتیب به ۶۰، ۶۹، ۲۹، ۳۶ و ۴۷ درصد رسیده است.

همان طور که در تصویر شماره ۴ نشان داده شده است، با افزایش غلظت ماده منعقدکننده (از 50 mg/l تا 250 mg/l)، در pH بهینه انتخابی معادل ۶، بازده حذف در همه پارامترهای مورد بررسی، روند افزایشی داشته است. همچنین، نتایج نشان دهنده آن است که با افزایش غلظت منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید تا 250 mg/l ، بازده حذف برای پارامترهای کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، BOD_5 ، COD، TP و TKN به ترتیب معادل ۶۶، ۶۰، ۷۶، ۷۸/۵، ۵۳ و ۵۵ درصد بوده است.

یک مرحله، ممکن است به واسطه غلظت بالا در نقطه تزریق سبب خودتخریبی اکسیدکننده شود؛ بنابراین، برای اطمینان از مصرف کامل آن در فرآیند اکسیداسیون، آکسون به صورت قطره قطره به راکتور اضافه شد.

یافته‌ها

مشخصات شیرابه خام محل دفن پسماند

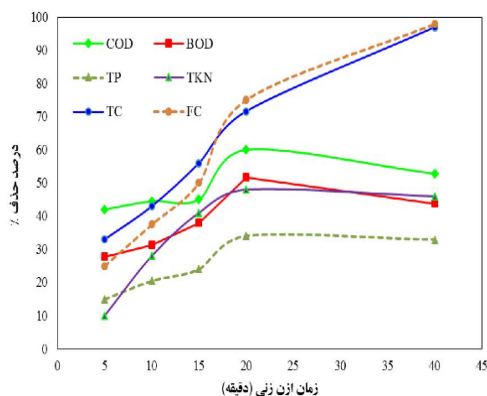
در این مطالعه، شیرابه مورد بررسی از محل دفن پسماند شهر زاهدان برداشت گردید. این شیرابه تازه بوده و همان طور که در جدول شماره ۱ ارائه شده، دارای pH در گستره خنثی و متمایل به قلیایی است؛ با توجه به اینکه، هنوز در معرض فرآیندهای طبیعی تجزیه مواد آلی قرار نگرفته است.

جدول شماره ۱: خصوصیات کیفی شیرابه خام محل دفن پسماند شهر زاهدان

پارامتر	تعداد نمونه	حداکثر	حداقل	میانگین و انحراف معیار
mg/l, COD	۵	۵۴۳۸	۱۷۵۲	3595 ± 1833
$\text{mg/l, } BOD_5$	۵	۲۳۳۱	۷۶۱/۸	$1563 \pm 784/77$
mg/l, TKN	۵	۸۴	۵۶	70 ± 14
mg/l, TP	۵	۷۱	۲۲/۵	$41/7 \pm 24/77$
pH	۵	۷/۵	۸	۷/۵
کلیفرم کل (MPN در 100 ml)	۵	$2/8 \times 10^4$		
کلیفرم مدفوعی (MPN در 100 ml)	۵	۳۴۰۰		

مرحله اول (تعیین pH و غلظت بهینه منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید)

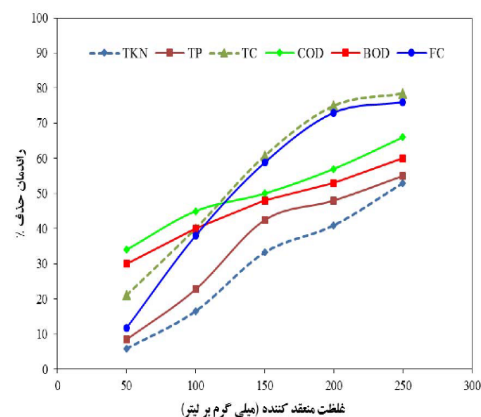
نتایج به دست آمده در مرحله انعقاد شیمیایی با منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید، برای تعیین شرایط بهینه متغیرهای pH و غلظت منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید در این بخش ارائه شده‌اند. تصویر شماره ۳، اثر pH های گوناگون در گستره ۳-۸ بر عملکرد فرآیند انعقاد شیمیایی با منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید در غلظت ثابت معادل 50 mg/l در حذف پارامترهای



تصویر شماره ۵: اثر مدت زمان ازن زنی بر بازده حذف پارامترهای کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، BOD_5 ، COD، TP و TKN از شیرابه (pH معادل ۹، غلظت ازن ۰/۰۸ گرم در دقیقه)

مدفوعی، BOD_5 ، COD، TP و TKN در pH ثابت معادل ۹ بررسی شد. همان‌طور که در تصویر شماره ۵ نمایش داده شده، با افزایش زمان ازن زنی تا ۲۰ دقیقه، بازده حذف در همه پارامترها روند افزایشی داشته است؛ به‌طوری که بازده حذف برای کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، BOD_5 ، COD، TP و TKN به ترتیب برابر ۷۵، ۷۱/۶، ۳۴، ۴۸، ۵۲ و ۶۰ درصد به دست آمد. با افزایش بیشتر زمان ازن زنی تا ۴۰ دقیقه، تنها بازده حذف کلیفرم کل و کلیفرم مدفوعی، روند افزایشی را نشان داد و به ۹۶ درصد رسید. با این وجود، بازده حذف برای پارامترهای BOD_5 ، COD، TP و TKN به ترتیب به ۴۳/۷۵، ۵۳، ۳۲/۹ و ۴۶ درصد رسید که روند نزولی را نشان می‌دهد؛ بنابراین، زمان ۲۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه واکنش در فرآیند ازن زنی انتخاب شد.

مرحله سوم (اکسیداسیون تکمیلی با واکنش گر آکسون) در ادامه، پس از خروجی برای تماس با واکنش گر آکسون، از مرحله ازن زنی وارد راکتور اصلی شد. در این مرحله، اثر پارامترهایی نظیر pH محلول، غلظت‌های گوناگون واکنش گر آکسون، زمان تماس و درجه حرارت بر حذف آلاینده‌های شاخص از شیرابه محل دفن پسماند بررسی شد. نتایج به دست آمده، در ادامه به

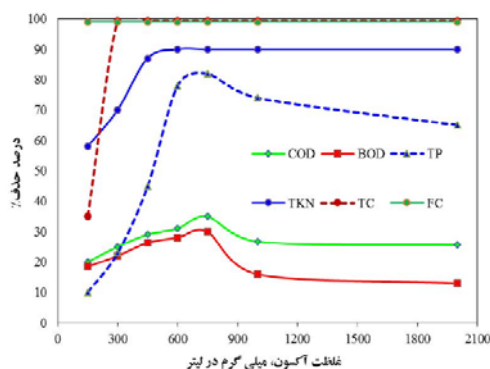


تصویر شماره ۶: اثر غلظت منعقد کننده پلی آلومینیوم کلراید بر بازده حذف پارامترهای کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، BOD_5 ، COD، TP و TKN از شیرابه (pH بهینه انتخابی برابر ۶، مدت زمان اختلاط سریع، اختلاط آرام و ته نشینی به ترتیب ۲۰، ۳ و ۳۰ دقیقه)

در غلظت ۲۵۰ mg منعقد کننده افزایش، درصد حذف نسبت به غلظت ۲۰۰ mg در پارامترهای COD، BOD_5 ، TKN، TP، کلیفرم مدفوعی و کلیفرم کل به ترتیب برابر با ۹، ۷، ۱۲، ۷ و ۴ درصد بوده است. با توجه به غلظت بالای آلاینده‌های موجود در شیرابه و ضرورت انجام تصفیه مقدماتی برای کاهش غلظت آلاینده‌ها به منظور رفع مزاحمت در مرحله‌های بعدی تصفیه شیرابه، غلظت ۲۵۰ mg/l از منعقد کننده پلی آلومینیوم کلراید برای استفاده در مرحله انعقاد شیمیایی انتخاب شد.

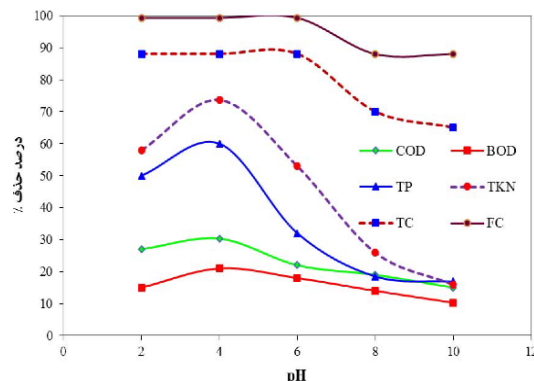
مرحله دوم (تعیین زمان تماس بهینه برای انجام فرآیند ازن زنی)

پس از خروجی از مرحله اول تصفیه در قالب فرآیند انعقاد شیمیایی با پلی آلومینیوم کلراید، پس از تنظیم pH مقدار ۹ (به عنوان pH متعارف در چنین فرآیندهایی) برای تعیین زمان تماس بهینه وارد راکتور ازن زنی گردید. بدین منظور، اثر متغیر زمان بر کارایی فرآیند ازن زنی در حذف پارامترهای شاخص آلودگی شامل کلیفرم کل، کلیفرم



تصویر شماره ۷: اثر غلظت‌های گوناگون واکنش‌گر آکسون بر بازده حذف شاخص کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، COD ، BOD_5 ، TP و TKN از شیرابه (pH محلول معادل ۵، زمان تماس ۶۰ دقیقه)

بیشتر شده؛ اما با افزایش بیشتر غلظت آکسون به 1000 mg/l و 2000 mg/l ، کارایی فرآیند در حذف شاخص‌های آلودگی کاهش پیدا کرده است. از آنجاکه افزایش غلظت آکسون موجب کاهش عملکرد فرآیند در حذف برخی از پارامترهای شاخص گردید و نیز با توجه به اینکه میزان کاهش بازده محسوس بوده است، از این‌رو غلظت بهینه آکسون در فرآیند فوق معادل 750 mg/l در نظر گرفته شد. در تصویر شماره ۸، اثر زمان تماس بر بازده حذف پارامترهای شاخص آلودگی شامل: کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، COD ، BOD_5 ، TP و TKN از شیرابه، در شرایطی که pH محلول مورد واکنش برابر ۵ (pH بهینه) و غلظت واکنش‌گر آکسون معادل 750 mg/l می‌باشد، نمایش داده شده است. با توجه به نمودار، در ۶۰ دقیقه اول واکنش، فرآیند اکسیداسیون توسط واکنش‌گر آکسون، می‌تواند شاخص‌های میکروبی کلیفرم کل و مدفوعی را تا ۹۹ درصد حذف کند. مطابق این نمودار، درصد حذف با افزایش زمان واکنش افزایش یافته است. با این وجود، با توجه به اینکه تفاوت بازده حذف در زمان ۱۸۰ دقیقه و ۲۴۰ دقیقه خیلی محسوس نیست، برای کاهش هزینه‌ها و در نظر گرفتن صرفه اقتصادی، فرآیند زمان ۱۸۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه واکنش با آکسون



تصویر شماره ۸: اثر pH محلول در فرآیند اکسیداسیون با واکنش‌گر آکسون بر بازده حذف شاخص کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، COD ، BOD_5 ، TP و TKN از شیرابه (غلظت آکسون معادل 150 mg/l ، زمان تماس ۶۰ دقیقه)

تفکیک ارائه شده است.

تصویر شماره ۹، اثر pHهای گوناگون محلول را در واکنش اکسیداسیون با آکسون در حذف پارامترهای شاخص کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، COD ، BOD_5 ، TP و TKN از شیرابه نشان می‌دهد. مطابق این تصویر، حداکثر بازده حذف در شرایط pH اسیدی در گستره ۴-۶ به دست آمد؛ بنابراین، برای ادامه آزمایش‌ها، pH معادل ۵ به‌عنوان pH بهینه انتخاب شد. همچنین، این نمودار بیانگر آن است که با افزایش pH از ۶ تا ۱۰، بازده فرآیند در حذف همه پارامترها کاهش محسوس داشته، هرچند که این کاهش در مورد شاخص‌های میکروبی، اندکی کمتر بوده است.

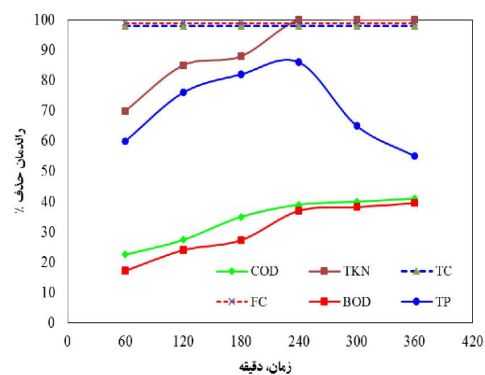
در تصویر شماره ۷، اثر غلظت‌های گوناگون واکنش‌گر آکسون بر بازده حذف پارامترهای شاخص آلودگی، شامل: کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، BOD_5 ، COD ، TP و TKN از شیرابه در شرایطی که pH محلول مورد واکنش برابر ۵ (pH بهینه) و زمان تماس ۶۰ دقیقه می‌باشد، نمایش داده شده است. بر این اساس، با افزایش غلظت آکسون از 150 mg/l تا 750 mg/l ، بازده حذف

BOD_5 ، COD، TKN و TP روند کاهشی داشته است؛ به طوری که بازده به ترتیب از ۲۷/۴، ۳۵، ۱۰۰ و ۸۲ درصد در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به ۱۶، ۲۳، ۳۳ و ۴۶/۹ درصد در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد کاهش یافته است.

در تصویر شماره ۱۰، اثر توان تابشی لامپ فرابنفش بر بازده حذف شاخص کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، BOD_5 ، COD، TP و TKN از شیرابه زباله نشان داده شده است. مطابق تصویر شماره ۱۰-الف، حداکثر بازده حذف پارامترهای BOD_5 ، COD، TKN، TP، کلیفرم های کل و مدفوعی در فرآیند اکسیداسیون با واکنش گر آکسون فعال شده توسط تابش فرابنفش از لامپی با توان ۸ W با شرایط بهینه شامل: pH برابر با ۵، زمان فرآیند اکسیداسیون برابر با ۱۸۰ دقیقه، غلظت بهینه آکسون برابر با ۷۵۰ mg و دمای بهینه ۲۵ درجه سانتی گراد می باشد. مطابق تصویر، حداکثر بازده به TKN و معادل ۱۰۰ درصد و حداقل بازده به BOD_5 و معادل ۲۷/۴ درصد مربوط است.

در تصویر شماره ۱۰-ب، حداکثر بازده حذف پارامترهای BOD_5 ، COD، TKN، TP، کلیفرم های کل و مدفوعی در فرآیند اکسیداسیون، با واکنش گر آکسون فعال شده توسط تابش فرابنفش از لامپی با توان ۱۵ W نمایش داده شده است. مطابق تصویر، حداکثر بازده حذف کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی و TKN و معادل ۱۰۰ درصد و حداقل بازده حذف BOD_5 و معادل ۳۸ درصد می باشد. همچنین، در تصویر شماره ۱۰-ج، حداکثر بازده حذف پارامترهای BOD_5 ، COD، TKN، TP، کلیفرم های کل و مدفوعی در فرآیند اکسیداسیون، با واکنش گر آکسون فعال شده توسط تابش فرابنفش از لامپی با توان ۱۵ W نمایش داده شده است. مطابق تصویر، حداکثر بازده حذف پارامترهای کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، TP و TKN برابر ۱۰۰ درصد و حداقل بازده حذف BOD_5 برابر ۴۲ درصد است.

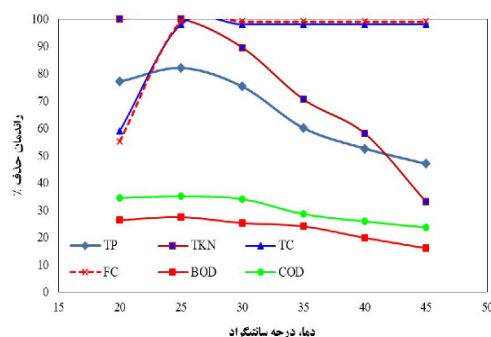
اثر ترکیبی فرآیندهای انعقاد شیمیایی، ازن زنی و اکسیداسیون با واکنش گر آکسون بر نسبت BOD_5 /COD



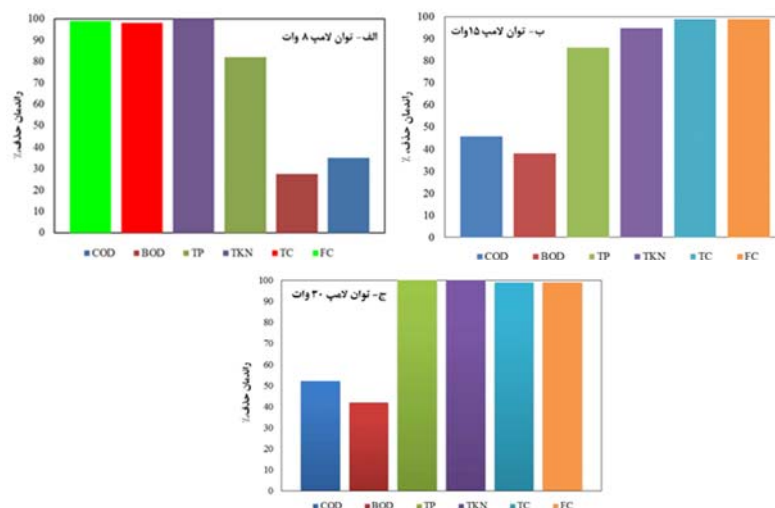
تصویر شماره ۸: اثر زمان واکنش بر کارایی فرآیند اکسیداسیون آکسون در حذف شاخص کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، BOD_5 ، COD، TP و TKN از شیرابه (pH محلول معادل ۵، غلظت واکنش گر آکسون معادل ۷۵۰ mg/l)

انتخاب شد.

در تصویر شماره ۹، نتایج به دست آمده از بررسی تأثیر تغییرات درجه حرارت محیط، واکنش بر بازده حذف شاخص کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، BOD_5 ، COD، TP و TKN از شیرابه نشان داده شده است. مطابق این نمودار، با افزایش دما، بازده حذف شاخص کلیفرم کل و کلیفرم مدفوعی تا ۹۹ درصد بیشتر می شود. همچنین، با افزایش دما، کارایی فرآیند در حذف پارامترهای

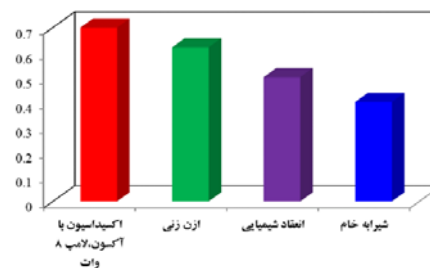


تصویر شماره ۹: اثر درجه حرارت محیط واکنش بر کارایی فرآیند اکسیداسیون آکسون در حذف کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، BOD_5 ، COD، TP و TKN از شیرابه (pH محلول معادل ۵، غلظت واکنش گر آکسون ۷۵۰ mg/l، زمان واکنش ۱۸۰ دقیقه، توان لامپ ۱۵ W)



تصویر شماره ۱۰: اثر توان لامپ فرابنفش بر کارایی فرآیند اکسیداسیون آکسون در حذف کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، COD ، BOD_5 ، TP و TKN از شیرابه (pH محلول معادل ۵، غلظت واکنش گر آکسون 750 mg/l ، زمان واکنش ۱۸۰ دقیقه)

محدوده‌ای است که در آن، عمل انعقاد و لخته‌سازی در کوتاه‌ترین زمان انجام شود (۳۴). محققان تنها روش مطمئن برای تعیین محدوده pH مناسب در فرآیند انعقاد و لخته‌شدگی را، روش آزمون و خطا و استفاده از نتایج آزمایشگاهی معرفی کرده‌اند (۳۵). در این مطالعه، همان‌طور که در تصویر شماره ۳ نشان داده شده است، pH بهینه برای حذف پارامترهای گوناگون میکروبی و شیمیایی (کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، COD ، BOD_5 ، TP و TKN) از شیرابه محل دفن پسماند با استفاده از منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید معادل ۵ تعیین گردید. به‌طور معمول، فلوک‌های تشکیل‌شده در نتیجه‌ی افزودن منعقدکننده آلوم و پلی آلومینیوم کلراید در pH معادل ۶-۷، حداقل حلالیت را داشته و قابلیت رسوب خوبی دارند (۳۶). در مطالعه کیانی و همکاران بر روی حذف فلزات سنگین شیرابه کارخانه کمپوست اصفهان با استفاده از مواد منعقدکننده گوناگون، pH بهینه برای ته‌نشینی شیمیایی این فلزات توسط آلوم، پلی آلومینیوم کلراید، کلروفریک، سولفات فرو و پلی فریک سولفات، به‌ترتیب برابر $6/5$ ، 7 ، 10 ، 10 و ۱۱ مشاهده شد (۳۶).



تصویر شماره ۱۱: تأثیر فرآیندهای گوناگون تصفیه شیرابه بر نسبت BOD_5/COD

در تصویر شماره ۱۱ نمایش داده شده است که بیانگر افزایش این نسبت از حدود $0/4$ به $0/7$ در انتهای اعمال فرآیندهای انعقاد شیمیایی، ازن زنی و اکسیداسیون با واکنش گر آکسون است.

بحث

مقدار pH محلول، یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار در فرآیند انعقاد و حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی است (۳۲، ۳۳). فقط با استفاده از یک ماده منعقدکننده در pH مطلوب، حذف حداکثر آلاینده اتفاق می‌افتد. از سوی دیگر، محدوده pH مطلوب مواد شیمیایی منعقدکننده

دوز منعقدکننده مصرفی، یکی دیگر از پارامترهای تأثیرگذار بر عملکرد مطلوب فرآیند انعقاد و لخته‌سازی است. مقدار ماده منعقدکننده، یکی از مهم‌ترین پارامترها در افزایش کارایی فرآیند انعقاد و لخته‌سازی به‌شمار می‌رود. اساساً، غلظت ناکافی یا بیش از حد، سبب تشکیل لخته ضعیف می‌شود؛ بنابراین، تعیین غلظت بهینه برای به حداقل رساندن مقدار تشکیل لجن، کاهش هزینه و همچنین برای دستیابی به عملکرد مطلوب در تصفیه، حائز اهمیت است (۳۷). همان‌طور که در تصویر شماره ۴ نمایش داده شده است، با افزایش دوز منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید، بازده حذف برای همه پارامترهای مورد بررسی افزایش یافته و در دوز 250 mg/l به حداکثر رسیده است. نتایج مطالعه غفاری و همکاران درباره بهینه‌سازی فرآیندهای انعقاد و لخته‌سازی در تصفیه شیرابه محل دفن پسماند با استفاده از منعقدکننده‌های آلوم و پلی آلومینیوم کلراید نیز، نشان داد که بازده حذف COD با افزایش دوز منعقدکننده افزایش می‌یابد (۳۸). همچنین، نتایج مطالعه بذرافشان و همکاران درباره کاربرد فرآیند انعقاد شیمیایی با استفاده از منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید در تصفیه فاضلاب حاصل از شست و شوی اتومبیل‌ها (کارواش)، بیانگر همین نتیجه‌گیری است (۳۹). به‌طور معمول در غلظت‌های پایین پلی آلومینیوم کلراید، خنثی‌سازی تنها مکانیسم برای بی‌ثبات کردن ذرات کلوئیدی است. با کاهش نیروهای الکترواستاتیکی، توده‌های بیشتری تشکیل می‌شوند که سبب کاهش کدورت می‌گردند. این کدورت، می‌تواند به‌دلیل واکنش بین ذرات معلق و کلوئیدی موجود در پساب با ماده منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید باشد؛ بنابراین، غلظت مواد منعقدکننده برای بی‌ثبات کردن مواد آلی کافی است؛ اما برای حذف مواد پراکنده در کدورت‌های بالا و نمونه‌هایی نظیر شیرابه محل دفن پسماند که غنی از ترکیبات آلی و دیگر آلاینده‌ها است،

کافی نیست (۴۰، ۴۱).

فرآیندهای ازن زنی به‌دلیل توان اکسیدکنندگی بالای ازن، از جمله روش‌های بسیار کارآمد برای تصفیه شیرابه‌های محل دفن پسماند به‌شمار می‌روند (۴۲). ازن به‌عنوان یکی از قوی‌ترین اکسیدکننده‌ها با پتانسیل اکسیدکنندگی معادل $2/08 \text{ W}$ ، باعث شکست ساختار موکولی ترکیبات آلی مقاوم موجود در شیرابه محل دفن و تبدیل آن‌ها به چند ترکیب ساده‌تر با قابلیت تجزیه زیستی می‌شود (۴۳).

ازن، توانایی اکسیداسیون مؤثر مواد آلی در شرایط pH قلیایی ضعیف (pH معمول عمده شیرابه‌های محل دفن) را دارد. بهره‌برداری فرآیند ازن زنی در شرایط pH قلیایی جهت تولید رادیکال‌های هیدروکسیل که سبب تسریع حذف مواد آلی مقاوم می‌شوند، مطلوب است. به‌عنوان مثال Cortez و همکاران تا ۳۶ درصد حذف COD را در pH برابر ۹ در مقایسه با ۲۳ درصد در pH معادل $3/5$ گزارش نموده‌اند (۴۴). همچنین، Li و همکاران $87-100$ درصد حذف رنگ از شیرابه محل دفن پسماند را در pH قلیایی ضعیف مشاهده کردند (۲۳). ازاین‌رو، در مطالعه حاضر مقدار pH معادل ۹ جهت بررسی سایر پارامترها ثابت نگه داشته شد.

در کنار pH محیط واکنش، مدت‌زمان ازن زنی نیز، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. همان‌طور که در تصویر شماره ۵ نشان داده شد، بازده فرآیند ازن زنی با افزایش زمان ازن زنی تا ۲۰ دقیقه، روندی صعودی داشته است؛ بنابراین، در مطالعه حاضر زمان ۲۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه واکنش در فرآیند ازن زنی انتخاب شد. نتایج مشابه، توسط Chys و همکاران درباره کاربرد فرآیند ازن زنی در تصفیه شیرابه گزارش شده است (۴۵). در زمینه حذف COD توسط ازن، هرچه ازن زنی ادامه پیدا کرده است، ترکیبات آلی که به‌راحتی توسط ازن اکسید می‌شوند،

نایاب‌تر شده و در نتیجه، منحنی تغییرات COD افت پیدا کرده است. در مرحله‌های ابتدایی فرآیند، به دلیل اینکه غلظت بیشتری از آلاینده در دسترس ازن قرار گرفته، بازده حذف بالاتر است؛ ولی با گذشت زمان واکنش و کاهش غلظت آلاینده‌های در دسترس ازن، سرعت واکنش کاهش یافته است. از این رو، مقدار قابل توجهی از ازن به صورت گاز خارج می‌شود؛ به عبارت دیگر، در طی دوره زمانی واکنش اکسیداسیون ازن، ترکیباتی که سریع تجزیه می‌شوند، از بین می‌روند. با طولانی شدن زمان واکنش، سرعت کند می‌شود که دلیل واکنش پذیری کمتر، محصولات میانی است. این ترکیبات شامل: آلدئیدها، کتون‌ها و اسیدهای آلی هستند. همچنین، ممکن است به دلیل وجود ترکیبات آلی مقاوم به تجزیه، سرعت واکنش‌ها کاهش یابد (۴۶).

مقدار اولیه pH محلول، از جمله پارامترهای بسیار مهم در فرآیند اکسیداسیون با واکنش گر آکسون است؛ بنابراین، در مطالعه حاضر اثر این پارامتر بر بازده حذف آلاینده‌ها از شیرابه محل دفن پسماند بررسی شد. همان‌طور که در تصویر شماره ۶ نمایش داده شده است، بازده حذف پارامترهای شاخص کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، BOD_5 ، COD، TP و TKN از شیرابه با افزایش غلظت، آکسون از ۱۵۰ mg/l تا ۷۵۰ mg/l افزایش یافت؛ اما پس از آن با افزایش بیشتر غلظت، واکنش گر آکسون بازده حذف سیر نزولی را طی نمود؛ بنابراین، برای ادامه آزمایش‌ها، غلظت ۷۵۰ mg/l به عنوان غلظت بهینه واکنش گر آکسون انتخاب شد. در مطالعه Sun و همکاران در حذف آفلوکساسین نشان داده شد که با افزایش غلظت آکسون، بازده حذف بیشتر نشده است (۴۹). همچنین، در مطالعه دیگری که آن‌ها بر روی شیرابه انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که افزایش غلظت آکسون تأثیری در افزایش بازده حذف نداشته است (۲۹). در غلظت بالای تزریق آکسون، ممکن است پدیده خودتخریبی اتفاق بیفتد. به طور معمول، چنین استنباط می‌شود که وقتی غلظت آکسون در نقطه بحرانی باشد، واکنش گر آکسون، رادیکال سولفات بیشتری تولید می‌کند؛ بنابراین، با ادامه افزایش غلظت آکسون به بالاتر از نقطه بحرانی، غلظت بالای آکسون به عنوان

اکسیدکنندگی آن را محدود نماید (۴۶). همچنین، در شرایط قلیایی شدید، امکان تخریب رادیکال‌های $SO_4^{\cdot-}$ توسط رادیکال‌های $OH^{\cdot}$ وجود دارد؛ ضمن آنکه تبدیل $SO_4^{\cdot-}$ به $OH^{\cdot}$ سبب شده است تا قدرت اکسیدکنندگی آن کاهش یابد که دلیل آن، نیمه عمر کوتاه و غیرانتخابی بودن رادیکال $OH^{\cdot}$ می‌باشد. ممکن است دلیل عملکرد تخریب آلاینده‌ها وقتی pH اولیه محلول افزایش می‌یابد، خودتخریبی آکسون باشد که این موضوع سبب شده است تا در مسیرهایی غیر از تشکیل رادیکال، سولفات و هیدروکسیل وارد شود. همین امر، ظرفیت اکسیدکنندگی آکسون در ردیابی آلاینده‌ها را کاهش می‌دهد (۲۷).

از دیگر فاکتورهای حائز اهمیت در فرآیند اکسیداسیون با واکنش گر آکسون، غلظت این ترکیب در محیط واکنش است. مطابق آنچه در تصویر شماره ۷ نشان داده شده است، بازده حذف پارامترهای شاخص آلودگی شامل: کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، BOD_5 ، COD، TP و TKN از شیرابه با افزایش غلظت، آکسون از ۱۵۰ mg/l تا ۷۵۰ mg/l افزایش یافت؛ اما پس از آن با افزایش بیشتر غلظت، واکنش گر آکسون بازده حذف سیر نزولی را طی نمود؛ بنابراین، برای ادامه آزمایش‌ها، غلظت ۷۵۰ mg/l به عنوان غلظت بهینه واکنش گر آکسون انتخاب شد. در مطالعه Sun و همکاران در حذف آفلوکساسین نشان داده شد که با افزایش غلظت آکسون، بازده حذف بیشتر نشده است (۴۹). همچنین، در مطالعه دیگری که آن‌ها بر روی شیرابه انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که افزایش غلظت آکسون تأثیری در افزایش بازده حذف نداشته است (۲۹). در غلظت بالای تزریق آکسون، ممکن است پدیده خودتخریبی اتفاق بیفتد. به طور معمول، چنین استنباط می‌شود که وقتی غلظت آکسون در نقطه بحرانی باشد، واکنش گر آکسون، رادیکال سولفات بیشتری تولید می‌کند؛ بنابراین، با ادامه افزایش غلظت آکسون به بالاتر از نقطه بحرانی، غلظت بالای آکسون به عنوان

رباینده عمل می کند و SO_5^- به جای SO_4^{2-} مسلط می شود که این امر کاهش بازده تخریب آلاینده ها را در پی دارد (۴۹). با این وجود، ممکن است ترکیباتی مثل بیکربنات (HCO_3^-) و H_2PO_4^- در شیرابه ترکیبات پیچیده ای تولید کند که احتمال دارد برای رادیکال سولفات به عنوان یک رباینده عمل کند و جایگاه های فعال در واکنش اکسیداسیون را کاهش دهد. از طرفی در عمل تولید زیاد، رادیکال OH می تواند موجب کم شدن سرعت واکنش شود؛ زیرا رادیکال ها دوباره با یکدیگر ترکیب می شوند که این کار برای فرآیند اکسیداسیون مناسب نیست (۴۹، ۲۹). عسگری و همکاران در مطالعه ای در حذف پنتاکلروفنل از فاضلاب سنتتیک، نشان دادند که با افزایش غلظت ماده اکسیدکننده ها، اکسیدکننده می تواند به عنوان رباینده برای رادیکال سولفات عمل کند و رادیکال سولفات را به آنیون سولفات تبدیل نموده، کارایی حذف را کاهش دهد (۵۰).

مطابق تصویر شماره ۸، درصد حذف با افزایش زمان واکنش افزایش می یابد؛ اما پس از گذشت ۱۸۰ دقیقه از آغاز واکنش، روند افزایش بازده حذف تقریباً متوقف شد؛ بنابراین، زمان ۱۸۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه واکنش با آکسون انتخاب گردید. در مطالعه Sun و همکاران در حذف آفلوکسازین نیز، نشان داده شد که با افزایش بیشتر زمان واکنش آکسون با آفلوکسازین، سیر صعودی بازده حذف متوقف گردیده و افزایشی در بازده حذف مشاهده نشده است (۴۹).

در زمینه حذف BOD_5 ، COD و TKN به وسیله آکسون، هرچه زمان واکنش با آکسون افزایش پیدا می کند، ترکیبات آلی که به راحتی توسط آن اکسید می شوند، نایاب تر می گردند. در نتیجه، منحنی تغییرات BOD_5 ، COD و TKN ثابت باقی می ماند. در طی دوره زمانی واکنش اکسیداسیون، ترکیباتی که سریع تجزیه می گردند، از بین می روند و با طولانی شدن زمان واکنش

سرعت، کند یا ثابت می شوند. ممکن است دلیل واکنش پذیری کمتر، وجود محصولات میانی این ترکیبات شامل: آلدئیدها، کتون ها و اسیدهای آلی باشد. همچنین، به دلیل وجود ترکیبات آلی مقاوم به تجزیه، ممکن است سرعت واکنش ها ثابت باقی بماند (۴۶).

مطابق آنچه در تصویر شماره ۹ نشان داده شده، کارایی فرآیند در حذف پارامترهای BOD_5 ، COD، TKN و TP با افزایش دما روند کاهشی داشته است؛ به طوری که بازده به ترتیب از ۲۷/۴، ۳۵، ۱۰۰ و ۸۲ درصد در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، به ۱۶، ۲۳، ۳۳ و ۴۶/۹ درصد در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد کاهش یافته است. با توجه به اینکه با افزایش دمای واکنش، کارایی فرآیند در حذف پارامترها روند کاهشی را نشان می دهد و بهترین بازده در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به دست آمده، می توان نتیجه گرفت که واکنش آکسون با شیرابه، یک واکنش گرمازا است و افزایش دما نه تنها تأثیری برافزایش بازده فرآیند ندارد؛ بلکه موجب کاهش بازده حذف نیز می شود. نتایج مطالعه Sun و همکاران در تصفیه شیرابه مواد زائد جامد، نشان داد که با افزایش دما از ۲۰ به ۳۰ درجه سانتی گراد، بازده حذف ابتدا حدود ۱/۶ درصد افزایش پیدا کرده؛ اما با افزایش دما از ۳۰ به ۴۰ درجه سانتی گراد، بازده حذف ۲/۱۵ درصد کاهش یافته است (۲۹).

همان طور که در تصویر شماره ۱۰ نشان داده شده، بازده حذف با افزایش توان تابشی افزایش یافته است. Hung و همکاران در مطالعه خود با عنوان تصفیه شیرابه محل دفن پسماند شهری در فتوراکتور $\text{UV-H}_2\text{O}_2$ با چند لامپ فرابنفش، به این نتیجه رسیدند که با افزایش توان لامپ، ثابت سرعت واکنش بالا می رود و این امر موجب تولید بیشتر رادیکال های OH° می شود (۵۱). همچنین، نتایج آن ها نشان می دهد که افزایش بازده حذف COD، با افزایش توان لامپ فرابنفش ارتباط مستقیم دارد؛ به این دلیل که با افزایش توان لامپ،

انرژی لامپ فرابنفش برای فعال سازی آکسون و به دنبال آن، تولید رادیکال های اکسید کننده قوی هیدروکسیل (OH°) و سولفات (SO_4°) نیز افزایش می یابد. در نهایت، با افزایش تولید رادیکال های اکسید کننده، کارایی فرآیند در حذف همه پارامترها افزایش می یابد (۵۱). از طرفی، چنانچه آلاینده های موجود در شیرابه، توانایی جذب طول موج مورد استفاده را داشته باشند، تابش اشعه فرابنفش به عنوان یک عامل اکسید کننده، می تواند به طور مستقیم ترکیبات آلی موجود در شیرابه را فتولیز کند. همچنین، اشعه فرابنفش می تواند به دلیل خاصیت ضد عفونی کنندگی خود، موجب نابودی و حذف میکروارگانیسم های بیماری زای موجود در شیرابه، به ویژه کل کلیفرم و کلیفرم مدفوعی شود. به همین دلیل می توان با افزایش توان لامپ فرابنفش، به بهبود کارایی فرآیند کمک کرد (۵۲).

نسبت BOD_5/COD نشان دهنده قابلیت تجزیه زیستی ترکیبات آلی موجود در شیرابه است. هر چه این نسبت بزرگ تر باشد، ترکیبات مورد نظر قابلیت تجزیه زیستی بالاتری دارند (۵۳). این نسبت در نمونه شیرابه خام مورد استفاده در مطالعه حاضر، برابر $0/42$ بوده است. در پایان نخستین مرحله این مطالعه، یعنی فرآیند انعقاد شیمیایی، این نسبت به $0/5$ رسید. نسبت BOD_5/COD در انتهای فرآیند ازن زنی، تا $0/62$ افزایش یافت. در نهایت، با انجام فرآیند اکسیداسیون با واکنش گر آکسون، این نسبت دوباره افزایش پیدا کرد و برای فرآیند اکسیداسیون با آکسون، زمانی که از لامپ 8 W استفاده شد، به $0/7$ رسید. این نسبت برای لامپ 15 W به $0/73$ و برای لامپ 30 W به $0/77$ رسید. با توجه به افزایش نسبت BOD_5/COD در این مطالعه، فرآیند انعقاد شیمیایی، ازن زنی و اکسیداسیون با آکسون، در بهبود قابلیت تجزیه زیستی ترکیبات آلی موجود در شیرابه تأثیر مثبتی داشته اند که با تجزیه ترکیبات آلی مقاوم به تجزیه زیستی، می توانند شیرابه را برای انجام

تصفیه زیستی آماده کنند.

بالا بودن BOD_5 و COD در شیرابه محل دفن پسماند، مشکلات زیادی را برای راهبری فرآیندهای تصفیه زیستی به صورت هوازی به وجود خواهد آورد. از این رو، کاربرد فرآیندهایی همچون انعقاد شیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته، برای کاهش میزان بار آلی موجود در شیرابه و بهبود قابلیت تصفیه زیستی آن، همواره مدنظر متخصصان بوده است. در مطالعه حاضر، بازده کلی فرآیندهای ترکیبی انعقاد شیمیایی، ازن زنی و اکسیداسیون با آکسون برای تصفیه شیرابه محل دفن پسماند در حذف پارامترهای کلیفرم کل، کلیفرم مدفوعی، BOD_5 ، COD ، TP و TKN با استفاده از لامپ فرابنفش با توان 8 W ، به ترتیب برابر 99 ، 99 ، 97 ، 100 ، $91/1$ ، $85/2$ درصد، با توان 15 W به ترتیب برابر 99 ، 99 ، 100 ، 100 ، $92/8$ و 87 درصد و برای لامپ 30 W به ترتیب برابر 99 ، 99 ، 100 ، 100 ، $93/20$ و $88/5$ درصد بود. همچنین، نتایج مطالعه حاضر نشان داد با وجود اینکه بازده کلی حذف پارامترها در این مطالعه، استانداردهای مورد نظر را برای تخلیه شیرابه به محیط های پذیرنده تأمین نکرد، با افزایش نسبت BOD_5/COD از $0/4$ در شیرابه خام به $0/7$ در انتهای فرآیند، به میزان فراوانی سبب بهبود قابلیت تجزیه زیستی شیرابه شد. از طرفی، با افزایش توان لامپ پرتو فرابنفش، بازده کلی فرآیند افزایش پیدا کرد.

سپاسگزاری

این مقاله، حاصل نتایج پایان نامه دانشجویی زهرا مقصودی برای اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی بهداشت محیط است (شماره طرح ۷۱۹۰). بدین وسیله، نویسندگان مقاله از دانشگاه علوم پزشکی زاهدان برای حمایت مالی این پژوهش تشکر و قدردانی می نمایند.

References

1. Bazrafshan E, Kord Mostafapoor F. Survey of medical waste characterization and management in Iran: a case study of Sistan and Baluchestan Province. *Waste Manag Res.* 2011; 29(4): 442-450 (Persian).
2. Zazouli MA, Yousefi Z, Eslami A, Bagheri Ardebilian M. Municipal solid waste landfill leachate treatment by Fenton, photo-Fenton and Fenton-like processes: Effect of some variables. *Iranian J Environ Health Sci Eng.* 2012; 9(1):3 (Persian).
3. Tchobanoglous G, Kreith F. *Handbook of Solid Waste Management*, 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 2002.
4. Kurniawan TA, Lo WH, Chan GYS. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *J Hazard Mater.* 2006; 129(1-3): 80-100.
5. Wu JJ, Wu CC, Ma HW, Chang CC. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. *Chemosphere.* 2004; 54(7): 997-1003.
6. Renou S, Givaudan JG, Poulain S, Dirassouyan F, Moulin P. Landfill leachate treatment: review and opportunity. *J Hazard Mater.* 2008; 150(3): 468-493.
7. Kulikowska D, Klimiuk E. The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresour Technol.* 2008; 99(13): 5981-5985.
8. Oman CB, Junestedt C. Chemical characterization of landfill leachates-400 parameters and compounds. *Waste Manag.* 2008; 28(10): 1876-1891.
9. Pieczykolan B, Płonka I, Barbusiński K, Amalio-Kosel M. Comparison of landfill leachate treatment efficiency using the advanced oxidation processes. *Arch Environ Prot.* 2013; 39(2): 107-115.
10. Foo KY, Hameed BH. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. *J Hazard Mater.* 2009; 171(1-3): 54-60.
11. Yousefi Z, Zazouli M, Mohammad R, Ghorbanian Aleh Abad M. The Effect of anaerobic baffled reactor modified by anaerobic filter (ABR-AF) on solid waste leachate treatment. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2011; 21(89):27-36 (Persian).
12. Alvarez-Vazquez H, Jefferson B, Judd SJ. Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review. *J Chem Technol Biotechnol.* 2004; 79(10):1043-1049.
13. Roodbari A, Nodehi Nodehi R, Mahvi AH, Nasseri S, Dehghani MH, Alimohammadi M. Use of a sonocatalytic process to improve the biodegradability of landfill leachate. *Braz J Chem Eng.* 2012; 29(2):221-230.
14. Jamali HA, Ghahramani E, Abouee E, Sadeghi Sh. Evaluation of Poly Aluminium Chloride efficiency in removal COD, TSS, color and turbidity of wastes landfill leachate in Qazvin city in 2011. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences.* 2014; 6(3):589.
15. Rivas FJ, Beltran F, Carvalho F, Acedo B, Gimeno O. Stabilized leachate: sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process. *J Hazard Mater.* 2004; 116(1-2): 95-102.
16. Zazouli MA, Yousefi Z. Removal of heavy metals from solid wastes leachates coagulation-

- flocculation process. *Journal of Applied Sciences* 2008; 8(11):2142-2147.
17. Moradi M , Ghanbari F. Application of response surface method for coagulation process in leachate treatment as pretreatment for Fenton process: Biodegradability improvement. *Journal of Water Process Engineering*. 2014; 4:467-73.
 18. Bazrafshan E, Mostafapour FK, Ahmadabadi M, Mahvi AH. Turbidity removal from aqueous environments by *Pistacia atlantica* (Baneh) seed extract as a natural organic coagulant aid. *Desalination and Water Treathment*. 2015; 56(4):977-983.
 19. Bazrafshan E, Alipour MR, Mahvi AH. Textile wastewater treatment by application of combined chemical coagulation, electrocoagulation, and adsorption processes. *Desalination and Water Treathment*. 2016; 57(20):9203-9215.
 20. Bazrafshan E, Noorzaei S, Kord Mostafapour F. Photocatalytic degradation of aniline in aqueous solutions using magnesium oxide nanoparticles. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2016; 26 (139):126-136 (Persian).
 21. Mano T, Nishimoto S, Kameshima Y, Miyake M. Water treatment efficacy of various metal oxide semiconductors for photocatalytic ozonation under UV and visible light irradiation. *Chem Eng J*. 2015; 264:221-229.
 22. Ikehata K, El-Din MG. Degradation of recalcitrant surfactants in wastewater by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone: Science and Engineering*, 2004; 26(4):327-343.
 23. Li W, Zhou Q, Hua T. Removal of organic matter from landfill leachate by advanced oxidation processes: a review. *Int J Chem Eng*. 2010 (2010): 1-10.
 24. Malakootian M, Jafarzadeh Haghighifard N, Ahmadian M, Loloie M. Influence of Fenton Process on Treatability of Kerman City Solid Waste Leachate. *Iran J Health Environ*. 2010; 3(12):123-134 (Persian).
 25. Karimi B, Ehrampoush M ,Mokhtari M, Ebrahimi A. Leachate treatment using wet air oxidation processes. *Iran J Health Environ*. 2011; 4(1):24-34 (Persian).
 26. Al-Kdasi A, Idris A, Saed K, Guan CT. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes-a review. *Global Nest. The Int J*. 2004; 6(3): 222-230.
 27. Wang YR, Chu W. Degradation of a xanthene dye by Fe (II)-mediated activation of Oxone process. *J Hazard Mater*. 2011; 186(2-3):1455-1461.
 28. Pi Y, Feng J, Sun J, Sun J. Facile, effective, and environment-friendly degradation of sulfamonomethoxine in aqueous solution with the aid of a UV/Oxone oxidative process. *Environ Sci Pollut Res*. 2013; 20(12):8621-8628.
 29. Sun J, Li X, Feng J, Tian X. Oxone/ Co^{2+} oxidation as an advanced oxidation process: Comparison with traditional Fenton oxidation for treatment of landfill leachate. *Water Res*. 2009; 43(issue 17): 4363-4369.
 30. Zhiyong Y, Wenhua W, Lin S, Liqin L, Zhiyin W, Xuanfeng J, et al. Acceleration comparison between $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Co}^{2+}/\text{oxone}$ for decolouration of azo dyes in homogeneous systems. *Chem Eng J*. 2013; 234: 475-483.
 31. Olmez-Hanci T, Imren C, Kabdas I, Tunay O, Arslan-Alaton I. Application of the UV-C photo-assisted peroxy monosulfate oxidation for the mineralization of dimethyl phthalate

- in aqueous solutions. *Photochem Photobiol Sci*. 2011; 10(3): 408-413.
32. Alizadeh M, Bazrafshan E, Mahvi AH, Kord Mostafapour F, Ghahremani E. Efficiency of *Pistacia atlantica* seed extract as natural coagulant in the removal of Reactive Red 198 dye from aqueous solution. *Sci J Kurdistan Univ Med Sci*. 2014; 19(1)(71):124-134 (Persian).
 33. Bazrafshan E, Moein H, Kord Mostafapour F, Nakhaie Sh. Application of electrocoagulation process for dairy wastewater treatment. *J Chem*. 2013; 2013: 1-8.
 34. Sanghi R, Bhattacharya B, Dixit A, Singh V. *Ipomoea dasysperma* seed gum: An effective natural coagulant for the decolorization of textile dye solutions. *J Environ Manage*. 2006; 81(1): 36-41.
 35. HasaniZonouri M, Alavimoghaddam M, Arami M. Removal of C.I. Acid Blue 292 using polyaluminum chloride. *Journal of Color Science and Technology*. 2008; 2(2): 87-94.
 36. Kiani feizabadi G, Mahvi AH, Dehghani MH. Leachate Treatment of Isfahan composting plant by coagulation-flocculation process. *J Ilam Univ Med Sci*. 2015; 23(4):20-31 (Persian).
 37. Monje-Ramirez I, Velásquez OD. Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling processes. *Water Res*. 2004; 38(9):2358-2366.
 38. Ghafari S, Abdul Aziz H, Isa MH, Zinatizadeh AA. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation-flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum. *J Hazard Mater*. 2009; 163(2-3): 650-656.
 39. Bazrafshan E, KordMostafapoor F, Soori MM, Mahvi AH. Application of combined chemical coagulation and electrocoagulation process to carwash wastewater treatment. *Fresenius Environtal Bulletin*. 2012; 21(9): 2694-2701.
 40. Zayas T, Romero V, Salgado L, Meraz M, Morales U. Applicability of coagulation/flocculation and electrochemical processes to the purification of biologically treated vinasse effluent. *Sep Purif Technol*. 2007; 57(2): 270-276.
 41. Birjandi N, Younesi H, Bahramifar N, Hadavifar M. Application of chemical coagulation method for paper-recycling wastewater treatment. *Water and Wastewater*. 2010; 22(4)(80):56-62.
 42. Murray CA, Parsons SA. Advanced oxidation processes: flowsheet options for bulk natural organic matter removal. *Water Sci Technol*. 2004; 4(4): 113-119.
 43. Bila DM, Montalvao AF, Silva AC, Dezotti M. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. *J Hazard Mater*. 2005; 117(2-3): 235-242.
 44. Cortez S, Teixeira P, Oliveira R, Mota M. Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate. *J Hazard Mater*. 2010; 182(1-3):730-734.
 45. Chys M, Oloibiri VA, Audenaert WTM, Demeestere K, Van Hulle SWH. Ozonation of biologically treated landfill leachate: efficiency and insights in organic conversions. *Chem Eng J*. 2015; 277:104-111.
 46. Taghipour A, Mahvi AH, Vaezi F, Nabizade R, Dehghanzade R. Study the efficiency of the combined system of coagulation and

- flocculation/ozonation in treatment of fresh landfill leachates in Tabriz city. Iran J Health Environ. 2011; 4(1): 57-64.
47. Anipsitakis GP, Dionysiou DD, Gonzalez MA. Cobalt mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds Implications of chloride ions. Environ Sci Technol. 2006; 40(3): 1000-1007.
 48. Su S, Guo W, Leng Y, Yi C, Ma Z. Heterogeneous activation of Oxone by $\text{CoFe}_3\text{-xO}_4$ nanocatalysts for degradation of rhodamine B. J Hazard Mater. 2013; 244-245: 736-742.
 49. Sun J, Song M, Feng J, Pi Y. Highly efficient degradation of ofloxacin by UV/Oxone/ Co_2 + oxidation process. Environ Sci Pollut Res. 2012; 19(5): 1536-1543.
 50. Asgari G, Seidmohammadi A, Chavoshani A. Pentachlorophenol removal from aqueous solutions by microwave/ persulfate and microwave/ H_2O_2 : a comparative kinetic study. Journal of Environmental Health Science and Engineering. 2014; 12: 94.
 51. Hung Y, Hung J, Ming Ch, Wen P. Treatment of MSW landfill leachate by a thin gap annular UV/ H_2O_2 photoreactor with multi-UV lamps. J Hazard Mater. 2006; 129(1-3): 73-79.
 52. Gottschalk C, Libra JA, Saupe A. Ozonation of Water and Wastewater: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications, 2nd Ed. Wiley-Blackwell. 2008.
 53. Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Farzadkia M, Ownagh KA, Mahvi AH. Slaughterhouse wastewater treatment by combined chemical coagulation and electrocoagulation process. Plos One. 2012; 7(6): 1-8.