

بررسی تجربی کارایی حذف آلاینده‌های شیرابه پسمند با استفاده از فرآیندهای H_2O_2 و UV/O_3

صادق معتقد، امیرحسام حسنی^{*}، سید علیرضا حاجی سید میرزا حسینی، مسعود منوری و نبی الله منصوری

گروه مهندسی محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۰۴

چکیده

شیرابه پسمند، حاوی مواد آلی چالش برانگیز بوده و نگرانی‌های زیست محیطی قابل توجهی را به همراه دارد. با توجه به عدم کارایی کامل تصفیه زیستی و فیزیک و شیمیایی، فرآیندهای اکسایش پیشرفت (AOPs) به عنوان یک روش مناسب و موثر برای تصفیه شیرابه مطرح شده‌اند. در این تحقیق، مطالعه تجربی بر روی شیرابه زباله شهر آگاجاری در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. روش‌های مورد استفاده شامل فرآیندهای فرابنفش و ازن با هیدروژن پراکسید بود. در ابتدا شرایط بهینه برای O_3 (ازن) و H_2O_2 (پر اکسید هیدروژن) فراهم شد. سپس تأثیر روش‌های اکسایش پیشرفت از جمله (UV/O_3 ، UV/H_2O_2 ، O_3/H_2O_2) در زمان‌های مختلف و اثر pH (قدرت تولید هیدروژن) بر حذف (کل کربن آلی) TOC، (اکسیژن مورد نیاز بیو شیمیایی) BOD و (اکسیژن خواهی شیمیایی) COD مورد بررسی قرار گرفت. در فرآیند (پرتو فرابنفش) UV، اثرهای فوتون‌ها باعث تحریک مولکول‌های H_2O_2 و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل شد. در فرآیند O_3 ، ازن به تنها یکی با H_2O_2 ، به تجزیه ترکیبات آلی و آلاینده‌ها می‌پردازد. در هر دو مورد، رادیکال‌های هیدروکسیل به شدت واکنش‌پذیر هستند و آلاینده‌ها را اکسید کرده و از بین می‌برند اما ازن به همراه هیدروژن پراکسید واکنش داده و رادیکال‌های بیشتری تولید کرده که باعث حذف سریع تر آلاینده‌ها شد. روش‌های اکسایش پیشرفت H_2O_2 و UV/H_2O_2 در مقایسه با هم تفاوت معنی‌داری را نشان دادند. فرآیند H_2O_2/O_3 حذف TOC (٪۱/۹۰) در ۲۰ min را در مقایسه با H_2O_2/UV (٪۳/۸۵) در min نشان داد. علاوه بر این، در فرآیند H_2O_2/O_3 بیشترین درصد حذف TOC (٪۰/۷۶) و BOD (٪۰/۶۶) در مقایسه با UV/H_2O_2 (٪۰/۸۰) نشان داد. هر دو فرآیند در pH = ۸ نتایج بهینه را ارائه دادند. آزمایش‌های UV/ H_2O_2 نشان داد که زمان بهینه پرتوودهی ۸۰ min است. البته اثر pH بر حذف آلاینده‌ها در محدوده (۲-۱۲) مورد بررسی قرار گرفت که فرآیندهای UV/H_2O_2 در pH = ۸ و O_3/H_2O_2 در pH = ۱۰ حداکثر حذف آلاینده‌گی را داشته‌اند. فرآیند H_2O_2/O_3 بازده حذف بهتری نسبت به فرآیند UV/H_2O_2 بر روی حذف COD، BOD و TOC نشان داد. با توجه به حضور هم زمان اکسیدهای متعدد و اثر تشددیدکننده‌گی آن‌ها از طریق تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل (OH) می‌توان نتیجه گرفت که UV/O_3 کارآمدترین روش تصفیه شیرابه است.

کلمات کلیدی: تجزیه شیمیایی، O_3 ، شیرابه، COD، BOD

روش‌های مرسوم تصفیه شیرابه اغلب دارای محدودیت‌هایی هستند و نمی‌توانند آلودگی شیرابه را به میزان استاندارد کاهش دهند [۱۲]. به همین دلیل، تحقیقات زیادی برای توسعه روش‌های مؤثر برای تصفیه شیرابه پسمند انجام شده است. در حالی که انواع فناوری‌های تصفیه شامل روش‌های زیستی، شیمیایی و فیزیکی، علی‌رغم پیچیدگی ترکیب شیرابه و ضرورت رعایت استانداردهای کیفی جهت تخلیه مستقیم به آب سطحی را میسر می‌سازد [۱۳ و ۱۴].

منابع تولید شیرابه عبارتند از: بارندگی، آب زیرزمینی و آب سطحی، ذخیره مواد مرطوب، تبخیر، آبکافت و تجزیه ترکیبات زیستی آلی درون محل دفن زباله [۱۵]. ترکیب شیرابه از فرآیندهای بیوشیمیایی موجود در محل دفن زباله، با اسیدهای چرب فرار آلی و دیگر مولکول‌های کوچک که در طول زمان تجزیه می‌شوند، تأثیر می‌پذیرد، در حالی که ترکیبات پایدارتری مانند فولیک اسید و مواد هیومیک باقی می‌مانند [۱۶ و ۱۷]. ویژگی‌های شیرابه بسته به منطقه متفاوت است و محل دفن پسمند با مقادیر بالای COD، BOD، شوری، سختی، نیتروژن، آمونیاک و مقادیر نسبتاً پایین فلزات سنگین، مشخص می‌شوند [۱۸].

در سال‌های اخیر استفاده از فرآیندهای اکسایش پیشرفت، رشد چشمگیری داشته است. بهطور کلی، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفت در برگیرنده کلیه فرآیندهایی است که در آن‌ها رادیکال فعال هیدروکسیل تولید می‌شوند [۱۹]. با توجه به اینکه رادیکال هیدروکسیل از قدرت اکسیداسیون بالایی برخوردار است. این مسئله می‌تواند باعث حذف بسیاری از آلاینده‌ها گردد. در مقالات تحقیقاتی، مکانیسم‌های متفاوتی برای فرآیندهای اکسیداسیون نوری از جمله UV/H₂O₂ ارائه شده است، که با تصفیه موفق شیرابه با استفاده از سامانه ترکیبی متشكل از فرآیندهای زیستی و فیزیکی شیمیایی

مقدمه

آلودگی شیرابه به دلیل عدم وجود فناوری‌های مقررین به صرفه تصفیه و استانداردهای دفع، یکی از مشکلات عمده بهداشت محیطی در اکثر کشورهای در حال توسعه است [۱]. آلودگی شیرابه به افزایش تولید زباله جامد شهری در بیشتر کشورها نسبت داده می‌شود که منجر به تولید جهانی ۲/۲ میلیارد تن زباله در سال می‌شود [۲]. برخلاف تأسیسات تخصصی دفع زباله جامد، مانند زباله‌سوز [۳] و کارخانه‌های بازیافت [۴]، محل دفن زباله مهندسی شده به عنوان مناسب‌ترین بازار برای مدیریت پسمند [۵] تلقی می‌شوند. این مشکل به علت توانایی محل‌های دفن زباله در دریافت حجم زیادی از زباله‌ها و به حداقل رساندن آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی از جمله انتشارات هوا است [۶]. به همین دلیل، اکثر کشورها در سراسر جهان به ویژه چین (۴/۵٪) و اتحادیه اروپا (۲۳٪) از محل‌های دفن زباله برای دفع پسمند خود استقاده می‌کنند [۷]. میزان آلودگی شیرابه محل دفن زباله با COD و BOD مشخص می‌شود. آلودگی‌ها اغلب شامل غلظت‌های بالای آلاینده‌های آلی، فلزات سنگین، مواد سمی، آمونیاک، مواد معدنی و علاوه بر ترکیبات مقاوم مانند مواد هیومیک است [۸]. خصوصیات شیرابه زباله بسته به روند تخریب اقلیم، شرایط هیدرولوژیکی و سن دفن زباله متفاوت است. آلودگی اکولوژیکی و مسائل بهداشتی معمولاً به تصفیه ناکافی شیرابه مرتبط است [۹].

کاهش پتانسیل خطر برای محیط‌زیست و سلامت انسان یک نگرانی جدی در مسئله دفن رو باز و دفن بهداشتی است [۱۰] و مدیریت شیرابه به طور مؤثر یک چالش مهم در دفع زباله به ویژه در عملیات دفن زباله محسوب می‌شود. اثر متقابل فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و زیستی در دفن زباله، همراه با نفوذ آب و رطوبت اولیه زباله، منجر به تشکیل شیرابه، یک مایع تیره و غلیظ حاوی زباله‌های آلی مضر، می‌شود [۱۱].

در مطالعه پیش رو استفاده از فرآیندهای پرتو فرابنفش و ازن با پراکسید هیدروژن در کاهش میزان آلایندگی شیرابه ناشی از پسماند حوزه آجاجاری مد نظر قرار گرفته است. همچنین در خصوص شیرابه زباله منطقه مذکور، سوابقی از مطالعه وجود ندارد و برای اولین بار مورد تحقیق قرار گرفته است. انتخاب دو روش مذکور جهت انجام مطالعات بنیادی، بررسی و کسب نتایج مفید در زمینه تصفیه شیرابه در این منطقه است. همچنین، این بررسی درک بهتری از فناوری‌های مقرر به صرفه را ارائه می‌دهد که می‌تواند به طور مؤثر برای تصفیه آلودگی شیرابه از محل‌های دفن زباله استفاده شود. دانش منتج از این مقاله می‌تواند اطلاعات لازم، جهت پیشگیری از سرایت آلودگی شیرابه به منابع آب، خاک و هوا را در اختیار خواننده قرار داده و در نتیجه از سلامتی محیط زیست و مردم محافظت کند.

مواد و روش‌ها

نمونه‌های شیرابه از محل دفن زباله آجاجاری جمع‌آوری شد. این نمونه‌ها برای آنالیز و بررسی تصفیه‌پذیری با UV/H_2O_2 در بطری‌های پلی اتیلن نگهداری و برچسب گذاری شدند.

نمونه‌های شیرابه پایدار از محل دفن زباله با استفاده از مخازن L ۲۰ جمع‌آوری و به آزمایشگاه منتقل شدند. پس از انتقال، نمونه‌ها در دمای $4^{\circ}C$ نگهداری شدند تا واکنش‌های زیستی و شیمیایی به حداقل برسد. سپس آزمایش‌ها بر روی L ۲۰ از این نمونه‌ها انجام شد. قبل از انجام آزمایش، به نمونه‌ها جهت جدا کردن سایر مواد قابل رسوب، پیش انعقاد اضافه شد. فرآیند پیش انعقاد شامل کاهش pH بوده و در یک رآکتور استوانه‌ای L ۱/۵ با تأمین پیوسته گاز ازن انجام شده است.

نمونه‌های جمع‌آوری شده برای مدت زمان ۰ تا ۱۰۰ min با فواصل زمانی ۲۰ min، تحت فرآیند تصفیه UV/H_2O_2 قرار گرفتند. منبع پرتو فرابنفس

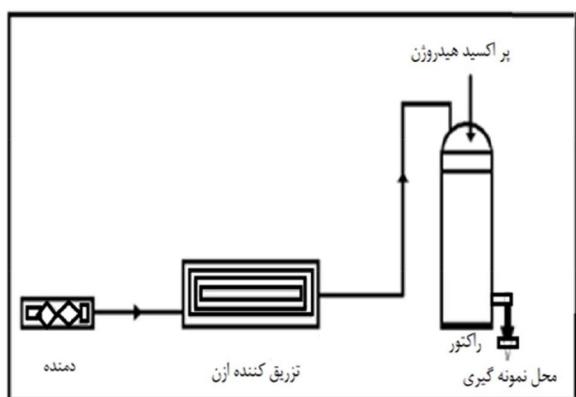
به روش‌های AOPs به دلیل کارایی بالای آن‌ها در تجزیه ترکیبات آلی مقاوم، همراه بوده است [۲۰]. در میان روش‌های پیشرفت‌هه تصفیه، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفت‌ه (AOPs) به منظور تجزیه سریع آلایندگی‌های مختلف موجود در شیرابه زباله جامد به عنوان روشی امیدوار کننده مطرح بوده است [۲۱]. با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، ماده آلی پایدار اکسید می‌شود و منجر به تخرب آلایندگی‌ها و تولید محصولات جانبی بی‌خطر می‌شود، که به طور قابل توجهی عوامل زیست‌تخرب‌پذیری شیرابه را بهبود می‌بخشد و نشان‌دهنده پیشرفت حیاتی در فناوری تصفیه شیرابه است [۲۲].

مطالعات دیگری نشان داده‌اند که AOPs شامل تصفیه با استفاده از ازن و فرآیند UV/H_2O_2 می‌تواند به طور مؤثر آلودگی‌ها را از شیرابه‌های مختلف حذف نماید [۲۳]. انتخاب مناسب‌ترین فرآیند اکسیداسیون شیمیایی به عواملی مانند pH اولیه، دما و ترکیب خاص شیرابه بستگی دارد [۲۴]. در مجموع، AOPs راه حل موفق برای رفع چالش‌های مرتبط با تصفیه شیرابه پسماند ارائه می‌دهند که منجر به بهبود نتایج زیست‌محیطی و مدیریت پایدار پسماند می‌شود [۲۵].

بررسی‌های جدید بر روی کارایی این فرآیندها در مقیاس‌های آزمایشگاهی و صنعتی تمرکز دارند تا بتوانند بهینه‌ترین شرایط عملکردی را شناسایی کرده و کاربردهای عملی آن‌ها را گسترش دهند [۲۶]. مطالعه حاضر به بررسی تجربی و مقایسه کارایی فرآیندهای UV/O_3 و H_2O_2 در حذف آلایندگی‌های موجود در شیرابه پرداخته است. هدف این تحقیق، یافتن شرایط بهینه برای هریک از این فرآیندها و ارزیابی تأثیر پارامترهای مختلف مانند زمان واکنش و pH بر میزان حذف شاخص‌های آلودگی نظیر COD و BOD، و TOC است [۲۷]. نتایج این مطالعه می‌تواند به توسعه روش‌های مؤثرتر برای تصفیه شیرابه و کاهش بار آلودگی آن‌ها کمک شایانی نماید.

(میزان جذب نور زیرساخت) با طول موج حدود mm ۴/۲۶ CO₂ اندازه‌گیری می‌شود.

بر مبنای این اندازه‌گیری‌ها نهایتاً غلظت کربن آلی تعیین می‌شود. pH محلول‌ها با استفاده از NaOH و HCl تنظیم شد و تمام آزمایش‌ها در دمای ۲۸ L/h انجام شد. در اتاق با سرعت جریان پیوسته ۲۸ آنچه در مرحله دوم آزمایش‌ها، ازن به عنوان عامل اکسید کننده قوی برای کاهش COD و TOC در شیرابه استفاده شد. ازن با دبی m^3/h ۰/۳ به داخل شیرابه پمپ شد و با شیرابه در حضور پراکسید هیدروژن (H₂O₂) ۱ ml/L) وارد واکنش گردید تا رادیکال‌های هیدروکسیل، که توانایی حمله ورشدن به مواد آلی را داشته باشد، تولید شود. به منظور بررسی تأثیر زمان بر کاهش غلظت آلاینده، فواصل زمانی مختلف (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ min) در نظر گرفته شد. نمونه‌ها، هر ۵ min یکبار از رآکتور گرفته شدند. راهاندازی تحریکی با یک مولد ازن (فناوری ازن) آغاز گردید و ازن با یک جرقه الکتریکی در هوای خشک که از طریق یک لوله پلاستیکی متصل به رآکتور از آن عبور می‌کند ایجاد شد. **شکل ۲** سامانه تزریق ازن در مقیاس آزمایشگاهی را نشان می‌دهد که در این تحقیق استفاده شده است. تعیین (COD و COD) براساس روش‌های استاندارد انجام شد. عمولاً برای اندازه‌گیری غیرمستقیم تعداد ترکیبات آلی در شیرابه استفاده می‌شود.

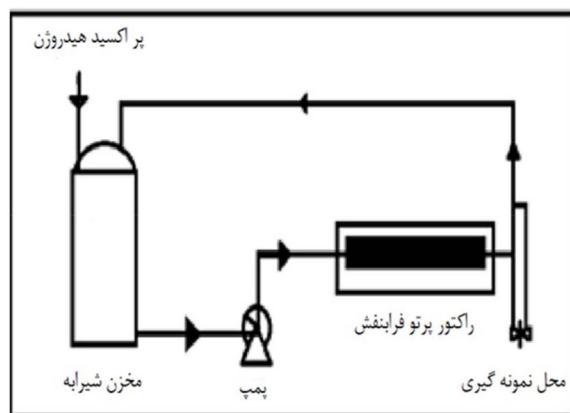


شکل ۲ شماتیک دستگاه تزریق O₃/H₂O₂

مورد استفاده در آزمایش‌ها لامپ‌های فرابنفشی است که پرتوها را با طول موج ۲۵۴ nm و شدت ۳۰ mw/cm² ساطع می‌کنند. روش‌های استاندارد برای ارزیابی پارامترهای کیفیت آب مانند H₂O₂، BOD، TOC، COD و pH قبل و بعد از تصفیه با UV، مورد استفاده قرار گرفتند. pH بر اساس روش Ac- (cumet AP61) اندازه‌گیری شد [۲۸].

آزمایشات

در آزمایش‌های UV/H₂O₂ از پراکسید هیدروژن (H₂O₂) با غلظت ۳٪ تولیدی سیگما - آلدrijg استفاده شد. پرتولامپ فرابنفش با طول موج ۲۵۴ nm و شدت ۳۰ mw/cm² برای تصفیه مورد استفاده قرار گرفت. برای آزمایش‌ها از یک سیستم آزمایشگاهی متشكل از یک مخزن تغذیه L ۳ و یک لامپ W ۱۵ فرابنفش استفاده شد. **شکل ۱**، سامانه تزریق UV/H₂O₂ در مقیاس آزمایشگاهی را نشان می‌دهد که در این تحقیق استفاده شده است.



شکل ۱ شماتیک دستگاه تزریق UV/H₂O₂

نمونه‌ها با فواصل زمانی ۲۰ min از رآکتور گرفته شدند که شامل اندازه‌گیری COD با استفاده از دستگاه طیفسنجی نوری با استفاده از دستگاه TOC ANALYZER ۲۸۰۰ HACH DR با مدل SHIMDZO بود و اندازه‌گیری (CO₂) با دستگاه آشکارساز رسانندگی یا زیرساخت ناپاشیده (NDIR) انجام شد. با آشکارساز رسانندگی، اختلاف رسانندگی نمونه قبل و بعد از اکسایش مواد آلی

انکوباسیون برای تیتراسیون روز صفر و تیتراسیون ۵ روزه استفاده شد. ۱ ml محلول $MgSO_4$ و ۱ ml آزید یددار قلیایی در بطری انکوباسیون اضافه شد. محلول اضافی زهکشی شد و به خوبی تکان داده شد تا جایی که در ته آن رسوب تشکیل شود. ۲۰ ml H_2SO_4 اضافه شد و خوب مخلوط شد. از این محلول در یک فلاسک تیتراسیون و ۲ تا ۵ قطره محلول نشاسته به عنوان شاخص اضافه شد. سپس محلول به دست آمده با محلول $Na_2S_2O_4$ ۰/۰۲۵ تیتر شد تا نقطه پایانی بیرونگ به دست آید. **جدول ۱** مشخصات شیرابه مورد بررسی را نشان می‌دهد.

جدول ۱ مشخصات شیرابه مورد بررسی

مقادیر	پارامتر
۸/۶-۸/۲	pH
۲/۵۷۲-۲/۱۷۳	(PtCo) رنگ
۵۴۶-۴۹۸	BOD (mg/L)
۴/۸۷۰-۴/۹۵۴	COD (mg/L)
۶/۶۲۳-۶/۲۴۲	سختی کل (mg/L)

نتایج و بحث

عملکرد فرآیند H_2O_2/UV

اثر زمان مواجهه: سری اولیه آزمایش‌ها با هدف بررسی تأثیر زمان مواجهه با اشعه فرابنفش بر حذف COD، BOD و TOC از شیرابه در فرآیند اکسیداسیون پیشرفت (H₂O₂/UV) در **شکل ۴** نشان می‌دهد که درصد حذف TOC با زمان تابش اشعه فرابنفش به تدریج افزایش می‌یابد و در دقیقه ۶۰ از ۸۰٪ به ۳/۸۵٪ در ۸۰ min می‌رسد. همچنین درصد حذف COD و BOD به ترتیب ۵۶/۳۳ و ۴۶/۳۵٪ در min ۱۰۰ به دست آمد. اثر هم افزایی پرتو فرابنفش و H₂O₂ منجر به ایجاد رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل می‌شود که فرآیندهای تخریب را تسهیل می‌کند و تخریب آلاینده‌ها را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد [۲۹].

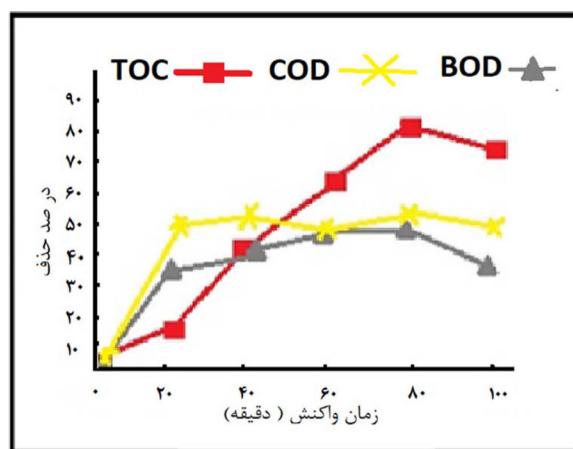
COD تعداد آلاینده‌های آلی موجود در آب‌های سطحی را تعیین می‌کند و COD به ابزار مفیدی برای اندازه‌گیری کیفیت آب تبدیل می‌شود. اندازه‌گیری COD بر اساس روش استاندارد کلوز رفلaks با استفاده از بک راکتور HACH COD که در روش‌های استاندارد (انجمان سلامت عمومی آمریکا، ۲۰۰۵) شرح داده شده، انجام گرفته است. در ابتدا، راکتور رفلaks (DRB200) HACH COD (DRB200) (شکل ۲) تا دما ۱۵۰ °C ۲ mL سپس گرم شد. سپس از نمونه فیلتر شده به ویال رفلaks HACH (با معرف ۰/۰۷۵ نرمال محلول دی کرومات پتابسیم حاوی سولفات جیوه) اضافه شد. سپس ظرف درب ظرف مخلوط نمونه و معرف محکم بسته شد و در HACH DRB200 در دمای ۱۵۰ °C به مدت دو ساعت جریان برگشت داده (رفلaks) شد. پس از حرارت دادن، نمونه COD قبل از اندازه‌گیری با استفاده از طیفسنج نوری HACH DR 2800 در دمای اتاق خنک شد.



شکل ۳ طیفسنج نوری HACH COD (DRB200)

برای به دست آوردن BOD بر اساس روش استاندارد B ۵۲۱۰ بطری‌های شیرابه با ظرفیت ۳۰۰ ml از هر نمونه شیرابه در یک بطری جداگانه گرفته شد. به هر نمونه ابتدا آب مقطر هوادهی شده از طریق منبع مکانیکی به مدت ۱۵ min اضافه شد سپس سولفات منیزیم، کلسیم کلرید و محلول بافر فسفات به میزان ۱ ml/L اضافه شدند. از بطری

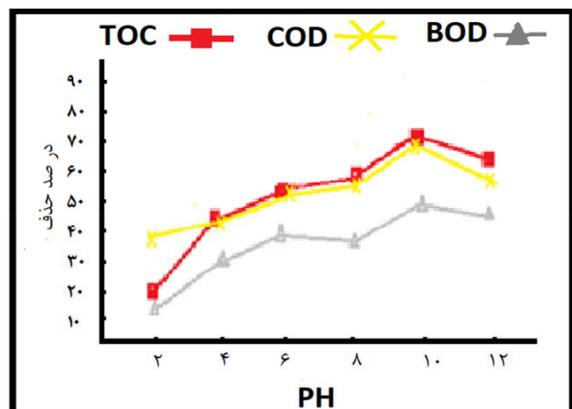
^۶ نشان می‌دهد که افزایش زمان واکنش با ازن در ابتدا باعث کاهش میزان آلوگی و در زمان ۲۰ min به حذف پایدار می‌رسد. متعاقباً حذف COD، BOD و TOC به ترتیب در ۷۲٪، ۶۶٪ و ۷۶٪ ثبیت شد. این ثبیت نشان دهنده اکسیداسیون جزئی ترکیبات آلی می‌باشد، که با مشاهدات قبلی بر کاهش آلوگی آلی ۵۰-۷۰٪ پس از ازن زنی دلالت دارد [۳۴]. علاوه بر این، فرآیندهای اکسیداسیون ترکیبی شامل ازن و پراکسید هیدروژن نتایج امیدوار کننده‌ای را نشان داده‌اند که نسبت BOD/COD را از ۰/۱ به ۰/۵ افزایش می‌دهد [۳۵ و ۳۶].



شکل ۴ اثر زمان واکنش بر راندمان حذف TOC، COD و BOD با استفاده از H_2O_2/UV .

TOC و همکاران میزان حذف COD و BOD را با استفاده از H_2O_2 تحت اشعه فرابنفش نشان دادند و بر نقش غلظت H_2O_2 در افزایش حذف COD تأکید کردند. علاوه بر این، ترکیب H_2O_2 با ازن راندمان حذف COD را از ۲۰٪ به ۴۰٪ افزایش داده، که نشان دهنده توانایی بالای اکسیداسیون پیشرفته است [۳۰].

اثر pH

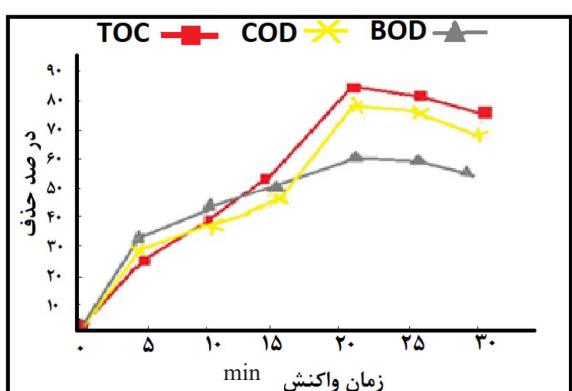


شکل ۵ اثر pH بر راندمان حذف TOC، COD و BOD با استفاده از فرآیند UV/ H_2O_2 .

تأثیر pH بر راندمان حذف TOC، COD و BOD در محدوده pH (۲ تا ۱۲) در زمان بهینه پرتو دهی به مدت ۸۰ min بررسی شد. شکل ۵ نشان می‌دهد که افزایش pH از ۲ به ۱۲ منجر به افزایش قابل توجه حذف BOD (از ۲/۱۰٪ به ۲/۲۱٪)، TOC (از ۳/۱۸٪ به ۳/۳۳٪) و COD (از ۰/۵۹٪ به ۰/۵۳٪) شده است. این افزایش بازده حذف COD را می‌توان به دو عامل اصلی نسبت داد: افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH*) در سطح pH بالاتر و اثر مهار آنیون‌های هیدروپراکسید (HO₂^{*}) بر رادیکال‌های هیدروکسیل [۳۱ و ۳۲]. این یافته با نتایج کاسارو و همکاران از نرخ تجزیه شیمیایی در شرایط قلیایی همخوانی دارد [۳۳].

عملکرد فرآیند H_2O_2/O_3 در زمان واکنش

اثر تماس شیرابه با ازن در زمان تماس با حذف TOC، COD و BOD مورد مطالعه قرار گرفت. شکل



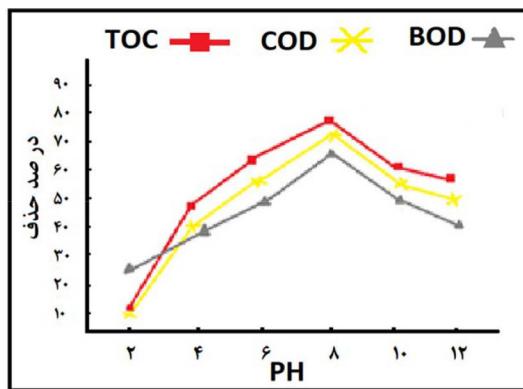
شکل ۶ اثر زمان واکنش بر راندمان حذف TOC، COD و BOD با استفاده از فرآیند O_3/H_2O_2 .

تأثیر pH

هیدروکسیل و نرخ نورکافت نسبت داد [۳۷].

با این حال، کاهش میزان حذف BOD در مقادیر بالای pH ممکن است ناشی از تغییرات مواد جامد معلق باشد که منجر به کاهش راندمان حذف COD نیز می‌شود [۳۸]. فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی منجر به خرد شدن ترکیبات آلی و تبدیل آنها به ترکیبات کوچکتر شد. میزان خطا در تکرار آزمایش‌ها کمتر از ۵٪ بود. همچنین، در جدول ۲ حذف آلاینده‌ها با تغییرات pH در دو روش UV/H₂O₂ و O₃/H₂O₂ نشان داده شده‌اند.

بازده فرآیند O₃/H₂O₂ در زمان بهینه واکنش ۲۰ min درحدوده pH بین ۲ تا ۱۲ ارزیابی شد. شکل ۷ نشان داد که pH=8 منجر به حذف COD، BOD و TOC به ترتیب ۶۵٪، ۳۰٪ و ۳۰٪ بودند. در pH بالاتر، یعنی بین ۱۰ تا ۱۲ میزان حذف کاهش یافت که علت آن تبدیل مواد جامد معلق به مواد محلول، توسط ازن بود. به دنبال آن، مواد جامد بزرگ به مولکول‌های کوچکتری تبدیل شدند. افزایش راندمان حذف در pH=8 را می‌توان به افزایش تجزیه مولکول‌ها تولیدی رادیکال‌های



شکل ۷ اثر pH بر راندمان حذف TOC، COD و BOD با استفاده از فرآیند O₃/H₂O₂

جدول ۲ حذف آلاینده‌ها با تغییرات pH در دو روش UV/H₂O₂ و O₃/H₂O₂

pH	حذف (%) TOC		حذف (%) COD		حذف (%) BOD	
	O ₃ /H ₂ O ₂	UV/H ₂ O ₂	O ₃ /H ₂ O ₂	UV/H ₂ O ₂	O ₃ /H ₂ O ₂	UV/H ₂ O ₂
۲	۱۲	۲۲	۸	۳۶	۲۵	۱۳
۴	۴۹	۴۵	۴۰	۴۳	۳۸	۳۲
۶	۶۴	۵۴	۵۶	۵۲	۵۰	۴۹
۸	۷۸	۵۹	۷۲	۵۴	۶۵	۳۷
۱۰	۶۲	۷۳	۵۰	۵۶	۴۸	۴۶
۱۲	۵۸	۶۳	۴۹	۶۸	۴۱	۴۵

کمک می‌کنند. در ادامه سازوکار عملکرد این فرآیندها به طور خلاصه توضیح داده می‌شود:

فرآیند O₃/UV/H₂O₂

• تولید رادیکال‌های هیدروکسیل

در این فرآیند، اشعه فرابنفش با طول موج مناسب به ازن (O₂) تابیده می‌شود.

سازوکار عملکرد

حذف آلاینده‌های شیرابه محل دفن زباله با استفاده از فرآیندهای UV/O₃ و H₂O₂ بر اساس اصول اکسایش پیشرفت‌هه انجام می‌شود. این فرآیندها از طریق تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH[·]) که دارای قدرت اکسایش بسیار بالا هستند، به تجزیه و حذف ترکیبات آلی و آلاینده‌های مقاوم در شیرابه

واکنش داده و آن‌ها را اکسید می‌کنند. غلظت H_2O_2 بهینه برای دستیابی به حداکثر درصد حذف میزان آلودگی می‌باشد.

• اکسیداسیون آلاینده‌ها

مشابه فرآیند UV/O_3 ، رادیکال‌های هیدروکسیل با آلاینده‌ها واکنش می‌دهند و از طریق شکستن پیوندهای شیمیایی مقاوم، ترکیبات پیچیده و آلاینده‌ها را به مواد ساده‌تری تجزیه می‌کنند که به راحتی از آب جدا می‌شوند. اشکال ۷ و ۸ به ترتیب تصاویر دستگاه‌های پرتو افکنی ازن و فرابنفش در آزمایشگاه می‌باشند.



شکل ۸ دستگاه ازن زنی در آزمایشگاه

ترکیب H_2O_2 و UV/O_3

• افزایش کارایی

وقتی از فرآیند ترکیبی UV/O_3 و H_2O_2 استفاده می‌شود، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و اکسیداسیون آلاینده‌ها با کارایی بیشتری انجام می‌شود. این روش ترکیبی به خصوص در تصفیه شیرابه‌های زباله که حاوی آلاینده‌های پیچیده و مقاوم هستند، بسیار مؤثر است [۴۲]. همچنین، در شکل ۹ دستگاه آزمایشگاهی پرتو فرابنفش جهت تصفیه نمونه‌های به کار گرفته شده، مشاهده می‌شود.

• تشدید تخریب آلاینده‌ها

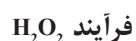
ترکیب O_3 ، UV و H_2O_2 نه تنها تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را افزایش می‌دهد، بلکه به تخریب آلاینده‌هایی کمک می‌کند که به تنها یکی با هر یک از این فرآیندها به طور کامل حذف نمی‌شوند.

این ترکیب باعث تجزیه ازن به رادیکال‌های اکسیژن ($O\cdot$) و سپس تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ($OH\cdot$) می‌شود [۳۹]:



• اکسیداسیون آلاینده‌ها

رادیکال‌های هیدروکسیل به دست آمده، با آلاینده‌های آلی موجود در شیرابه واکنش می‌دهند و آن‌ها را به ترکیبات ساده‌تری مانند آب و دی‌اکسید کربن (CO_2) تجزیه می‌کنند. این واکنش‌ها عمدتاً با تخریب پیوندهای شیمیایی قوی در مولکول‌های آلاینده صورت می‌گیرد.



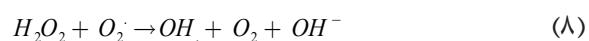
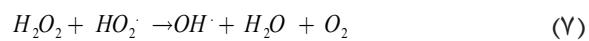
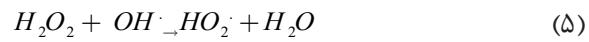
• تولید رادیکال‌های هیدروکسیل

در این فرآیند، پراکسید هیدروژن (H_2O_2) به عنوان منبع رادیکال‌های هیدروکسیل استفاده می‌شود. در حضور کاتالیزور یا تحت تابش فرابنفش، H_2O_2 تجزیه شده و رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد می‌شوند که در مقالات علمی سازوکارهای متفاوتی برای فرآیند UV/H_2O_2 به شرح ذیل آورده شده است [۴۰ و ۴۱]:

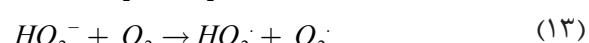
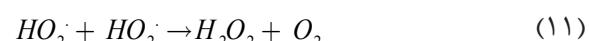
مرحله آغازین:



مرحله انتشار:



مرحله اختتام:



این رادیکال‌ها به دلیل فعالیت بسیار بالای خود، به طور مؤثر با آلاینده‌های موجود در شیرابه

نتیجه‌گیری

مقایسه روش‌های اکسیداسیون پیشرفته UV/H₂O₂ و H₂O₂/O₃ بیانگر تفاوت معنی‌داری در عملکرد آنها است. فرآیند H₂O₂/O₃ حذف TOC بیشتری را در مدت زمان کمتری (۰.۱/۹۰٪ در ۲۰ min) در مقایسه با UV/H₂O₂ (۰.۳/۸۵٪ در ۸۰ min) نشان داد. علاوه بر این، درصد حذف بیشتر BOD (۰.۸۵/۳٪) و TOC (۰.۷۰٪) را در مقایسه با UV/H₂O₂ با حذف pH=8 BOD و ۰.۵٪ TOC نشان داد. هر دو فرآیند در نتایج بهینه را ارائه دادند. تحقیقات آتی می‌تواند در مورد فرآیندهای ترکیبی UV/O₃، و بررسی اثر pH و سینتیک واکنش و حذف آلودگی‌ها باشد. در ادامه، امکان‌سنگی اقتصادی و ارزیابی اثرات زیست محیطی برای کاربرد عملی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در تصفیه شیرابه، در مقیاس بزرگ ضروری است. از این رو، استفاده از روش‌های AOPs، به ویژه ترکیب، در تصفیه آلاینده‌های آلی پایدار شیرابه، بهینه‌سازی بیشتر و تحقیقات گستردگری برای افزایش کارایی و پایداری آنها در سناریوهای واقعی ضروری است. ضمناً میزان خطای در آزمایش‌های تکراری کمتر از ۰.۵٪ بود.



شکل ۹ دستگاه آزمایشگاهی پرتو فرابنفش جهت تصفیه نمونه‌ها

این فرآیند منجر به کاهش قابل توجه COD، BOD و TOC در شیرابه می‌شود [۴۳].

• تشدید تخریب آلاینده‌ها

ترکیب O₃، UV و H₂O₂ نه تنها تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را افزایش می‌دهد، بلکه به تخریب آلاینده‌هایی کمک می‌کند که به تنها یی با هر یک از این فرآیندها به طور کامل حذف نمی‌شوند. این فرآیند منجر به کاهش قابل توجه COD، BOD و TOC در شیرابه می‌شود [۴۴].

به طور کلی، فرآیندهای UV/O₃ و H₂O₂ از طریق تولید و استفاده مؤثر از رادیکال‌های هیدروکسیل، می‌توانند ترکیبات آلی و آلاینده‌های مقاوم موجود در شیرابه محل دفن زباله را تجزیه و حذف کنند [۴۵ و ۴۶].

مراجع

- [1]. Mojiri, A., Aziz, H. A., Zaman, N. Q., Aziz, S. Q. & Zahed, M. A.)2016 .(Metals removal from municipal landfill leachate and wastewater using adsorbents combined with biological method. Desalin. Water Treat, 57, 2819–2833. doi.org/10.1080/19443994.2014.983180.
- [2]. Mojiri, A., Ziyang, L., Hui, W., Ahmad, Z., Tajuddin, R. M., Abu Amr, S. S., Kindaichi, T., Aziz, H. A. & Farrajji, H.)2017.(Concentrated landfill leachate treatment with a combined system including electro-ozonation and composite adsorbent augmented sequencing batch reactor process. Process Saf. Environ. Manage, 111, 253–262. doi.org/10.1016/j.psep.2017.07.013.
- [3]. Gotvajn, A. Z. & Pavko, A.)2018. (Perspectives on biological treatment of sanitary landfill leachate. In: Wastewater Treatment Engineering (M. Samer, ed.). IntechOpen, UK.
- [4]. Alzamora BR, Barros RTV.(2020) Review of municipal waste management charging methods in different countries. Waste Manage ,115:47–55.
- [5]. Baawain, M. S., Al-Mamun, A., Omidvarbona, H., Al-Mujaini, F., & Choudri, B. S. (2019). Residents' concerns and attitudes towards municipal solid waste management: opportunities for improved management. International Journal of Environment and Waste Management, 24(1), 93-106. doi.org/10.1504/IJEWM.2019.100663.
- [6]. Cetrulo, T. B., Marques, R. C., Cetrulo, N. M., Pinto, F. S., Moreira, R. M., Mendizábal-Cortés, A. D., & Malheiros, T. F. (2018). Effectiveness of solid waste policies in developing countries: A case study in Brazil. Journal of cleaner production, 205, 179-187. doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.094.

- [7]. Chen, D. M. C., Bodirsky, B. L., Krueger, T., Mishra, A., & Popp, A. (2020). The world's growing municipal solid waste: trends and impacts. *Environmental Research Letters*, 15(7), 074021.
- [8]. Yatsunthea T, Chaiyat N.(2020). A very small power plant – Municipal waste of the organic Rankine cycle and incinerator from medical and municipal wastes. *Therm Sci Eng Progress* ,18:100555. doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100555.
- [9]. Botello-'Alvarez JE, Rivas-García P, Fausto-Castro L, Estrada-Baltazar A, Gomez- Gonzalez R.(2018). Informal collection, recycling and export of valuable waste as transcendent factor in the municipal solid waste management: a Latin-American reality. *J Cleaner Prod* ,182:485–95. doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.065.
- [10]. Ozbay G, Jones M, Gadde M, Isah S, Attarwala T.(2021). Design and operation of effective landfills with minimal effects on the environment and human health. *J Environ Public Health* ,6921607. doi.org/10.1155/2021/6921607.
- [11]. Sauve G, Van Acker K.(2020). The environmental impacts of municipal solid waste landfills in Europe: a life cycle assessment of proper reference cases to support decision making. *J Environ Manage* ,261:110216. doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110216.
- [12]. Owusu-Nimo F, Oduro-Kwarteng S, Essandoh H, Wayo F, Shamudeen M. (2019).Characteristics and management of landfill solid waste in Kumasi, Ghana. *Sci Afr* ,3:e00052. doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00052.
- [13]. Zhou B, Sun C, Yi H.(2017). Solid waste disposal in chinese cities: an evaluation of local performance. *Sustainability* ,9. doi.org/10.3390/su9122234.
- [14]. Zamri, M. F. M. A., Kamaruddin, M. A., Yusoff, M. S. & Aziz,H. A. (2017). Semi-aerobic stabilized landfill leachate treatment by ion exchange resin: isotherm and kinetic study. *Appl. Water Sci* , 7, 581–590. doi.org/10.1007/s13201-015-0266-2.
- [15]. Chávez, R. P., Pizarro, E. C. C. & Galiano, Y. L.)2019). Landfill leachate treatment using activated carbon obtained from coffee waste. *Eng. Sanit. Ambient.* 24, 8330842. doi.org/10.1590/S1413-41522019178655.
- [16]. Eggen, T., Moeder, M. & Arukwe, A.)2019.(Municipal landfill leachates: a significant source for new and emerging pollutants. *Sci. Total Environ.* 408 (21), 5147–5157. doi:10.1016/j.scitotenv.07.049.
- [17]. Xaypanya, P., Takemura, J., Chiemchaisri, C., Seingheng, H. & Tanchuling, M. A. N.)2018(Characterization of landfill leachates and sediments in major cities of Indochina peninsular countries – heavy metal partitioning in municipal solid waste leachate. *Environments* 5, 65. doi.org/10.3390/environments5060065.
- [18]. Hodaifa G.(2018). Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by UV-Light and UV/H₂O₂ System. *Int J Green Technol*,1(1):46–53.
- [19]. Chen Y, Liu C, Nie J, Wu S, Wang D.(2014) .Removal of COD and decolorizing from landfill leachate by Fenton's reagent advanced oxidation. *Clean Technol Environ Policy*,16(1),189-93, doi: 10.1007/s10098-013-0627-1.
- [20]. Amouei A, Pouramir M, Asgharnia H, Mehdinia M, Shirmardi M, Fallah H, et al.. (2021) Evaluation of the efficiency of electrocoagulation process in removing cyanide, nitrate, turbidity, and chemical oxygen demand from landfill leachate. *Environ Health Eng Manag*,8(3),237-44, doi: 10.34172/ehem.2021.27.
- [21]. Ding X, Ai Z, Zhang L.(2021). Design of a visible light driven pHoto-electrochemical/electro-Fenton coupling oxidation system for wastewater treatment. *J Hazard Mater*,239-240:233-40. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.08.070.
- [22]. Babaei S, Sabour MR, Moftakhi Anasori Movahed S.(2021). Combined landfill leachate treatment methods: an overview. *Environ Sci Pollut Res Int*,28(42):59594–607. doi: 10.1007/s11356-021-16358-0.
- [23]. Zazouli MA, Yousefi Z, Babanezhad E, Ala A. (2024).Evaluation of combined efficiency of conventional coagulationflocculation process with advanced oxidation process (sulfate-hydroxyl radical) in leachate treatment. *Environ Eng Res* ,29(3):230548. doi: 10.4491/eer.2023.548.
- [24]. Han M, Duan X, Cao G, Zhu S, Ho SH.(2020). GrapHitic nitridecatalyzed advanced oxidation processes (AOPs) for landfill leachate treatment: a mini review. *Process Saf Environ Prot*,139:230-40. doi: 10.1016/j.psep.2020.04.046.
- [25]. Roudi, A. M., Akhlaghi, E., Chelliapan, S., Kaboli, A., Roudi, A. M., Aslani, H., & Selvam, S. B. (2015). Treatment of landfill leachate via Advanced Oxidation Process (AOPs)-A review. ISSN (Print): 0975-8585. URL: [http://rjpbc.com/pdf/2015_6\(4\)/\[44\].pdf](http://rjpbc.com/pdf/2015_6(4)/[44].pdf).
- [26]. Haapea P., Korhonen S., Tuhkanen T.(2021). Treatment of industrial landfill leachates by chemical and biological methods: ozonation, ozonation + hydrogen peroxide, hydrogen peroxide and biological posttreatment for ozonated water, *Ozone Science Engineering*, 24(5), 369-378. doi.org/10.1080/01919510208901627.
- [27]. Chys, M.; Oloibiri, V.A.; Audenaert, W.T.; Demeeestere, K.; Van Hulle, S.W.(2015). Ozonation of biologically treated landfill leachate: Efficiency and insights in organic conversions. *Chem. Eng. J*, 277, 104–111. doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.099.
- [28]. METCALF, Leonard; EDDY, Harrison. *Wastewater engineering*. New York: McGraw-Hill, 2014.

- [29]. Sasirekha, P., Balaji, A. K., Amarnath, H., & Balasubramaniyan, A. L. (2018). Removal of oil and grease from wastewater by using natural adsorbent. *international Journal of Applied Engineering Researc*, 13(10), 7246-8.,13(10),7246-8.
- [30]. Rocha, E. M., Vilar, V. J., Fonseca, A., Saraiva, I., & Boaventura, R. A. (2011). Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. *Solar Energy*, 85(1), 46-56. doi.org/10.1016/j.solener.2010.11.001.
- [31]. Mierzwa, J. C., Subtil, E. L., & Hespanhol, I. (2012). UV/H₂O₂ process performance improvement by ultrafiltration and physicochemical clarification systems for industrial effluent pretreatment. *Revista Ambiente & Água*, 7, 31-40. doi.org/10.4136/ambi-agua.926.
- [32]. Biń, A. K., & Sobera-Madej, S. (2012). Comparison of the advanced oxidation processes (UV, UV/H₂O₂ and O₃) for the removal of antibiotic substances during wastewater treatment. *Ozone: Science & Engineering*, 34(2), 136-139.doi.org/10.1080/01919512.2012.650130.
- [33]. Cesaro, A., Naddeo, V., & Belgiorno, V. (2013). Wastewater treatment by combination of advanced oxidation processes and conventional biological systems. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, 4(8), 1-8. doi:10.4172/2155-6199.1000208.
- [34]. Gozan, M. (2014). Oil extraction from oil sludge and TPH elimination of solids/water by ozonation. *Energy and Environment Research*, 4(2), 22. ISSN 1927-0569 E-ISSN 1927-0577.
- [35]. Hodaifa, G., Agabo, C., Moya, A. J., Pacheco, R., & Mateo, S. (2015). Treatment of olive oil mill wastewater by UV-light and UV/H₂O₂ system. *International Journal of Green Technology*, 1, 46-53..
- [36]. da Silva, S. S., Chiavone-Filho, O., de Barros Neto, E. L., & Foletto, E. L. (2015). Oil removal from produced water by conjugation of flotation and photo-Fenton processes. *Journal of environmental management*, 147, 257-263. doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.021.
- [37]. Shutova, Y., Karna, B. L., Hambly, A. C., Lau, B., Henderson, R. K., & Le-Clech, P. (2016). Enhancing organic matter removal in desalination pretreatment systems by application of dissolved air flotation. *Desalination*, 383, 12-21. doi.org/10.1016/j.desal.2015.12.018.
- [38]. Aziz, H. A., AlGburi, H. R., Alazaiza, M. Y. D., & Noor, A. F. M. (2021). Sequential treatment for stabilized landfill leachate by ozonation–adsorption and adsorption–ozonation methods. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(4), 861-870. doi:10.1007/s13762-020-02891-x.
- [39]. Ghime, D., Goru, P., Ojha, S., & Ghosh, P. (2019). Oxidative decolorization of a Malachite Green Oxalate dye through the Photochemical Advanced Oxidation Processes. URL: https://journal.gnest.org/sites/default/files/Submissions/gnest_03000/gnest_03000_published.pdf.
- [40]. Kurian, M. (2021). Advanced oxidation processes and nanomaterials-a review. *Cleaner Engineering and Technology*, 2, 100090. doi.org/10.1016/j.clet.2021.100090.
- [41]. Chong, M. N., Cho, Y. J., Poh, P. E., & Jin, B. (2015). Evaluation of Titanium dioxide photocatalytic technology for the treatment of reactive Black 5 dye in synthetic and real greywater effluents. *Jourinal of Cleaner Production*, 89, 196-202. doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.014.
- [42]. Murgolo, S., Petronella, F., Ciannarella, R., Comparelli, R., Agostiano, A., Curri, M. L., & Mascolo, G. (2015). UV and solar-based photocatalytic degradation of organic pollutants by nano-sized TiO₂ grown on carbon nanotubes. *Catalysis Today*, 240, 114-124. doi.org/10.1016/j.cattod.2014.04.021.
- [43]. Van, H. T., Nguyen, L. H., Hoang, T. K., Tran, T. P., Vo, A. T., Pham, T. T., & Nguyen, X. C. (2019). Using FeO-constituted iron slag wastes as heterogeneous catalyst for Fenton and ozonation processes to degrade Reactive Red 24 from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 224, 431-442. doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.048.
- [44]. Wang, Y., Wang, Y., Yu, L., Wang, R., & Zhang, X. (2020). Highly effective microwave-induced catalytic degradation of Bisphenol A in aqueous solution using double-perovskite intercalated montmorillonite nanocomposite. Hien, N.T., Nguyen, L.H., Van, H.T., Nguyen, T.D., Nguyen, T.H.V., Chu, T.H.H., Nguyen, T.V., Trinh, V.T., Vu, X.H. and Aziz, K.H.H. (2020). Heterogeneous catalyst ozonation of Direct Black 22 from aqueous solution in the presence of metal slags originating from industrial solid wastes. *Separation and Purification Technology*, 233, 115961. doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115961.



Petroleum Research

Petroleum Research, 2025(June-July), Vol. 35, No. 141, 26-28

DOI: 10.22078/pr.2025.5521.3455

Experimental Investigation of the Removal Efficiency of Two Advanced Oxidation Processes, UV/O₂ and UV/H₂O₂, in Treating Landfill Leachate

Sadegh Motaghed, Amir Hessam Hassni*, Seyed Alireza Hajiseyed Mirzahosseini, Seyed Masoud Monavari
Nabíllah Mansouri

Department of Natural Resources and Environment, SR.C., Islamic Azad University, Tehran, Iran

ahhassani@srb.iau.ir

DOI: 10.22078/pr.2025.5521.3455

Received: August 25, 2024

Accepted: January 05, 2025

Introduction

Leachate pollution has become a critical environmental and public health issue, particularly in developing countries, owing to the absence of cost-effective treatment technologies and standardized disposal practices. The growing generation of municipal solid waste worldwide, estimated at 2.2 billion tons annually, has led to increased reliance on engineered landfills as the primary method for waste management. While landfills are effective in handling large volumes of waste and minimizing surface and groundwater contamination, they produce leachate—a highly contaminated liquid containing elevated levels of organic pollutants, heavy metals, ammonia, and persistent toxic compounds such as humic substances [1].

The composition and pollution level of landfill leachate, often characterized by high COD and BOD values, vary based on factors such as waste age, climate, and hydrological conditions. Moreover, inadequate leachate treatment poses significant risks to both ecological systems and public health. Conventional treatment methods, including biological, chemical, and physical processes, often fail to reduce leachate contamination to acceptable standards, mainly due to the complex and variable nature of leachate composition [2,3].

Recent years have seen a growing interest in advanced oxidation processes (AOPs) for leachate treatment.

Furthermore, AOPs are characterized by the production of highly reactive hydroxyl radicals, which exhibit strong oxidation potential and can effectively degrade a wide range of persistent organic pollutants. Among these, processes such as UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ have shown promising results in breaking down recalcitrant compounds and improving overall treatment efficiency. The current study focuses on evaluating the effectiveness of various AOPs in the removal of key contaminants from landfill leachate, aiming to address the limitations of conventional treatment methods and contribute to safer waste management practices.

Materials and Methods

This experimental study was conducted on landfill leachate collected from the city of Aghajari. The research focused on evaluating the efficiency of advanced oxidation processes (AOPs) including UV/O₃, UV/H₂O₂, and O₃/H₂O₂ for leachate treatment in a laboratory-scale pilot setup. Initially, optimal conditions for ozone (O₃) and hydrogen peroxide (H₂O₂) dosing were determined. The effects of different AOPs, reaction times, and pH levels on the removal of total organic carbon (TOC), biochemical oxygen demand (BOD), and chemical oxygen demand (COD) were systematically investigated.

In the UV-based processes, ultraviolet irradiation was used to activate hydrogen peroxide, generating highly reactive hydroxyl radicals capable of degrading

organic pollutants. In the O₃-based processes, ozone was applied either alone or in combination with H₂O₂ to enhance the oxidation of contaminants. The combination of ozone and hydrogen peroxide was particularly assessed for its ability to produce additional hydroxyl radicals, leading to more rapid and effective pollutant removal. All experiments were performed under controlled laboratory conditions, and the concentrations of TOC, BOD, and COD were measured before and after treatment to evaluate process efficiency. The influence of pH was examined across a wide range (2–12) to identify optimal operational parameters. **Table 1** shows the characteristics of the leachate studied.

Table 1 Characteristics of the leachate studied.

Parameter	Amount
pH	8.2–8.6
Colour (PtCo)	2,173–2,572
BOD (mg/L)	498–546
COD (mg/L)	3,954–4,870
Total solids (mg/L)	6,424–6,623

Results and Discussion

Performance of the H₂O₂/UV Process

The effect of irradiation time on the removal of BOD, COD, and TOC from landfill leachate using the H₂O₂/UV advanced oxidation process was investigated. The findings demonstrated a progressive increase in TOC removal efficiency with prolonged irradiation time, achieving 85.3% after 80 minutes. However, COD and BOD removal efficiencies remained comparatively lower, reaching only 33.56% and 35.46%, respectively, after 100 minutes. In addition, the synergy between UV light and hydrogen peroxide led to the generation of hydroxyl radicals, significantly enhancing the degradation of organic pollutants. Previous studies have also confirmed the positive impact of increasing H₂O₂ concentration and combining it with ozone to further improve COD removal.

Effect of pH

The influence of pH (ranging from 2 to 12) on the removal efficiency was evaluated at the optimal irradiation time (80 minutes). Increasing pH from 2 to 12 resulted in marked improvements in BOD (from 10.2% to 42.4%), TOC (from 18.3% to 59%), and COD (from 33% to 53%) removal. This enhancement is attributed to increased hydroxyl radical production at higher pH and the effect of hydroperoxide anions.

Performance of the H₂O₂/O₃ Process

The impact of reaction time on pollutant removal using the H₂O₂/O₃ process was also examined. Also, the results demonstrated that prolonged contact time with ozone initially decreased contaminant concentrations,

which it stabilized after 20 minutes, achieving removal efficiencies of 72.1% for COD, 66.3% for BOD, and 76% for TOC. Moreover, this stabilization implies that partial oxidation of organic compounds occurred, aligning with prior studies reporting 50–70% organic reduction following ozonation. Furthermore, the combined use of ozone and hydrogen peroxide further improved the biodegradability of the leachate.

Effect of pH

At the optimal reaction time (20 minutes), the H₂O₂/O₃ process achieved maximum removal efficiencies at pH 8: 50.73% (COD), 30.70% (BOD), and 65% (TOC). Higher pH values (10–12) decrease removal, likely due to the conversion of suspended solids into soluble forms and the breakdown of larger molecules into smaller ones. The enhanced efficiency observed at pH 8 is attributed to increased hydroxyl radical production and higher photolysis rates. The error margin in repeated experiments was less than 5%.

Comparative Results

Comparison of the two processes across different pH levels showed that the H₂O₂/O₃ process exhibited consistently superior performance over H₂O₂/UV in the removal of COD, BOD, and TOC. In addition, these findings highlight the superior efficiency of combined advanced oxidation processes, particularly at optimal pH and reaction times, for the effective treatment of landfill leachate. Also, the effect of pH on BOD, TOC, COD removal efficiency using UV/H₂O₂ is shown in **Fig. 1**.

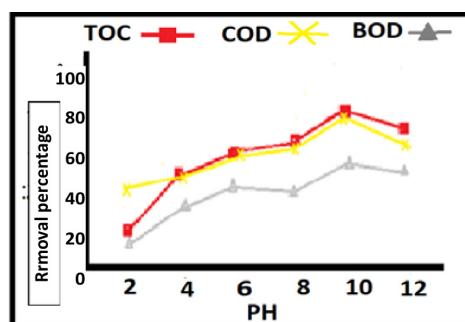


Fig. 1 Effect of pH on BOD, TOC, COD removal efficiency using UV/H₂O₂.

Conclusions

A significant difference was observed between the advanced oxidation processes UV/H₂O₂ and H₂O₂/O₃. The H₂O₂/O₃ process achieved a TOC removal of 90.1% within 20 minutes, compared to 85.3% in 80 minutes for the H₂O₂/UV process. Furthermore, the H₂O₂/O₃ process demonstrated superior removal efficiencies for BOD (85.3%) and TOC (70%) compared to the UV/H₂O₂ process, which achieved only 56.3% and 50% removal, respectively. Moreover, both processes exhibited optimal performance at pH=8. Furthermore, future studies should focus on

hybrid treatment methods such as UV/O₃, along with a detailed investigation of pH effects, reaction kinetics, and contaminant removal mechanisms. Additionally, economic feasibility studies and environmental impact assessments are essential for the practical application of advanced oxidation processes in large-scale leachate treatment. Therefore, while AOPs-particularly combined systems-show great promise for the removal of persistent organic pollutants from leachate, further optimization and comprehensive studies are necessary to enhance their efficiency and sustainability under real-world conditions. Notably, the error margin in repeated experiments was less than 5%.

Nomenclatures

AOPs: Advanced oxidation processes

BOD: Biochemical oxygen demand

COD: Chemical Oxygen Demand

TOC: Total Organic Carbon

References

1. Mojiri, A., Aziz, H. A., Zaman, N. Q., Aziz, S. Q. & Zahed, M. A.)2016a(Metals removal from municipal landfill leachate and wastewater using adsorbents combined with biological method. Desalin. Water Treat, 57, 2819–2833. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.983180>.
2. Baawain MS, Al-Mamun A, Omidvarborna H, Al-Mujaini F, Choudri BS. Residents'.(2019) concerns and attitudes towards municipal solid waste management: opportunities for improved management. Int J Environ Waste Manage ,24: 93–106.
3. Cetrulo TB, Marques RC, Cetrulo NM, Pinto FS, Moreira RM, Mendiz'abal- Cort'es AD, et al. (2019).Effectiveness of solid waste policies in developing countries: a case study in Brazil. J Cleaner Prod , 205:179–87.