

## بررسی سینتیک فرآیند فتوکاتالیستی UV-ZnO

### در تصفیه تکمیلی شیرابه کمپوست

علیرضا رنجبری<sup>۱</sup>، نادر مختارانی<sup>۲</sup>

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۲- استادیار دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

mokhtarani@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۴/۸/۱۳]

تاریخ دریافت: [۱۳۹۳/۱۰/۳۰]

**چکیده-** یکی از مشخصه‌های زیاده‌های شهری وجود درصد نسبتاً بالای مواد آلی فسادپذیر بوده که باعث تولید میزان قابل توجهی شیرابه می‌شود. شیرابه در اثر آزاد شدن رطوبت مازاد زایدات، تجزیه مواد آلی و یا منابع خارجی مانند زهکش آب‌های سطحی، آب باران و یا آب‌های زیرزمینی که وارد زیاله می‌شوند، بوجود می‌آید. یکی از روش‌های متداول در تصفیه شیرابه زیاله استفاده از فرایندهای بیولوژیکی است. اما به دلیل بار آلی نسبتاً زیاد و وجود مواد سخت تجزیه‌پذیر در داخل شیرابه، تصفیه بیولوژیکی به تنهایی قادر به بی‌خطر سازی شیرابه نبوده و برای رساندن کیفیت شیرابه به استانداردهای موجود، نیاز به تصفیه تکمیلی پس‌اب خروجی از واحدهای بیولوژیکی است. در این پژوهش در یک فرایند فتوکاتالیستی در مقیاس آزمایشگاهی، با استفاده هم‌زمان از نانوذرات ZnO و اشعه UV اقدام به تصفیه تکمیلی شیرابه کمپوست شد. بدین منظور تأثیر پارامترهای موثر بر فرایند شامل pH، غلظت نانو ذرات ZnO، توان لامپ‌های UV و مدت زمان واکنش بر حذف بار آلی و رنگ از شیرابه تصفیه شده به وسیله فرایند بیولوژیکی بررسی شد. در این پژوهش بیشینه راندمان حذف COD و رنگ از شیرابه به ترتیب به میزان ۶۰٪ و ۶۸٪ در pH برابر ۱۱، در حضور نانو ذرات با غلظت یک گرم بر لیتر، با استفاده از لامپ‌های UV با توان ۳۲ وات و پس از حدود ۲ ساعت حاصل شد. بر اساس نتایج به دست آمده حذف COD شیرابه به وسیله فرایند فتوکاتالیستی UV-ZnO با مدل سینتیکی واکنش‌های شبه مرتبه اول هماهنگی بیشتری داشته ( $R^2=0/99$ ) و ثابت سرعت واکنش آن در حدود  $0/38(\text{hr}^{-1})$  برآورد شد.

**واژگان کلیدی:** سینتیک، کمپوست، نانوذرات، اکسید روی، شیرابه، فتوکاتالیست

#### ۱- مقدمه

بنابراین با توجه به رشد جمعیت و تغییرات شرایط اقتصادی، فرهنگی و صنعتی کشور نیاز به مدیریت صحیح و علمی برای جلوگیری از تخریب محیط زیست و صرفه جویی در هزینه‌های مدیریت پسماند است.

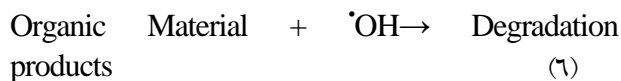
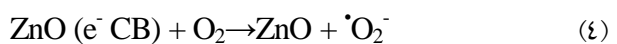
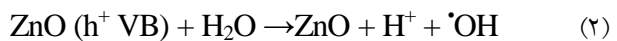
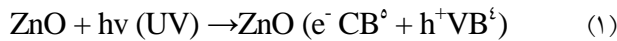
با افزایش تولید زیاله، شیرابه تولیدی ناشی از زیاله‌ها نیز افزایش می‌یابد. شیرابه یک نوع فاضلاب بسیار غلیظ است که در اثر عواملی چون آزاد شدن رطوبت مازاد مواد زائد، تجزیه مواد آلی موجود در مرکز دفن و یا عوامل خارجی مانند نفوذ آب‌های سطحی، آب باران و یا آب‌های زیرزمینی به درون مرکز دفن و یا پشته‌های تجزیه مواد آلی در فرایند تولید کمپوست؛ به وجود می‌آید. به طور معمول شیرابه حاوی طیف گسترده‌ای از مواد آلی، نیترژن آمونیاکی، فلزات سنگین، ترکیبات کلر دار آلی و نمک‌های معدنی است که کمیت

رشد اقتصادی و صنعتی دهه‌های اخیر در بیشتر کشورهای جهان و به سبب آن تغییر الگوی زندگی، باعث افزایش چشم‌گیر تولید زیاله‌های صنعتی و شهری شده است. در سال‌های اخیر، رشد تولید زیاله شهری هم به دلیل افزایش سرانه و هم به دلیل افزایش جمعیت، ادامه داشته است. به عنوان نمونه میزان تولید مواد زائد جامد در جهان مقدار ۱/۳ بیلیون تن در سال (معادل دوسوم کیلوگرم به ازای هر نفر در روز) در سال ۱۹۹۴ گزارش شده که این مقدار با افزایش ۳۱ درصدی به میزان ۱/۷ بیلیون تن در سال؛ در سال ۲۰۰۴ رسیده است [۱].

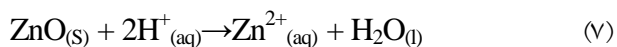
روند افزایشی تولید زیاله در کشور ما نیز از این قاعده جدا نبوده و اکنون در ایران روزانه بیش از ۴۰۰۰۰ تن زیاله تولید می‌شود [۲].

شده و حفره‌ها<sup>۳</sup> می‌توانند به شکل مستقیم یا غیر مستقیم تولید رادیکال هیدروکسیل کنند که این رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده، مواد آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کنند [۷].

در روابط ۱ تا ۶ معادلات واکنش‌های فتوکاتالیستی ZnO UV- شرایط قلیایی، که منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و تجزیه مواد آلی می‌شود، آورده شده است [۸].



لازم به گفتن است در pH اسیدی مطابق رابطه (۷) نانو ذرات اکسید روی در واکنش با یون  $\text{H}^+$  اکسیژن خود را از دست داده و به صورت محلول در آب تبدیل می‌شود.



در تصفیه شیرابه با استفاده از نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  به صورت دوغابی پس از مدت زمان ۱۲ ساعت و در pH برابر ۴ بیشترین راندمان حذف COD، BOD و TOC به ترتیب برابر با ۵۹، ۷۵ و ۸۰ درصد حاصل شده است [۹]. در پژوهش دیگری تصفیه تکمیلی شیرابه کهنه (۸ساله) مرکز دفن به وسیله نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  تحت تابش پرتو فرابنفش بررسی شد. بر اساس نتایج این تحقیق pH اولیه محلول، غلظت نانو ذرات و مدت زمان انجام واکنش‌ها از عوامل موثر در فرآیند فتوکاتالیستی بوده‌اند. در این پژوهش در شرایط بهینه راندمان حذف COD و رنگ به ترتیب به میزان ۶۰ و ۹۷ درصد گزارش شده است. همچنین نسبت BOD به COD از ۰/۰۹ به ۰/۳۹ افزایش یافته که بیانگر افزایش تجزیه پذیری بیولوژیکی شیرابه است [۱۰].

در مطالعه‌ای که به وسیله‌ی زمان‌خان و همکاران برای تصفیه فتوکاتالیستی فنول صورت گرفته است، با استفاده از نانو ذرات ZnO و اشعه UV در مدت زمان ۵ ساعت حذف ۹۰ درصدی فنول گزارش شده است [۱۱]. همچنین در مطالعه‌ی دیگری بیشترین

تصفیه مواد آلی موجود در شیرابه بر اساس اکسیژن مورد نیاز شیمیایی و بیولوژیکی (COD و BOD) قبل از تخلیه پساب در محیط‌های پذیرنده بررسی می‌شود [۳].

روش‌های متداول تصفیه شیرابه به سه دسته اصلی تقسیم بندی می‌شوند. دسته اول روش انتقال شیرابه است که به دو دسته بازگردانی شیرابه به مرکز دفن بهداشتی و انتقال شیرابه به شبکه جمع آوری فاضلاب و تصفیه آن به همراه فاضلاب شهری تقسیم بندی می‌شود، دسته دوم روش‌های بیولوژیکی بوده که خود به دو روش هوازی و بی‌هوازی تقسیم می‌شود و دسته سوم مربوط به روش‌های تصفیه شیمیایی و فیزیکی بوده که به فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی، جذب، ته‌نشینی شیمیایی، انعقاد و لخته سازی، شناورسازی و ته‌نشینی و اکسیداسیون پیشرفته تقسیم می‌شود [۴].

یکی از روش‌های متداول در تصفیه شیرابه استفاده از فرایندهای بیولوژیکی است. اما به دلیل بار آلی بسیار زیاد شیرابه و وجود مواد سخت تجزیه پذیر، تصفیه بیولوژیکی به تنهایی قادر به بی‌خطر سازی شیرابه نبوده و برای رساندن کیفیت شیرابه به استانداردهای موجود، نیاز به تصفیه تکمیلی پساب خروجی از واحدهای تصفیه بیولوژیکی است [۵].

یکی از راه‌کارهای مناسب برای تصفیه مواد سخت تجزیه‌پذیر استفاده از فرآیند فتوکاتالیستی است. استفاده از روش‌های فتوکاتالیستی با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد آن‌ها مانند تجزیه کامل آلاینده به آب و دی اکسید کربن، سادگی اجرا، مواد مصرفی کم و قابل استفاده دوباره و حذف آلاینده‌ها در مدت زمان کوتاه، مورد توجه پژوهشگران زیادی قرار گرفته است [۶].

این فرآیندها که در آن آلاینده‌های شیمیایی آلی به مواد معدنی تبدیل می‌شوند، برپایه تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل با قدرت اکسیداسیون بالا استوار بوده و بیشترین کارایی را در اکسیداسیون ترکیبات آلی مقاوم دارند. مولکول‌های تشکیل دهنده فتوکاتالیست‌ها مانند  $\text{TiO}_2$  و ZnO خاصیت نیمه رسانایی دارند. هنگامیکه انرژی یک فوتون برابر یا بیشتر از نیمه هدایتگر<sup>۱</sup> باشد نتیجه آن برانگیختن شکاف انرژی (Eg) الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت است که به علت تحریک الکترون باعث تولیدحفره در باند ظرفیت می‌شود. در pH خنثی و قلیایی الکترون‌های تحریک

3 Electron holes  
4 Positive hole-Valence band  
5 Conduction band

1 Semi conductor  
2 Energy gap

توان ۸ وات استفاده شد. همچنین به منظور ایجاد اختلاط مورد نیاز، از یک دستگاه پمپ هوادهی با ظرفیت ۱۰ لیتر بر دقیقه استفاده شد.

## ۲-۲- مواد و تجهیزات مورد استفاده

در این پژوهش برای وزن کردن مواد استفاده شده از ترازوی دیجیتالی مدل PLS360-3 شرکت KERN با دقت ۰/۰۰۱ گرم استفاده شد. دستگاه pH متر مدل Merohm 691 برای تنظیم pH شیرابه مورد استفاده قرار گرفت. همچنین برای جداسازی نانوذرات معلق در نمونه‌ها از سانتریفیوژ مدل Sigma 101 و برای ایجاد اختلاط از پمپ هوادهی SOBO مدل (SB-988) با دبی حداکثری ۱۰ لیتر بر دقیقه استفاده شد. برای اندازه‌گیری COD نمونه‌ها نیز از راکتور DRB 200 و دستگاه اسپکتروفتومتر DR 4000 ساخت شرکت Hach استفاده شد. همچنین از لامپ UVC-254 ساخت شرکت Jiangyin Feiyang کشور چین برای تولید پرتوهای UV و دستگاه UV-meter شرکت Lutron مدل RS-232 برای اندازه‌گیری شدت تابش، استفاده شد. نانو ذرات استفاده شده در این پژوهش که مشخصات آن در جدول ۱ ارائه شده نیز از شرکت Nano-US کشور آمریکا تامین شد.

(جدول ۱) مشخصات نانو ذرات اکسید روی استفاده شده

Product name	Zinc Oxide
Chemical Formula	ZnO
Size of particulates (nm)	10-30
Specific Area (m <sup>2</sup> /gr)	20-60
Purity	+99%
Density (gr/cm <sup>3</sup> )	5.6
Color	White to yellowish

Table 1. Characteristics of used ZnO nanoparticles

## ۲-۳- روش کار

برای انجام آزمایش‌ها ابتدا pH شیرابه به وسیله‌ی محلول‌های NaOH و یا H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> تنظیم و سپس ZnO با توجه به غلظت مورد نیاز به صورت دوغابی به آن اضافه شد. در ادامه با روشن کردن پمپ‌های هوادهی مخلوط حاصل به درون راکتور منتقل شد. سپس با توجه به توان مورد نیاز، تعداد مشخصی از لامپ‌های UVC روشن شده و فرایند تصفیه آغاز شد. با شروع واکنش، در فواصل زمانی مشخص، با باز نمودن شیر نمونه‌گیری نمونه‌های مورد نیاز برداشت

بازده حذف ۲- فنیل فنل به وسیله‌ی فرایند فتوکاتالیستی UV-ZnO در pH=۱۲ به میزان ۸۵ درصد گزارش شده است [۱۲].

با توجه به اینکه روش فتوکاتالیستی از مزایای ویژه‌ای نسبت به سایر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته برخوردار بوده و با در نظر گرفتن اینکه تاکنون از نانوذرات ZnO برای تصفیه تکمیلی شیرابه استفاده نشده است، هدف از انجام این پژوهش تصفیه تکمیلی شیرابه به روش فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات ZnO و تعیین سینتیک مربوطه انتخاب شد. در این پژوهش تاثیر پارامترهای مختلف شامل pH اولیه شیرابه، غلظت نانوذرات، شدت اشعه UV و مدت زمان واکنش‌ها بر راندمان حذف COD و رنگ از شیرابه بررسی شد و در پایان سینتیک واکنش‌های مربوطه تعیین شده است.

## ۲- مواد و روش‌ها

این پژوهش به صورت غیر پیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی انجام پذیرفته و در آن از مواد و تجهیزات مختلفی استفاده شده که در ادامه برای هر یک توضیحات لازم ارائه شده است.

شکل (۱) راکتور مورد استفاده در آزمایش

۱- جداره استوانه خارجی از جنس پلکسی گلاس ۲- جداره استوانه داخلی از جنس کوارتز ۳- لامپ‌های UVC ۴- لوله هوادهی ۵- شیر نمونه‌گیری

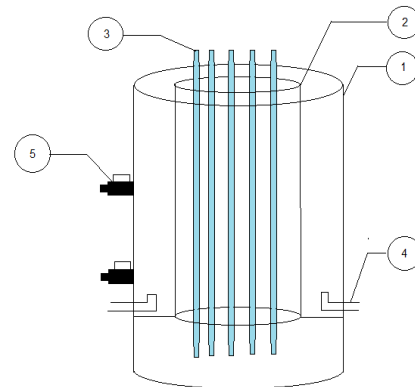


Fig. 1. Schematic of batch photo-reactor  
1- Plexiglas Reactor, 2- Quartz Pipe, 3- UVc lamps, 4- Aeration pipe, 5- Sampling Valve

## ۲-۱- راکتور استفاده شده

برای انجام آزمایش‌ها از یک راکتور استوانه‌ای به قطر ۱۱ سانتی‌متر و ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر و حجم مفید ۱ لیتر، از جنس پلکسی گلاس مطابق شکل (۱) استفاده شد. برای قرارگیری لامپ‌های UV، یک لوله از جنس کوارتز با قطر ۷ سانتی‌متر و ارتفاع ۲۰ سانتی‌متر در مرکز سامانه نصب شد. درون شیشه کوارتز، از ۵ عدد لامپ UVC با

شد.

در این مجموعه اجزاء زیاله مخلوط شهری که بخش اعظم آن را مواد قابل تجزیه بیولوژیکی تشکیل می‌دهد، در فرایندهای مختلف جداسازی می‌شود. در مدت جداسازی زیاله و همچنین فرایند تولید کمپوست از بخش قابل تجزیه بیولوژیکی پسماند، مقدار قابل توجهی شیرابه تولید می‌شود که پس از جمع‌آوری به تصفیه‌خانه موجود در سایت که بدین منظور احداث شده هدایت می‌شود.

در این تصفیه‌خانه، بار آلی شیرابه در فرایندهای مختلف بیولوژیکی به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد، اما هنوز بالاتر از میزان تعیین شده به وسیله استاندارد برای دفع در محیط‌های پذیرنده است.

لازم به گفتن است، در این پژوهش پس از انتقال شیرابه به آزمایشگاه ابتدا نمونه‌ها از کاغذ صافی عبور نموده و سپس تا زمان انجام آزمایش به منظور جلوگیری از وقوع تغییرات احتمالی در خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی در ظروف پلاستیکی در بسته و در دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شد. سایر مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش نیز از نوع آزمایشگاهی و از شرکت‌های معتبر تهیه شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آزمایش‌های شاهد

در یک واکنش فتوکاتالیستی عواملی چون اکسید کننده، فتوکاتالیست و عامل انرژی که در اینجا پرتوهای UV است؛ باعث پیشبرد فرآیند می‌شوند. به منظور بررسی اثرگذاری هر یک از این عوامل در فرایند فتوکاتالیستی، در مرحله اول تاثیر هر کدام از این پارامترها به طور مستقل و ترکیبی بدون حضور هم‌زمان تمامی عوامل بر راندمان سیستم ارزیابی شد. همان‌گونه که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، حضور فتوکاتالیست (نانو ذرات ZnO) با غلظت یک گرم بر لیتر به تنهایی (عدم حضور اشعه UV) تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر راندمان حذف بار آلی از شیرابه نداشته و پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه تنها ۲٪ از COD محلول حذف شده است. دلیل این امر را می‌توان به عدم برانگیختگی نانو ذرات به دلیل عدم وجود پرتوهای UV و در نتیجه عدم تولید رادیکال‌های هیدروکسیل مرتبط دانست. میزان COD حذف شده در این شرایط نیز احتمالاً از طریق جذب سطحی به وسیله نانو ذرات حاصل شده است.

در فرایندهای هوادهی تنها، استفاده هم‌زمان از هوادهی و فتوکاتالیست و همچنین استفاده از اشعه UV به تنهایی نیز به ترتیب مقادیر حذف ۳/۵٪، ۴٪ و ۸٪ به دست آمده است. همان‌گونه که

به منظور جداسازی نانو ذرات از شیرابه، نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه سانترفیوژ (۳۰۰۰ دور بر دقیقه) قرار گرفته و سپس آزمایش روی آنها انجام پذیرفت. در این پژوهش COD نمونه‌ها طبق روش Standard Method-5220C تعیین شد [۱۳]. به منظور آنالیز رنگ نمونه‌ها نیز با تاباندن نور با طول موج بین ۳۸۰ تا ۷۸۰ نانومتر به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر به نمونه و اندازه‌گیری پراکنش آن، میزان رنگ طبق روش ASTM E308-95 بر حسب واحد Gardner محاسبه شد [۱۴].

#### ۲-۴- روش تهیه محلول نانو ذرات

به منظور تهیه محلول دوغابی ZnO ابتدا ۲۰ گرم از نانو ذرات به یک لیتر محلول آب مقطر- متانول (با نسبت حجمی ۲۵٪) اضافه شد. سپس محلول به دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۲۰ درجه سلسیوس با دور ۱۵۰۰ rpm به شدت مخلوط شد. در نهایت نیز محلول حاصل به مدت ۱۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفته تا نانو ذرات کلوخه شده از هم جدا شده و سوسپانسیون یکنواخت حاصل شود.

#### ۲-۵- شیرابه استفاده شده

شیرابه استفاده شده در این مطالعه که متوسط برخی از پارامترهای آن در جدول (۲) آورده شده از خروجی تصفیه‌خانه شیرابه کارخانه کمپوست گرگان تهیه شد.

(جدول ۲) ویژگی‌های شیرابه استفاده شده

Parameter	Quantity	Unit
COD	800	(mg/L)
BOD <sub>5</sub>	125	(mg/L)
BOD <sub>5</sub> /COD	0.15	-
TS	8000	(mg/L)
TSS	200	(mg/L)
EC	13	(mS/cm)
pH	9	-
Color	7	(Gardner)
Turbidity	80	(NTU)
Alkalinity	605	(mg/L) as CaCO <sub>3</sub>

Table. 2. Used leachate characteristics

اشاره شد نانو ذرات ZnO در pHهای اسیدی (کمتر از ۴) به دلیل واکنش با یونهای  $H^+$  اکسیژن خود را از دست داده و به صورت محلول در آب درآمده و خاصیت فتوکاتالیستی خود را از دست می‌دهند [۴]. بنابراین تاثیر pH کمتر از ۵ نیز در این پژوهش بررسی قرار نشده است.

تاثیر pH بر راندمان حذف رنگ از شیرابه نیز در شکل (۴) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش pH و قلیایی شدن محلول، مانند میزان حذف COD، راندمان حذف رنگ نیز افزایش می‌یابد. به گونه‌ای که در pH برابر ۱۱ به بیشترین مقدار خود به میزان ۶۸ درصد می‌رسد. بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده pH برابر ۱۱ به عنوان pH بهینه برای انجام سایر آزمایش‌ها انتخاب شد.

شکل (۴) تاثیر pH بر راندمان حذف رنگ شیرابه  
([ZnO]= 1 gr/L, UV= 32 W, Time= 3 hr.)

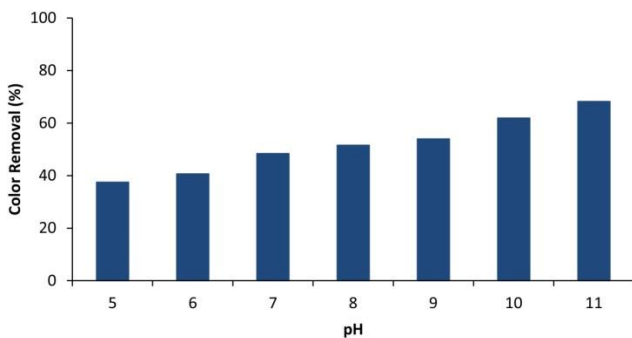


Fig. 4. Effect of pH on the color removal efficiency  
([ZnO]= 1 gr/L, UV= 32 W, Time= 3 hr)

دلیل افزایش راندمان حذف در pHهای قلیایی در مقایسه با شرایط اسیدی، بیشتر شدن یونهای  $OH^-$  در محیط و در نتیجه بیشتر شدن احتمال تشکیل رادیکالهای هیدروکسیل در داخل راکتور است [۱۵]. در پژوهش مشابه بیشترین بازده حذف ۲- فنیل فنل به وسیلهی فرایند فتوکاتالیستی UV-ZnO نیز در pH برابر ۱۲ گزارش شده است [۱۲]. در پژوهش دیگر بیشینه حذف آنیلین از پساب سنتتیک به میزان بیش از ۷۶٪ در pH قلیایی حاصل شده است [۱۶].

### ۳-۳- تاثیر غلظت نانو ذرات

غلظت‌های مختلف نانو ذرات در حالت دوغابی، می‌تواند در سرعت و راندمان حذف آلاینده‌ها تاثیرگذار باشد. به منظور بررسی تاثیر این پارامتر بر حذف بار آلی شیرابه آزمایش‌هایی در pH برابر ۱۱ و توان

مشاهده می‌شود در این آزمایش‌ها بیشینه راندمان حذف COD به میزان ۱۲/۵ درصد در هنگام استفاده هم‌زمان از اشعه UV و هوادهی به دست آمده است.

شکل (۲) آزمایش‌های شاهد  
UV:40W ZnO:1gr/L هوادهی: ۲ لیتر بر دقیقه)

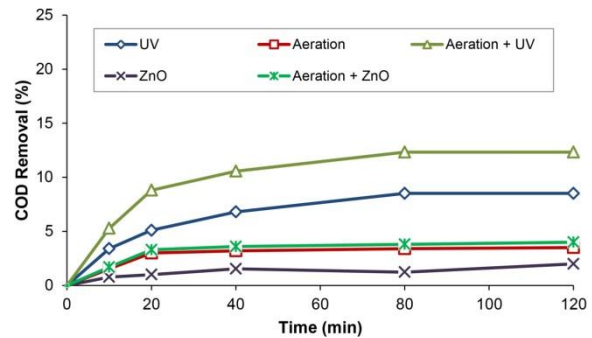


Fig. 2. Reference Experiments  
(UV=40W, [ZnO]=1 gr/L, Aeration=2 L/min)

### ۲-۳- تاثیر pH

یکی از پارامترهای موثر در فرایندهای فتوکاتالیستی pH محلول است. میزان pH اولیه می‌تواند عواملی چون بار سطحی، پتانسیل اکسیداسیون و احیا و موقعیت باندهای انرژی نانو ذرات را تحت تاثیر قرار دهد. شکل (۳) راندمان حذف COD شیرابه در pHهای مختلف، با استفاده از ZnO با غلظت یک گرم بر لیتر و لامپ‌های UV با توان ثابت ۳۲ وات را نشان می‌دهد.

شکل (۳) تاثیر pH بر راندمان حذف COD شیرابه  
(UV= 32 w, [ZnO]= 1 gr/L)

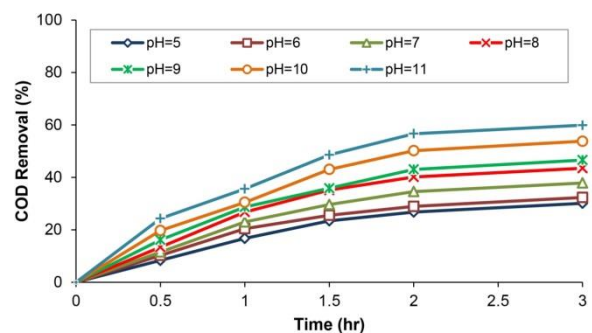


Fig. 3. Effect of pH on the COD removal efficiency  
([ZnO]= 1 gr/L, UV= 32 w)

همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش pH راندمان حذف نیز افزایش یافته؛ به گونه‌ای که در pH برابر ۱۱ بیشترین راندمان حذف به میزان ۶۰٪ حاصل شده است. به دلیل اقتصادی نبودن pHهای بالا در مقیاس واقعی، در این پژوهش از انجام آزمایش در pHهای بالاتر چشم‌پوشی شده است. همچنین همان‌گونه که قبلاً نیز بدان

قرار دادن آن‌ها تحت تابش اشعه‌ی UV، میزان نور UV عبوری از محلول اندازه‌گیری شد. همان‌گونه که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت نانوذرات ZnO کدورت محلول افزایش یافته و نفوذ نور UV به درون محلول کاهش و در غلظت ۱/۵ گرم بر لیتر ZnO به حداقل خود رسیده است.

به منظور بررسی تاثیر غلظت فتوکاتالیست بر حذف رنگ نیز آزمایش‌ها تکرار و میزان حذف رنگ در مقاطع زمانی مختلف اندازه‌گیری شد. همان‌گونه که در شکل (۷) نشان داده شده است؛ بعد از گذشت ۳ ساعت، راندمان حذف رنگ برای غلظت‌های ۰/۲۵، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ گرم بر لیتر از فتوکاتالیست به ترتیب برابر ۳۶، ۶۷، ۵۹ و ۵۵ درصد بوده است. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده، غلظت نانوذرات به میزان ۱gr/L به عنوان مبنای انجام آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

شکل (۷) تاثیر غلظت نانوذرات در حذف رنگ شیرابه (pH=11, UV=32W)

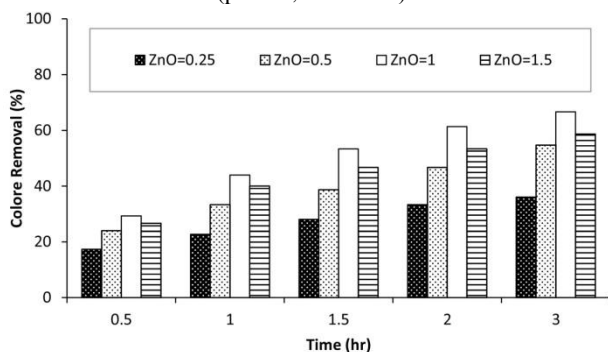


Fig. 7. Effect of ZnO concentration on the color removal efficiency (pH=11, UV=32W)

در پژوهش مشابه در هنگام تصفیه فاضلاب حاوی رنگ Acid Yellow 23 به وسیله‌ی فرایند فتوکاتالیستی UV-ZnO با افزایش غلظت نانوذرات تا میزان ۰/۷۵ گرم بر لیتر، افزایش راندمان حذف و با افزایش بیشتر غلظت نانوذرات؛ به دلیل افزایش میزان کدورت و کاهش نفوذ پرتوهای UV به درون محلول رنگزا، کاهش راندمان حذف گزارش شده است [۱۸].

### ۳-۴- تاثیر توان لامپ‌های UV

توان لامپ یکی دیگر از پارامترهای تاثیر گذار در فرایندهای فتوکاتالیستی است. برای بررسی اثر این عامل بر راندمان سیستم، آزمایش‌ها با استفاده از لامپ‌های UV با توان بین ۸ تا ۴۰ وات (با استفاده از ۵ عدد لامپ UVC با توان ۸ وات) تکرار شد. همان‌گونه

تابش نور UV برابر ۳۲ وات انجام شد که نتایج آن در شکل (۵) آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت نانو ذرات از ۰/۲۵ به یک گرم بر لیتر راندمان حذف COD نیز افزایش یافته است. اما در ادامه با افزایش غلظت نانو ذرات به ۱/۵ گرم بر لیتر راندمان حذف COD با کاهش همراه بوده است.

شکل (۵) تاثیر غلظت فتوکاتالیست در حذف COD (pH=11, UV=32W)

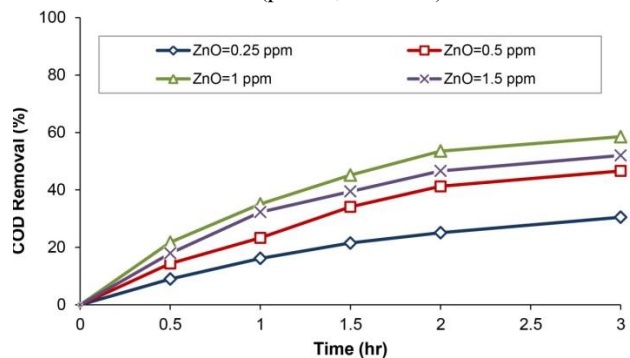


Fig. 5. Effect of ZnO concentration on the COD removal efficiency (pH=11, UV=32W)

شکل (۶) بررسی تاثیر غلظت ZnO بر کدورت و میزان نفوذ UV در محلول

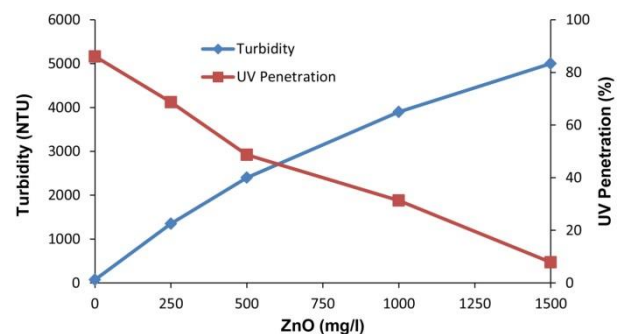


Fig. 6. Effect of ZnO concentration on the turbidity and penetration of UV light

در این فرایند در ابتدا با افزایش غلظت نانوذرات، به دلیل افزایش سایت‌های فعال موجود در سطح نانوذرات و در نتیجه بالا رفتن امکان ایجاد حفره‌های الکترونی، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد. اما در ادامه با بیشتر شدن غلظت نانوذرات از مقدار ۱ گرم بر لیتر، به دلیل افزایش کدورت و تشدید پدیده پراکنش نور به وسیله‌ی نانوذرات، نفوذ نور UV به درون شیرابه کمتر شده و سرعت واکنش کاهش می‌یابد [۱۷]. به منظور بررسی این پدیده، ۴۰ میلی لیتر شیرابه حاوی هر یک از غلظت‌های ۰/۲۵، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ گرم بر لیتر ZnO تهیه شده و پس از اندازه‌گیری مقدار کدورت، با

حذف در هنگام استفاده از لامپ‌های با توان ۳۲ و ۴۰ وات و با لحاظ میزان مصرف انرژی؛ توان ۳۲ وات به عنوان مبنای انجام آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. در پژوهش مشابه در هنگام حذف تریفتالیک اسید به وسیله‌ی فرایند فتوکاتالیستی (UV-ZnO) با استفاده از ۲، ۴ و ۸ عدد لامپ UV<sub>C</sub> با توان ۸ وات، به ترتیب راندمان‌های حذف ۷۰، ۹۰ و ۹۸ درصد گزارش شده است [۱۹].

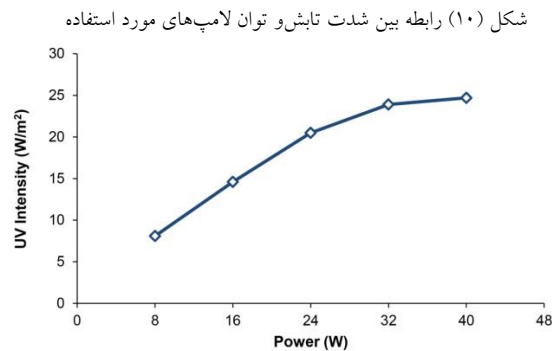


Fig. 10. The relationship between the intensity and power of the lamps

### ۳-۵- زمان بهینه واکنش

به منظور بررسی تاثیر زمان بر راندمان حذف بار آلی و رنگ، آزمایش‌ها در شرایط بهینه به دست آمده از مراحل قبل (pH=11) بر اساس نتایج حاصل، در ۲ ساعت اول فرایند، سرعت پیشرفت واکنش‌ها نسبتاً بالا بوده و در این مدت زمان بیشینه راندمان حذف COD و رنگ به ترتیب به میزان ۶۰ و ۶۸ درصد حاصل شد. اما در ادامه سرعت واکنش‌ها کاهش یافته به گونه‌ای که پس از گذشت ۸ ساعت از شروع فرایند، راندمان حذف COD به ۶۲ و حذف رنگ به ۷۲ درصد رسید. با توجه به عمر رادیکال‌های هیدروکسیل که بسیار کوتاه و در حد چند نانو ثانیه است، رادیکال‌های هیدروکسیل تنها در محل تشکیل یا نقطه‌ای بسیار نزدیک به آن می‌توانند باعث اکسیداسیون ترکیبات آلی شوند [۱۵]. بنابراین از آنجائی که در فرایند فتوکاتالیستی عامل اصلی اکسیداسیون رادیکال‌های هیدروکسیل است، در اوایل واکنش، به دلیل حضور آلاینده بیشتر در محل تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل، تغییرات راندمان در واحد زمان بیشتر خواهد بود [۲۰].

با توجه به موارد گفته شده و در نظر گرفتن افزایش ناچیز راندمان حذف پس از گذشت زمان ۲ ساعت، این مدت زمان به عنوان زمان ماند بهینه انتخاب شد.

که در شکل (۸) مشاهده می‌شود راندمان حذف COD پس از مدت زمان ۳ ساعت در pH برابر ۱۱ و در حضور ۱ gr/L اکسید روی، برای شدت توان‌های ۸، ۱۶، ۲۴، ۳۲ و ۴۰ وات به ترتیب برابر ۳۰، ۴۳، ۵۳، ۶۱ و ۶۳ درصد بوده است.

شکل (۸) تاثیر توان لامپ‌های UV بر راندمان حذف COD (pH=11, ZnO= 1 gr/L)

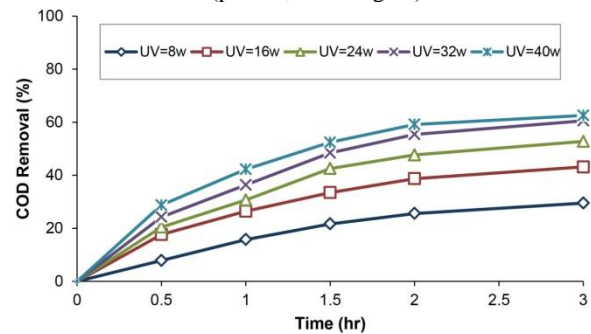


Fig. 8. Effect of UV lamps power on the COD removal efficiency (pH=11, ZnO= 1 gr/L)

در شکل (۹) نیز نتایج حاصل از حذف رنگ در توان‌های مختلف لامپ UV نمایش داده شده است. نتایج به دست آمده از این آزمایش‌ها، راندمان‌های حذف رنگ ۳۶، ۵۱، ۵۸، ۷۰ و ۷۱ درصدی پس از ۳ ساعت تابش اشعه UV به ترتیب در توان‌های ۸، ۱۶، ۲۴، ۳۲ و ۴۰ وات را نشان می‌دهد.

شکل (۹) تاثیر توان لامپ‌های UV بر راندمان حذف رنگ شیره (pH=11, ZnO= 1 gr/L)

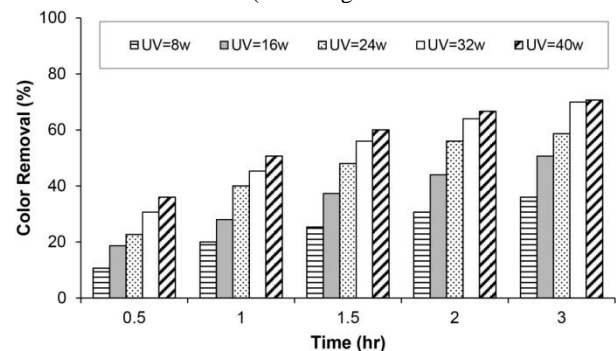


Fig. 9. Effect of UV lamps power on the color removal efficiency (pH=11, ZnO= 1 gr/L)

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزایش توان لامپ از ۳۲ به ۴۰ وات تاثیر قابل توجهی بر راندمان حذف COD و رنگ ندارد. با توجه به (شکل ۱۰)، دلیل این پدیده را می‌توان به عدم وجود رابطه خطی بین توان لامپ‌ها (تعداد لامپ‌ها) و میزان شدت تابش پرتوهای UV مرتبط دانست. بنابر این با توجه به تفاوت اندک بین راندمان

جدول (۳) مقایسه نتایج مشابه پیشین با تحقیق حاضر

Catalyst Used	Pollutant	System	Nanoparticles Concentration (gr/l)	pH	UVc Source	Retention Time (hr)	Removal Efficiency	Refrence
TiO <sub>2</sub>	Leachate	Slurry	2	4	UVc Lamp	-	60% (COD)	[10]
TiO <sub>2</sub>	Leachate	Slurry	1	4	UVc Lamp	-	80% (COD) 90% (TOD)	[9]
ZnO	Textiles wastewater	Slurry	2	4	UVc Lamp	4	80% (Color)	[21]
ZnO	Phenol	Slurry	1	7	Solar Light	6	90% (Phenol) 70% (COD)	[22]
ZnO	Methyl Red	Slurry	1	7	Solar Light	2	95% (Color) 80% (COD)	[23]
ZnO	Leachate	Slurry	1	11	UVc Lamp	2	60% (COD) 68% (Color)	Present Study

Table 3. Compare the results with the results of previous similar studies

اول فرایند که محدوده زمانی ۰ تا ۲ ساعت را در بر می گیرد، مقدار ضریب همبستگی برای مدل برابر ۰/۹۹۶۷ و در بخش دوم فرایند که در محدوده ۲ تا ۸ ساعت قرار دارد، ضریب همبستگی برابر ۰/۹۷۵ است. در جدول (۴) نیز نتایج حاصل از بررسی سایر مدل-های سینتیکی آورده شده است. با توجه به اینکه ضرایب همبستگی به دست آمده نزدیک به هم بوده و امکان تشخیص مدل سینتیکی بهتر فراهم نبود، از پارامتر خطای جذر میانگین مربعات (RMSE<sup>1</sup>) مطابق رابطه (۹) استفاده شد.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{obs,i} - X_{mo del,i})^2}{n}} \quad (9)$$

در این رابطه  $X_{obs}$  مقدار واقعی COD حاصل از آزمایش و  $X_{model}$  مقدار به دست آمده از مدل سازی سینتیکی است. همچنین به دلیل اختلاف در ابعاد و واحدهای موجود بین سه مدل سینتیکی بررسی شده در این آزمایش، برای ایجاد امکان مقایسه بین نتایج حاصل از آن‌ها، موارد به دست آمده به وسیله‌ی رابطه (۱۰) نرمال سازی شد. بدین ترتیب هر چه عدد حاصل کوچک‌تر باشد، نشان دهنده‌ی اختلاف کمتر داده‌های حاصل از آزمایش واقعی با مدل سینتیکی است.

$$NRMSE = \frac{RMSE}{X_{obs,max} - X_{obs,min}} \quad (10)$$

بنابراین همان‌گونه که نتایج حاصل از NRMSE و ضرایب همبستگی در جدول (۴) نشان می‌دهد، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند مورد نظر در شرایط بهینه از میان مدل‌های سینتیکی مورد بررسی با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول هماهنگی بیشتری دارد.

نتایج این پژوهش با نتایج به دست آمده از سایر پژوهش‌های مشابه در جدول (۳) مقایسه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود راندمان حذف COD در مطالعات مختلف بین ۶۰ تا ۹۰٪ در تغییر بوده که قابلیت نسبتاً خوب فرایند فتوکاتالیستی در تصفیه ترکیبات سخت تجزیه پذیر را نشان می‌دهد.

لازم به گفتن است که بر اساس بررسی‌های به عمل آمده تاکنون در خصوص تصفیه تکمیلی شیرابه با استفاده از نانوذرات ZnO اطلاعاتی منتشر نشده بنابراین امکان اظهار نظر در خصوص راندمان حذف در سیستم استفاده شده در این پژوهش وجود ندارد.

### ۳-۶- سینتیک فرایند

یکی از مدل‌هایی که برای تعیین سینتیک واکنش‌های فتوکاتالیستی به منظور حذف مواد آلی به کار می‌رود مدل لانگمایر-هینشلوود مطابق رابطه (۷) است. در این مدل R بیان‌گر سرعت واکنش، C غلظت واکنش دهنده، t زمان واکنش،  $K_r$  ثابت سینتیک و  $K_{ad}$  ثابت تعادل جذب است [۱۸].

$$R = \frac{dC}{dt} = \frac{KrKdC}{1+KadC} \quad (7)$$

در صورتی که میزان جذب و یا غلظت واکنش دهنده کم باشد، معادله (۷) تبدیل به سینتیک شبه مرتبه اول شده که با انتگرال گیری و در نظر گرفتن  $C_0$  به عنوان غلظت اولیه آلاینده، مطابق معادله (۸) بیان می‌شود:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -K_r K_{ad} t = -K_{app} t \quad (8)$$

بدین ترتیب با رسم نمودار  $-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$  در مقابل t مطابق شکل (۱۱) می‌توان ثابت سینتیک ظاهری ( $K_{app}$ ) که همان حاصلضرب  $K_r$  در  $K_{ad}$  است را به دست آورد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در بخش

1 Root mean square error



بیولوژیکی به تنهایی قادر به تصفیه کامل آن نیست. بنابراین استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته مانند فرایند فتوکاتالیستی UV-ZnO با وجود هزینه بالای آن، برای تصفیه تکمیلی شیرابه می‌تواند مفید باشد.

- در تصفیه فتوکاتالیستی به وسیله نانوذر ZnO با افزایش pH قدرت تصفیه نیز افزایش یافته به گونه‌ای که در pH برابر با ۱۱ بیشترین راندمان حذف رنگ و COD حاصل شد.

- افزایش غلظت فتوکاتالیست تا یک گرم در لیتر، باعث افزایش سایت‌های فعال و در نتیجه افزایش امکان برانگیختگی به وسیله پرتوهای UV و در پایان افزایش راندمان حذف می‌شود، اما در ادامه با افزایش غلظت نانوذر تا بیش از یک گرم در لیتر به دلیل بالا رفتن کدورت و کاهش نفوذ نور UV به درون محلول راندمان حذف کاهش می‌یابد.

- با افزایش توان لامپ‌های UV از ۸ به ۳۲ وات راندمان حذف نیز افزایش یافته اما در ادامه به دلیل عدم وجود رابطه خطی بین توان لامپ‌ها (تعداد لامپ‌ها) و شدت تابش پرتوهای UV، با افزایش توان لامپ‌ها به ۴۰ وات تغییر قابل توجهی در راندمان حذف مشاهده نشد.

- در شرایط بهینه (pH=۱۱, ZnO=۱gr/L, UVc=۳۲w)، پس از گذشت مدت زمان ۲ ساعت، بیشینه راندمان حذف COD و رنگ به ترتیب برابر ۶۰ و ۶۸ درصد به دست آمد.

- نتایج حاصل از بررسی مدل‌های سینتیکی نشان می‌دهد که تصفیه تکمیلی شیرابه کمپوست با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی UV-ZnO در شرایط بهینه از میان مدل‌های سینتیکی مورد بررسی با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول هماهنگی بیشتری دارد.

- با توجه به COD اولیه شیرابه به میزان حدود ۸۰۰ mg/L و همچنین در نظر گرفتن استانداردهای سازمان حفاظت محیط زیست کشور، فرایند فتوکاتالیستی UV/ZnO قادر به کاهش بار آلی شیرابه مورد استفاده به کمتر از مقادیر استاندارد نبوده و در این خصوص باید از فرایندهای تکمیلی دیگری بهره جست.

## ۵- قدردانی و تشکر

بدینوسیله از اداره پژوهش دانشگاه تربیت مدرس و همچنین ستاد ویژه توسعه فناوری نانو برای حمایت تشویقی از این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

شکل (۱۱) سینتیک شبه مرتبه اول واکنش فتوکاتالیستی

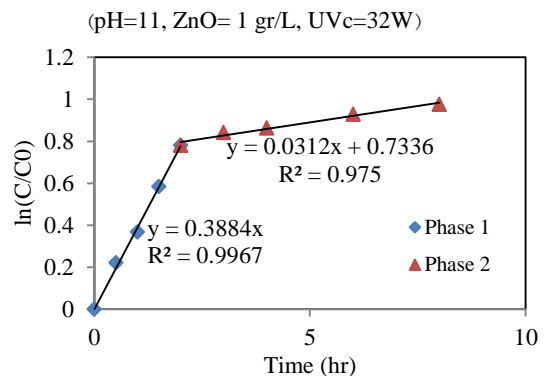


Fig. 11. Kinetic of pseudo – first – order photocatalytic reaction

جدول (۴) نتایج حاصل از بررسی مدل‌های سینتیکی

Model	phase	K	R <sup>2</sup>	NRMSE
Zero Order	First	-201.6 (mg. l <sup>-1</sup> . hr <sup>-1</sup> )	0.97	0.062
	Second	9.1 (mg. l <sup>-1</sup> . hr <sup>-1</sup> )	0.96	0.56
Pseudo first Order	First	0.39 (hr <sup>-1</sup> )	0.99	0.022
	Second	0.03 (hr <sup>-1</sup> )	0.98	0.046
Pseudo Second Order	First	0.78 (l. gr <sup>-1</sup> . hr <sup>-1</sup> )	0.97	0.060
	Second	0.11 (l. gr <sup>-1</sup> . hr <sup>-1</sup> )	0.95	0.055

Table 4. The results of kinetic models studies

در پژوهش مشابه در هنگام تصفیه فتوکاتالیستی فاضلاب حاوی رنگ Acid Yellow 23 با استفاده از نانوذر اکسید روی تبعیت فرایند از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول با ضریب همبستگی بیشتر از ۰/۹۹ گزارش شده است [۱۸]. در پژوهش دیگری نتایج حذف فنل به وسیله روش فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذر ZnO نشان دهنده پیروی فرایند از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بوده است [۲۴].

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش تصفیه تکمیلی شیرابه کمپوست به وسیله فرایند فتوکاتالیستی UV-ZnO به صورت دوغابی در مقیاس آزمایشگاهی بررسی و تاثیر پارامترهای pH، غلظت فتوکاتالیست، شدت اشعه UV و مدت زمان واکنش بر راندمان حذف بار آلی و رنگ تعیین شد که خلاصه نتایج حاصل این‌گونه است:

- به دلیل وجود مواد سخت تجزیه پذیر در شیرابه، روش‌های

## References

- Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1496.
- [14] ASTM E308-13, Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- [15] Barakat, M. A., Schaeffer, H., Hayes, G., & Ismat-Shah, S. (2005). Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 57(1), 23-30.
- [16] Dehghani fard E., Jonidi Jafari A., Rezae Kalantari R., Gholami M., Esrafil A. (2012) Photocatalytic Removal of Aniline from Synthetic Wastewater using ZnO Nanoparticle under Ultraviolet Irradiation. *Iranian Journal of Health & Environment*, 5(2), 167-177.
- [17] Pardeshi, S. K., & Patil, A. B. (2009). Solar photocatalytic degradation of resorcinol a model endocrine disrupter in water using zinc oxide. *Journal of hazardous materials*, 163(1), 403-409.
- [18] Behnajady, M. A., Modirshahla, N., & Hamzavi, R. (2006). Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1), 226-232.
- [19] Shafaei, A., Nikazar, M., & Arami, M. (2010). Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysis: Comparative study. *Desalination*, 252(1), 8-16.
- [20] Fujishima A, Rao T.N., Tryk D.A. (2000). "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 1, No. 1, pp. 1-21.
- [21] Tavares, C. R., Ribeiro, V. A., & Volpe, A. L. (2014). Evaluation of the photo-catalytic oxidation process with commercial ZnO for real textiles wastewaters treatment. *Evaluation*, 3(12), 01-07.
- [22] Yusoff, N., Ong, S. A., Ho, L. N., Wong, Y. S., & Khalik, W. (2014). Degradation of phenol through solar-photocatalytic treatment by zinc oxide in aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, (ahead-of-print), 1-8.
- [23] Singh, N. K., Saha, S., & Pal, A. (2015). Solar light-induced photocatalytic degradation of methyl red in an aqueous suspension of commercial ZnO: a green approach. *Desalination and Water Treatment*, 53(2), 501-514.
- [24] Shukla, P. R., Wang, S., Ang, H. M., & Tade, M. O. (2010). Photocatalytic oxidation of phenolic compounds using zinc oxide and sulphate radicals under artificial solar light. *Separation and Purification Technology*, 70(3), 338-344.
- [1] Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2009). An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. *Journal of hazardous materials*, 171(1), 54-60.
- [2] Nasiri, A., Mokhtarani, N., Ganjidoust, H. (2012). Post treatment of composting leachate by means of ozonation and granular activated carbon (GAC) adsorption. *Modares civil engineering journal*, Vol.12, No.1, Spring 2012.
- [3] Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F., & Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of hazardous materials*, 150(3), 468-493.
- [4] Wiszniowski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., & Weber, J. V. (2006). Landfill leachate treatment methods: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 4(1), 51-61.
- [5] Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. A. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the total environment*, 409(20), 4141-4166.
- [6] Priya, S. S., Premalatha, M., & Anantharaman, N. (2008). Solar Photocatalytic Treatment of Phenolic Wastewater Potential, Challenges and Opportunities. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 3(6), 36-41.
- [7] Akyol, A., & Bayramoglu, M. (2010). Photocatalytic performance of ZnO coated tubular reactor. *Journal of hazardous materials*, 180(1), 466-473.
- [8] Ollis, D. F., Pelizzetti, E., & Serpone, N. (1991). Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science & Technology*, 25(9), 1522-1529.
- [9] Cho, S. P., Hong, S. C., & Hong, S. I. (2002). Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(2), 125-133.
- [10] Jia, C., Wang, Y., Zhang, C., & Qin, Q. (2011). UV-TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of landfill leachate. *Water, Air, & Soil Pollution*, 217(1-4), 375-385.
- [11] Zamankhan, H., Ayati, B., ganjidoust, H. (2012). Photocatalytic degradation of phenol by nano ZnO immobilized on concrete substrate, *journal of chemistry and chemical engineering of iran*, vol.31, No.3&4, 9-19.
- [12] Khodja, A. A., Sehili, T., Pilichowski, J. F., & Boule, P. (2001). Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO<sub>2</sub> and ZnO in aqueous suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141(2), 231-239.
- [13] American Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA), and the Water Environment Federation (WEF). (2012). Standard

# Kinetics Study of UV-ZnO Photocatalytic Process for Post Treatment of Composting Leachate

Alireza Ranjbari<sup>1</sup>, Nader Mokhtarani<sup>2\*</sup>

1. MSc in Environmental Eng., Civil and Environmental Eng. Faculty, tmu,
2. Assistant Professor, Civil and Environmental Eng. Faculty, tmu

mokhtarani@modares.ac.ir

## Abstract

Economic and industrial growth of the recent decades in most countries and the changing pattern of life, cause a dramatic increase in the production of industrial and urban waste. Considering population growth and economic, cultural and industrial changes, it's necessary to have a proper management plan to prevent environmental damage and save the cost of waste management. One of the issues associated with urban waste management is controlling and treatment of leachate. Leachate treatments methods are classified into three groups include: leachate transmission; biodegradation techniques and physiochemical treatment methods. Due to its reliability, simplicity and high cost-effectiveness, biological processes are the most conventional methods in leachate treatments. However, due to high organic load and presence of refractory contaminants in leachate, biological treatment alone cannot remove all of the organic matters from leachate. Therefore, to meet discharge standards, additional treatment is required to remove the remaining materials from biologically treated leachate. Photocatalytic processes have been proven to be an appropriate technology for final treatment of these types of wastes. In this study the capability of UV-ZnO photocatalytic process as a post treatment method for composting leachate was examined at laboratory scale and in batch mode. The effect of some factors such as initial pH, catalyst concentration, light intensity and reaction time on the removal of organic load and color of leachate were investigated. Biological pre-treated leachate samples were collected from the effluent of leachate treatment facility of a composting plant in north of Iran. The leachate samples have been collected in 20 L plastic containers transported to the laboratory and immediately stored in refrigerator at 4°C to minimize any changes in its physical, chemical, and biological properties until the experiments were carried out. A Plexiglas column with 110 mm inner diameter and 300 mm height were used to conduct experiments. UV<sub>C</sub> lamps (as the source of irradiation) with different power levels were placed inside a quartz tube (external diameter 0.026m) mounted at the axial centre of the reactor. In each experiment, a specified amount of nano particle was added to leachate into the reactor, at ambient temperature and under a specified amount of UV<sub>C</sub> radiation. In order to prevent the settling of nano particles, air was continuously injected into the column through a diffuser at the bottom of the reactor. Samples were taken periodically from the reactor for analysis. Prior to analysis, the liquid samples were centrifuged at 3000 rpm for 10 min to remove all suspended particles. In order to prevent reflection and scattering of UV radiation in the environment, the reactor was covered with a thick layer of aluminum foil. Based on the results of experiments, after 120 minutes of radiation with 32 W UV<sub>C</sub> lamps in pH 11 and in the presence of 1 gr/L of slurry nanoparticles (ZnO), maximum COD and color removal were achieved to be 60% and 68%, respectively. In kinetic studies of batch UV-ZnO photocatalytic process, a pseudo-first order model with reaction rate constant of 0.38 hr<sup>-1</sup> was found to fit well (R<sup>2</sup>= 0.99) with the experimental results.

**Keywords:** Kinetics, compost, nanoparticles, zinc oxide, leachate, photocatalyst.