

# تصفیه تکمیلی شیرابه کمپوست با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی $UV/TiO_2$

دکتر نادر مختارانی\*<sup>۱</sup>، سعید خدابخشی<sup>۲</sup> و بیتا آیتی<sup>۳</sup>

۱- استادیار دانشگاه تربیت مدرس گروه عمران و محیط زیست

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد عمران و محیط زیست

۳- دانشیار دانشگاه تربیت مدرس عمران و محیط زیست

mokhtarani@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۳/۳/۱]

تاریخ دریافت: [۱۳۹۲/۶/۱۳]

**چکیده-** یکی از اقدامات لازم در خصوص مدیریت پسماند، جمع‌آوری و تصفیه شیرابه است. تاکنون از روش‌های مختلفی برای تصفیه شیرابه استفاده شده که یکی از این روش‌ها که به تازگی مورد توجه قرار گرفته، فرایند فتوکاتالیستی است. در این پژوهش تصفیه تکمیلی شیرابه کمپوست با استفاده از نانو ذرات  $TiO_2$  تثبیت شده بر بستر بتنی و با تابش نور UV، در مقیاس آزمایشگاهی بررسی شد. شیرابه استفاده شده از خروجی تصفیه‌خانه یکی از مراکز تولید کمپوست کشور که در دو مرحله تصفیه بیولوژیکی می‌شود تامین شد. در این فرایند از لامپ‌های UV-C با توان‌های مختلف در محدوده ۸-۱۰۷ وات که در فاصله ثابت ۱۰ سانتی‌متر از سطح شیرابه قرار داشت استفاده شد. ابتدا به منظور تعیین تاثیر هر یک از پارامترهای اصلی موثر بر فرایند، آزمایش‌های شاهد در شرایط تاریکی مطلق، بستر بتنی بدون پوشش نانو ذرات و اشعه UV تنها انجام، و تاثیر هر یک از عوامل مذکور به صورت مجزا بر حذف بار آلی از شیرابه ارزیابی شد. در ادامه تاثیر هم‌زمان عوامل یاد شده مورد بررسی قرار گرفته و در شرایط بهینه بیشینه حذف COD و رنگ به ترتیب ۶۲ و ۳۳ درصد در  $pH=5$ ، زمان ماند ۲۰ ساعت، پوشش دهی نانو ذرات به میزان ۶۰ گرم بر متر مربع و با استفاده از لامپ UV با توان ۷۷ وات حاصل شد. با در نظر گرفتن استانداردهای سازمان حفاظت محیط زیست کشور، فرایند فتوکاتالیستی  $UV/TiO_2$  قادر به کاهش بار آلی شیرابه برای استفاده در کشاورزی است.

**واژگان کلیدی:** تصفیه شیرابه، فرایند فتوکاتالیستی، دی‌اکسید تیتانیوم، شدت تابش، رنگ، COD

## مقدمه

باران و یا آب‌های زیرزمینی که وارد زباله می‌شوند، بوجود می‌آید. شیرابه حاصل از زباله اعم از زباله‌های تازه، توده‌های کمپوست و یا محل دفن، دارای انواع مواد آلی و معدنی به شکل معلق و محلول بوده و همچنین ممکن است دارای انواع عوامل بیماری‌زا و ترکیبات فلزات سنگین نیز باشد [۲]. بنابراین دفع مستقیم شیرابه در طبیعت و زمین‌های زراعی و یا عدم اعمال مدیریت صحیح آن می‌تواند منجر به مشکلات زیست محیطی حادی از جمله: آلوده سازی آب‌های سطحی و عمقی، تخریب خاک‌ها،

متوسط سرانه تولید زباله در ایران در حدود ۷۰۰ گرم به ازای هر نفر در روز بوده که معادل ۵۲ هزار تن در روز انواع پسماند خانگی است [۱]. یکی از مشخصه‌های این نوع زباله درصد بالای مواد آلی فساد پذیر (۶۰ تا ۷۰ درصد) است که با تولید میزان قابل توجه شیرابه همراه است. شیرابه در اثر آزاد شدن رطوبت مازاد مواد زاید، تجزیه مواد آلی و یا منابع خارجی مانند زهکش آب‌های سطحی، آب

(دما و فشار) و همچنین هزینه بالای آن از سوی دیگر، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) مانند UV/TiO<sub>2</sub>، UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>، UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، UV/O<sub>3</sub>، UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، به عنوان یک جایگزین مناسب در تصفیه مواد آلی شیرابه مورد توجه قرار گرفته است [۱۰]. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته معمولاً همراه با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بوده که قادر به اکسیداسیون و تجزیه طیف وسیعی از مواد سمی و ترکیبات آلی و تبدیل آنها به مواد معدنی مانند آب، دی اکسید کربن و اسیدهای معدنی است [۱۱] [۱۲].

از بین انواع فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته فرایندهای فتوکاتالیستی ناهمگن با استفاده از تابش اشعه UV به عنوان یک روش موثر در حذف مواد آلی از فاضلاب شناخته شده است. در این میان استفاده از نانو ذرات TiO<sub>2</sub> به همراه اشعه UV یکی از فرایندهای موثر و ارزان در تبدیل مواد آلی و سمی به ترکیبات معدنی و بی‌خطر است [۱۳]. به تازگی استفاده از نانو ذرات TiO<sub>2</sub> به دلیل ارزان بودن نسبی، عدم سمیت و واکنش پذیری بالا در تجزیه بسیاری از ترکیبات آلی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۴-۱۷]. در فرایند فتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub> ابتدا کاتالیست تحت تاثیر اشعه UV تشکیل الکترون (e<sup>-</sup>) و حفره (h<sup>+</sup>) می‌دهد. سپس از واکنش آب با حفره‌ها بر روی سطح کاتالیست H<sup>+</sup> و رادیکال‌های آزاد OH<sup>-</sup> تشکیل می‌شود. در ادامه H<sup>+</sup> تحت تاثیر الکترون‌ها به H<sup>•</sup> تبدیل می‌شود. در آخر نیز H<sup>•</sup> و رادیکال‌های آزاد OH<sup>-</sup> به زنجیره‌های خطی ترکیب شیرابه حمله‌ور شده و آنها را به ترکیبات میانی و سرانجام به محصولات نهایی تبدیل می‌کنند. مکانیسم تجزیه فتوکاتالیستی شیرابه به وسیله نانو ذرات TiO<sub>2</sub> و اشعه UV را می‌توان مطابق معادلات (۱) تا (۴) تشریح کرد [۱۸].



فرایند فتوکاتالیستی UV-TiO<sub>2</sub> در مقایسه با سایر

تولید بوهای نامطبوع، انتقال بیماری‌ها و گسترش حشرات موذی شود [۳].

محتوای مواد آلی موجود در شیرابه به وسیله شاخص‌های BOD و COD اندازه‌گیری می‌شود. معمولاً بار آلی شیرابه تازه، شیرابه کمپوست و شیرابه محل‌های دفن جدید در مقایسه با شیرابه مراکز دفن قدیمی بیشتر می‌باشد. در پژوهشی میزان BOD و COD شیرابه کمپوست به ترتیب ۳۹۰۰۰ و ۸۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر گزارش شده است [۴]. لویز و همکاران (۲۰۰۴) در مطالعه یک مرکز دفن جوان میزان BOD و COD شیرابه را به ترتیب ۲۳۰۰ و ۱۰۵۴۰ گزارش کرده‌اند [۵]. در پژوهشی دیگر میزان COD و BOD شیرابه خروجی از یک مرکز دفن قدیمی به ترتیب ۳۴۶۰ میلی‌گرم در لیتر و ۰/۰۴ گزارش شده است [۶]. بنابراین در تمامی موارد بار آلی شیرابه به میزان قابل توجهی بالاتر از حدود استاندارد بوده و تصفیه آن قبل از تخلیه و دفع در محیط طبیعی امری لازم و ضروری است. فرایندهای مختلفی در تصفیه شیرابه استفاده می‌شود که در این میان فرایندهای بیولوژیکی از پرکاربردترین آن‌ها است. اما در مواردی مانند تصفیه شیرابه‌های با بار آلی کم و نسبت BOD به COD کمتر از ۰/۲، نیز راندمان این نوع فرایندها ناکافی گزارش شده است [۷]. همچنین فرایندهای بیولوژیکی در تصفیه ترکیبات سمی احتمالی موجود در شیرابه ناکارآمد خواهند بود. بنابراین، فرایندهای بیولوژیکی به تنهایی قادر به کاهش بار آلی شیرابه تا حد استاندارد نیست [۸].

یکی از دیگر فرایندهای مورد استفاده در تصفیه شیرابه، اکسیداسیون فتوشیمیایی بوده که با استفاده از ترکیبی از عوامل اکسیدکننده مانند ازن یا پراکسید هیدروژن با پرتو فرابنفش باعث حذف مقادیر زیادی از COD و AOX<sup>۱</sup> می‌شود [۹]. اما یکی از مشکلات این نوع فرایند نیز هزینه‌های بالای آن است.

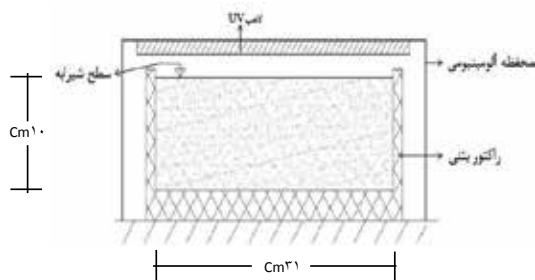
در سال‌های اخیر با توجه به محدودیت فرایندهای بیولوژیکی در تصفیه کامل شیرابه از یک سو و نیاز برخی از روش‌های شیمیایی به شرایط غیر متعارف

۱. adsorbable organic halogenated compounds

## ۲- مواد و روش

راکتور استفاده شده در این پژوهش، از نوع جریان ناپیوسته و با ابعاد  $10 \times 11 \times 31$  سانتی متر طراحی و ساخته شد. جنس راکتور از بتن سبک لیکا بوده که لامپ‌های UV مورد نیاز (ساخت شرکت فیلیپس) در فاصله ۱۰ سانتی متری از کف آن نصب شدند [۲۳]. یکی از دلایل استفاده از بتن سبک با پوکه معدنی امکان ایجاد تخلخل برای افزایش سطح مخصوص بستر بتنی بود. افزایش تخلخل سطح از دو جهت حائز اهمیت است. اول باعث افزایش سطح تماس بتن شده و دوم باعث افزایش پایداری نانو ذرات بر سطح بتن در بلند مدت می‌شود. با توجه به پژوهش‌های انجام گرفته، مقدار تخلخل بهینه حدود ۲۰٪ برای راکتور بتنی در نظر گرفته شد. تخلخل بیشتر باعث امکان نفوذ نانو ذرات  $TiO_2$  به خلل و فرج سطح بتن و نرسیدن نور UV جهت فعال سازی کاتالیست می‌شود [۲۴]. در این پژوهش برای ساخت راکتور از سیمان تیپ ۲ به عنوان عامل چسباننده، ماسه ۰-۵ میلی متر شسته شده به عنوان مصالح ریزدانه و پوکه معدنی سبک (لیکا) به عنوان مصالح درشت دانه استفاده شد.

دور تا دور راکتور که نمایی شماتیک از آن در شکل ۱ نشان داده شده است، برای حفظ ایمنی و جلوگیری از خروج پرتوهای UV و نیز بازتابش آنها با یک لایه ورق آلومینیومی ضخیم پوشانده شد. همچنین برای آب‌بندی کف راکتور از چسب آب‌بند با مارک تجاری Z90 استفاده شد.



شکل ۱- شماتیک راکتور مورد استفاده

برای تثبیت نانو ذرات  $TiO_2$  بر کف راکتور نیز از روش چسب آب بند بتن استفاده شد. در این روش

روش های تصفیه شیرابه دارای مزایایی بوده که می‌توان به انجام فرایند تحت شرایط متعارف دما و فشار، شکسته شدن و تجزیه ترکیبات سمی پایدار و سخت تجزیه پذیر و تولید محصولات نهایی معدنی بی ضرر در انتهای فرایند، عدم تولید لجن و ضد عفونی کردن آب یا پساب اشاره نمود [۱۹].

در پژوهشی تصفیه پذیری شیرابه خروجی از مرکز دفن زباله شهری با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی  $UV-TiO_2$  در مقیاس آزمایشگاهی بررسی شده است. در این پژوهش که با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به صورت معلق و در یک سیستم غیر پیوسته انجام پذیرفته بیشینه حذف COD، BOD و TOC به ترتیب برابر ۵۹، ۷۵ و ۸۰ درصد در  $pH = 4$  و پس از ۱۲ ساعت گزارش شده است [۲۰]. در پژوهش مشابه شیرابه خام حاصل از مرکز دفن با عمر ۸ سال به وسیله نانو ذرات  $TiO_2$  با تابش پرتو فرابنفش تصفیه شده است. در این پژوهش،  $pH$  اولیه محلول، مقدار نانو ذرات استفاده شده و مدت زمان انجام واکنش به عنوان عوامل موثر در فرایند فتوکاتالیستی معرفی و میزان حذف COD و رنگ به ترتیب ۶۰ و ۹۷ درصد گزارش شده است. طی این فرایند همچنین نسبت BOD به COD شیرابه از ۰/۰۹ به ۰/۳۹ افزایش یافته که نشان دهنده افزایش تجزیه پذیری بیولوژیکی سیستم است [۲۱].

لازم به ذکر است که با توجه به تنوع و پیچیدگی ترکیبات موجود در شیرابه و به منظور کاهش هزینه‌های ناشی از فرایندهای فتوکاتالیستی استفاده از این فرایند به همراه سایر روش‌ها مانند فرایندهای بیولوژیکی پیشنهاد می‌شود [۲۲].

با توجه به موارد فوق و با در نظر گرفتن این نکته که خروجی اکثر قریب به اتفاق تصفیه‌خانه‌های شیرابه کشور از میزان استاندارد فاصله دارند، هدف از انجام این پژوهش تصفیه تکمیلی شیرابه کمپوست با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی  $UV/TiO_2$  تعیین شد. در این مقاله تاثیر نوع و شدت تابش،  $pH$ ، زمان واکنش و میزان کاتالیست در فرایند فتوکاتالیستی بررسی شده است. لازم به ذکر است که بر اساس مطالعات به عمل آمده تاکنون پژوهش مشابهی در این خصوص انجام پذیرفته است.

جدول ۱ خصوصیات شیرابه مورد آزمایش

ردیف	پارامتر	مقدار	میزان استاندارد (مصارف کشاورزی و آبیاری)
۱	pH	۹-۱۰	۶-۸/۵
۲	COD	۴۵۰ mg/L	۲۰۰
۳	BOD <sub>5</sub>	≤ ۱۵ mg/L	۱۰۰
۴	TDS	۶۷۵۰ mg/L	-
۵	قلیائیت	۱۷۵۰ mg/L *	-
۶	هدایت الکتریکی (EC)	۱۳ mS/cm	-
۷	آهن	۰/۰۸ mg/L	۳
۸	سرب	< ۰/۱ mg/L	۱
۹	کروم (+Cr <sup>۶</sup> )	< ۰/۰۵ mg/L	۱
۱۰	کادمیم	< ۰/۰۳ mg/L	۰/۰۵
۱۱	منگنز	< ۰/۰۳ mg/L	۱
۱۲	نیکل	۰/۱۴۱ mg/L	۲
۱۳	روی	۰/۰۴۴ mg/L	۲
۱۴	کدورت	۶۳-۹۲ FAU	۵۰
۱۵	رنگ	۷/۱ Gardner	-

روتایل) از شرکت Tecnan اسپانیا و هیدروکسید سدیم و اسید سولفوریک برای تنظیم pH و سولفات جیوه، دی کرومات پتاسیم و سولفات نقره جهت ساخت محلول هاضم و کاتالیست برای سنجش COD؛ از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

اندازه‌گیری COD نمونه پساب بر اساس روش تقطیر برگشتی بسته و به صورت ارزیابی کالریتری

ابتدا محلول ۱۰ گرم بر لیتر آب و  $TiO_2$  به حجم ۱۰۰ سی سی تهیه شده و به مدت ۵ دقیقه در دستگاه حمام اولتراسونیک قرار گرفته تا در صورتی که ذرات  $TiO_2$  به هم چسبیده و از اندازه نانو خارج شده بودند از یکدیگر جدا شوند. سپس محلول حاصل بر روی سطح بتنی آغشته به چسب با نام تجاری E.M.bond ساخت شرکت آبادگران شیمی ساختمان ریخته شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت تا آب محلول تبخیر و نانو ذرات بر روی سطح تثبیت شوند.

اگر چه با افزایش دما نرخ واکنش‌های فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد اما این مقدار چندان قابل توجه نیست [۲۳]. بنابراین در این پژوهش فرایند در دمای محیط و در محدوده ۲۵ تا ۳۷ درجه سلسیوس انجام پذیرفت. (انجام آزمایش‌ها در محیط پوشیده شده به وسیله ورق‌های آلومینیومی باعث افزایش دما تا حدود ۳۷ درجه سلسیوس بوده است).

در این پژوهش، آزمایش‌ها در دو مرحله شامل آزمایش‌های شاهد و اصلی انجام پذیرفت. در بخش آزمایش‌های شاهد تاثیر راکتور بتنی فاقد کاتالیست در حضور تابش UV، راکتور بتنی فاقد کاتالیست در تاریکی (عدم حضور UV) و کف بتنی تثبیت شده با  $TiO_2$  و عدم حضور UV بر راندمان سیستم بررسی شد. در آزمایش‌های اصلی نیز میزان بهینه پارامترهای موثر بر فرایند با حضور هر دو عامل نانو ذرات و اشعه UV تعیین شد.

شیرابه استفاده شده از خروجی تصفیه‌خانه شیرابه یکی از واحدهای تولید کمپوست کشور تهیه و تا زمان انجام آزمایش‌ها در یخچال و دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شد. لازم به ذکر است که فرایند استفاده شده در این تصفیه‌خانه، تلفیقی از روش‌های بیولوژیکی بی‌هوازی و هوازی و تصفیه شیمیایی می‌باشد. در جدول ۱ خصوصیات اصلی شیرابه مورد استفاده و همچنین حد مجاز هر یک از پارامترها برای استفاده در آبیاری و کشاورزی مطابق استانداردهای سازمان حفاظت محیط زیست ایران ارائه شده است [۲۵].

مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق شامل نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم با قطر ذرات ۱۵-۱۰ نانومتر و درجه خلوص ۹۹/۹۹٪ (تقریباً ۷۹٪ آناتاز و ۲۱٪

کف راکتور، از یک نمونه بتن قبل و بعد از پوشش دهی عکس برداری SEM انجام گرفت. همان گونه که در شکل ۲ مشاهده می شود کاتالیست مورد استفاده در مقیاس نانو سطح بتن را پوشانده و کیفیت پوشش در حد قابل قبول است.

### ۳-۲- آزمایشات شاهد

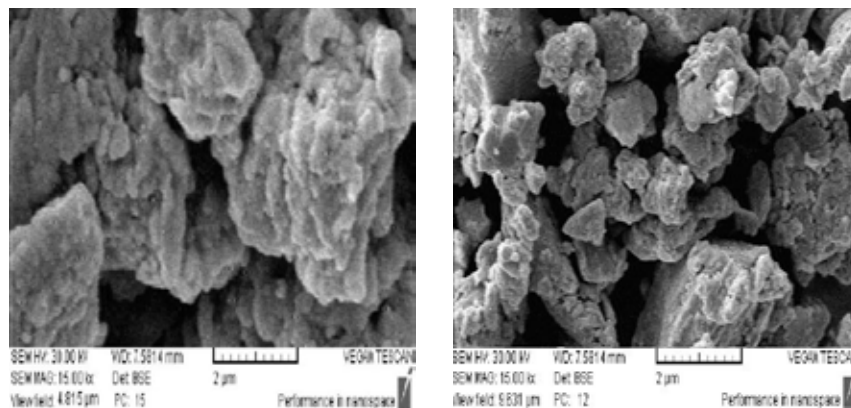
وجود عوامل کاتالیست و نور با شدت کافی جهت انجام فرایندهای فتوکاتالیستی لازم است [۲۶]. از این رو در مرحله اول این تحقیق تاثیر هر کدام از این پارامترها به طور مستقل در راندمان حذف بار آلی شیرابه مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود تاثیر هر یک از پارامترها به تنهایی در حذف بار آلی شیرابه ناچیز و حداکثر حذف COD به میزان ۵ درصد پس از ۱۲ ساعت در اثر تابش نور UV به تنهایی حاصل شده است.

منطبق بر روش های استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا و مطابق روش شماره ۸۰۰۰ شرکت Hach انجام گرفت. رنگ بر اساس واحد گاردنر و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر Hach مدل DR۴۰۰۰ اندازه گیری شد. شدت تابش نور نیز با دستگاه UV متر مدل ۲۵۴- UVC ساخت شرکت Lutron Electronic اندازه گیری شد. pH متر مدل ۶۹۱ ساخت شرکت Metrohm، دستگاه اولتراسونیک کلینر مدل ۶SFD-UE شرکت Fungilab، و راکتور COD مدل DRB۲۰۰ شرکت Hach از دیگر تجهیزات مورد استفاده بودند. لازم به ذکر است تمام آزمایش ها کمینه دوبار تکرار و آنالیز شدند.

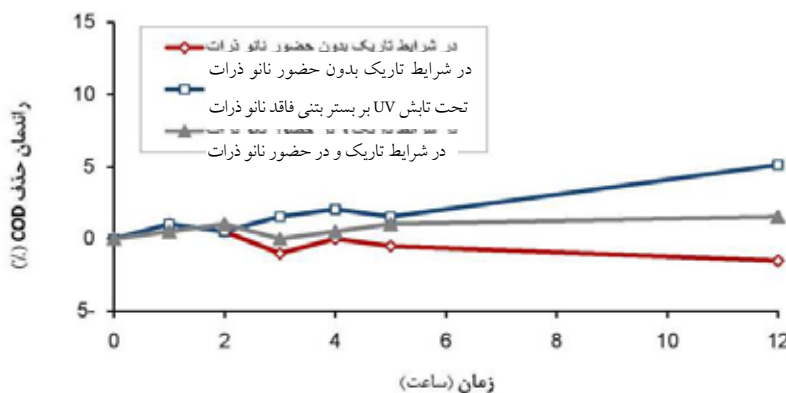
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- کیفیت پوشش دهی کاتالیست

به منظور بررسی کیفیت پوشش نانو ذرات  $TiO_2$  بر



شکل ۲- تصویر SEM (الف) بتن سبک اولیه (ب) بتن پوشش داده شده با نانو ذرات  $TiO_2$

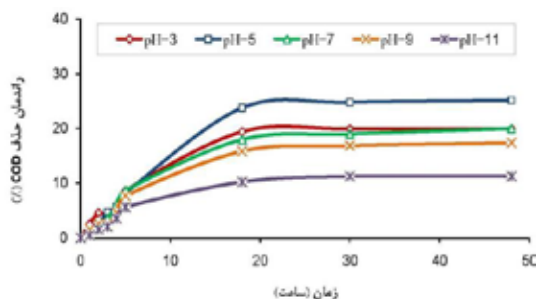


شکل ۳-مقایسه تاثیر عوامل موثر در فرایند فتوکاتالیستی بر راندمان حذف COD

## ۳-۳-۲- تاثیر pH

برای تعیین تاثیر pH بر راندمان فرایند فتوکاتالیستی، تعدادی آزمایش با شیرابه در pH مختلف (محدوده ۳ تا ۱۱)، پوشش نانو ذرات به میزان ۲۰ گرم بر متر مربع، لامپ UV-C با توان ۸ وات و در محدوده زمانی ۱ تا ۴۸ ساعت انجام شد. همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، بیشترین راندمان حذف در pH برابر ۵ حاصل شده که به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

نانو ذرات  $TiO_2$  دارای یک سطح آمفوتر بوده و  $pH_{pzc}$  آن در حدود ۶/۳ است [۲۷-۲۹]. به عبارت دیگر در pH کمتر از ۶/۳ سطح کاتالیست دارای بار مثبت ( $Ti-OH_2^+$ ) و در pH بالاتر از  $pH_{pzc}$  دارای بار منفی ( $TiO^-$ ) خواهد بود. بنابراین با توجه به قلیانیت بالای شیرابه و احتمال حضور  $CO_3^{2-}$  و  $HCO_3^-$  در محیط که به عنوان عوامل مصرف کننده رادیکال‌های هیدروکسیل شناخته شده‌اند، راندمان حذف بار آلی در  $pH > pH_{pzc}$  که واکنش‌های اصلی به وسیله رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل انجام می‌شود کمتر خواهد بود. با کاهش pH و حذف قلیانیت به تدریج راندمان سیستم افزایش یافته و در pH حدود ۵ به بیشینه می‌رسد. اما در ادامه با کاهش pH دوباره راندمان سیستم کاهش یافته، که دلیل آن غالب شدن مکانیسم الکترون حفره، به جای مکانیسم رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل است. در تصفیه فتوکاتالیستی شیرابه مرکز دفن به وسیله  $TiO_2$  در سه پژوهش جداگانه نیز نتایجی مشابه گزارش شده است [۳۰-۳۲].



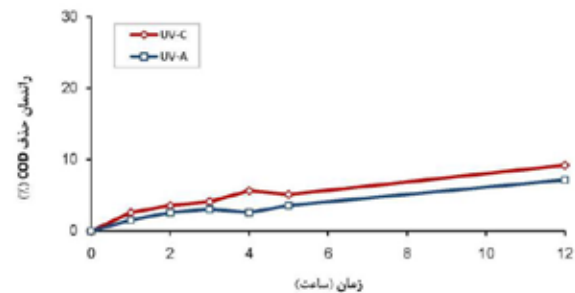
شکل ۵- تاثیر pH بر راندمان حذف COD

لازم به ذکر است که افزایش جزئی بار آلی شیرابه در داخل راکتور در هنگام عدم حضور اشعه UV و نانو ذرات یا مربوط به ترکیبات بتن مانند چسب آب بند و همچنین چسب مورد استفاده برای چسباندن کاتالیست به کف راکتور بوده و یا ناشی از خطا در اندازه‌گیری COD است. به هر حال از آنجایی که این افزایش کمتر از ۲٪ بوده قابل چشم‌پوشی است.

## ۳-۳-۳- بررسی پارامترهای موثر بر فرایند

## ۳-۳-۱- نوع منبع تابش

به منظور انتخاب نوع لامپ، آزمایش‌ها در شرایط یکسان با لامپ‌های UV-C و UV-A که در فاصله یکسان (۱۰ سانتی متر) از کف راکتور قرار گرفته بودند، انجام شد. در این دو آزمایش شیرابه با pH طبیعی (pH=9/8) و نانو ذرات تثبیت شده به میزان ۲۰ گرم بر متر مربع مورد استفاده قرار گرفت. همچنین لامپ UV-C از نوع مهتابی و با توان ۸ وات و لامپ UV-A از نوع حبابی و با توان ۳۰ وات به عنوان منبع تابش استفاده شد. همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، علی‌رغم اینکه از لامپ UV-C با توان کمتر استفاده شده، میزان حذف بار آلی با لامپ UV-C در مقایسه با لامپ UV-A بیشتر بوده که دلیل آن طول موج بالاتر لامپ‌های UV-C و در نتیجه توانایی بیشتر برای نفوذ در شیرابه و در آخر تحریک نانو ذرات  $TiO_2$  تثبیت شده بر کف راکتور است [۱۸]. بنابراین این در ادامه تحقیق از لامپ UV-C به عنوان منبع تابش استفاده شد.

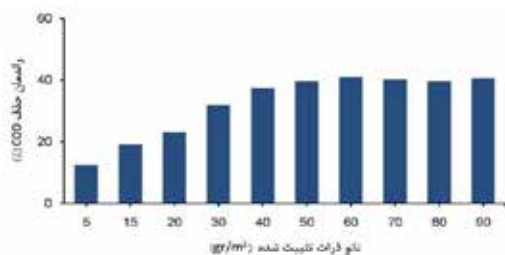


شکل ۴- تاثیر نوع منبع تابش بر راندمان حذف COD

## ۳-۳-۳- مدت زمان تابش

در این مرحله از آزمایش‌ها از شیرابه با pH برابر ۵ استفاده شد. همچنین مانند آزمایش‌های قبل ۲۰ گرم بر متر مربع نانو ذرات  $TiO_2$  بر بستر تثبیت گردیده و از لامپ UV-C با توان ۸ وات استفاده شد. در این آزمایش نمونه برداری در شش ساعت اول فرایند هر یک ساعت و سپس در زمان‌های ۱۲، ۱۸، ۲۴ و ۴۸ ساعت انجام پذیرفت. همان‌گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود راندمان حذف در ۲۴ ساعت اولیه آزمایش سیر صعودی داشته و در زمان بین ۱۸ تا ۲۴ ساعت به بیشترین مقدار حذف (حدود ۲۸ درصد) می‌رسد. پس از این زمان نیز راندمان حذف با اندکی تغییر تقریباً ثابت باقی می‌ماند.

(ظاهری) به میزان ۵، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰ گرم بر مترمربع برای مدت ۲۰ ساعت تکرار شد. همان‌گونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، با افزایش جرم کاتالیست، راندمان حذف به صورت خطی افزایش یافته و در بارگذاری جرمی  $60 \text{ gr/m}^2$  به بیشترین مقدار خود رسیده است. اما با افزایش بیشتر مقدار جرم فتوکاتالیست از حدی تغییر چندانی در راندمان سیستم مشاهده نمی‌شود.

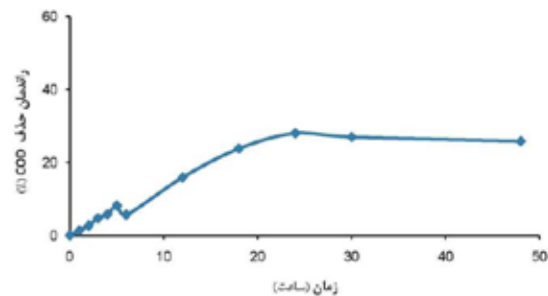


شکل ۷- تاثیر مقدار نانو ذرات بر راندمان حذف COD

به نظر می‌رسد افزایش مقدار فتوکاتالیست از حدی، منجر به تجمع نانو ذرات  $TiO_2$  بر روی هم (بر سطح بتن) شده که تحت تاثیر اشعه UV قرار نگرفته و در نتیجه تاثیری بر راندمان حذف ندارد. در تصفیه فاضلاب نفتی به وسیله فرایند فتوکاتالیستی، بیشینه حذف TPH<sup>۱</sup> و PAH<sup>۲</sup> به ترتیب به میزان ۵۵ و ۸۰ درصد نیز با تثبیت  $60 \text{ gr/m}^2$   $TiO_2$  بر بستر بتنی گزارش شده است [۳۴].

## ۳-۳-۳-۵- اثر شدت تابش

در این مرحله آزمایش در pH برابر ۵، زمان ماند ۲۰ ساعت و مقدار نانو ذرات ۶۰ گرم بر متر مربع و با استفاده از لامپ‌های UV-C به صورت ترکیبی و با توان ۸، ۱۶، ۳۲، ۴۷، ۶۲، ۷۷، ۹۲ و ۱۰۷ (شدت تابش  $4/42-8/9 \text{ mW.Cm}^{-2}$  در کف راکتور) در شرایط مشابه تکرار شد. همان‌گونه که در شکل ۸ نشان داده شده با افزایش توان تابش تا ۷۷ وات درصد حذف به صورت خطی افزایش یافته و پس از آن در ۹۲ وات به بیشینه مقدار خود یعنی حدود ۶۵٪ رسیده که نسبت به توان ۷۷ وات حدود ۳٪ افزایش را نشان



شکل ۶- تاثیر مدت زمان تابش بر راندمان حذف COD

بر اساس مطالعات لی و همکاران با افزایش زمان واکنش میزان رادیکال‌های آزاد تولید شده تحت تابش اشعه UV افزایش و در نتیجه کارایی سیستم بیشتر می‌شود. این افزایش راندمان تا آنجا ادامه می‌یابد که رادیکال‌های تولید شده به مصرف برسند. از این مرحله به بعد تجمع رادیکال‌های تولید شده باعث شکست و انحراف پرتوهای فرابنفش شده که این امر باعث کاهش اثر اشعه UV بر نانو ذرات تثبیت شده در کف و در نتیجه کند شدن واکنش‌ها و کاهش راندمان حذف می‌شود [۳۳].

## ۳-۳-۳-۴- میزان کاتالیست

برای تعیین تاثیر میزان نانو ذرات  $TiO_2$  بر راندمان سیستم، آزمایش‌ها در شرایط مشابه آزمایش‌های قبل و با بارگذاری جرمی نانو ذرات در واحد سطح

۱. Total Petroleum Hydrocarbons

۲. Polycyclic aromatic hydrocarbon

معادل  $7/48 \text{ mW.Cm}^{-2}$  در کف راکتور و پس از ۲۰ ساعت حاصل شد. با توجه به COD اولیه شیرابه به میزان حدود  $450 \text{ mg/L}$  و همچنین در نظر گرفتن استانداردهای سازمان حفاظت محیط زیست کشور، فرایند فتوکاتالیستی  $UV/TiO_2$  قادر به کاهش بار آلی شیرابه مورد استفاده به کمتر از مقادیر استاندارد و امکان تخلیه آن به محیط برای مصارف کشاورزی است.

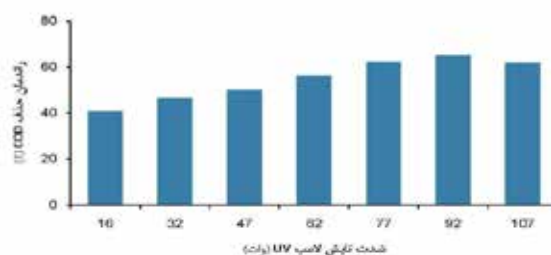
### تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله از موسسه بازیافت استان گلستان و شرکت جهش کیمیا که با در اختیار قرار دادن اطلاعات و ارسال شیرابه ما را در انجام این تحقیق یاری نمودند، قدردانی می‌نمایند.

### منابع

- [1] Danesh S., Yazdanbakhsh M., Hosnidokht M.R., Abedini torghabeh J.; «*Characterize the leachate of municipal solid wastes*»; 4th National Congress of Solid Wastes Management, Tehran, 2010.
- [2] Long YY., Shen DS., Wang HT., Lu WJ.; «*Migration behavior of Cu and Zn in landfill with different operation modes*»; Journal of Hazardous Materials; 179(1-3), 2010, 883–890.
- [3] Tchobanoglous G., Theisen H., Vigil S.A.; «*Integrated solid waste management*»; McGraw-Hill, 1993, Singapore
- [4] Mokhtarani N., Bayatfard A., Mokhtarani B.; «*Full scale performance of compost's leachate treatment by biological anaerobic reactors*»; Waste Management & Research, 30, 2012, 524–529
- [5] Lopez, A., Pagano, M., Volpe, A., Di Pinto, A.; «*Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate*»; Chemosphere 54 (7), 2004, 1005-1010.
- [6] Silva, A. C., Dezotti, M., Sant'Anna Jr, G. L.; «*Treatment and detoxication of a sanitary landfill leachate*»; Chemosphere 55 (2), 2004, 207-214.
- [7] Tauchert E., Schneider S., Lopes de Morais J. and Peralta-Zamora P.; «*Photochemically- assisted elec-*

می‌دهد. این مقدار افزایش میزان حذف چندان چشم‌گیر نبوده بنابراین توان  $77 \text{ وات}$  به عنوان میزان بهینه انتخاب شد. در این شدت تابش، انرژی دریافت شده به وسیله‌ی نانو ذرات در کف راکتور به میزان  $7/48 \text{ mW.Cm}^{-2}$  اندازه‌گیری شد.



شکل ۸- تاثیر شدت تابش UV بر راندمان حذف COD

همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش توان لامپ به بیش از  $92 \text{ وات}$  راندمان حذف بار آلی کاهش یافته است. دلیل این امر تجمع بیش از حد پرتوها و تلاقی آنها است که باعث می‌شود پرتوها پراکنده شده و با شدت و مقدار مناسب به کف راکتور نرسند [۳۱]. لازم به ذکر است در این مرحله از آزمایش‌ها پس از  $20 \text{ ساعت}$  تابش اشعه UV با توان  $77 \text{ وات}$  کاهش  $62\%$  بار آلی (COD) و حذف  $33\%$  رنگ حاصل شد.

### ۴- بحث و نتیجه‌گیری

در این پژوهش تصفیه تکمیلی شیرابه حاصل از کارخانه کمپوست با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی  $UV/TiO_2$  بررسی شد. به این منظور نانو ذرات  $TiO_2$  بر کف راکتور بتنی پوشش داده شده و سپس تحت تابش پرتو UV فرایند تصفیه انجام شد. نتایج اولیه راه‌اندازی فتوراکتور نشان داد که در مواردی که عوامل اصلی فرایند فتوکاتالیستی بطور هم‌زمان حضور نداشته باشند، راندمان حذف بسیار پایین است. همچنین میزان جذب آلاینده بر جداره راکتور و سایر ترکیبات مورد استفاده در ساخت آن ناچیز می‌باشد. در این سیستم بیشترین راندمان حذف COD و رنگ به ترتیب به میزان  $62$  و  $33$  درصد در  $pH=5$ ، پوشش دهی نانو ذرات به میزان  $60 \text{ گرم بر متر مربع}$  و با استفاده از لامپ UV-C با توان  $77 \text{ وات}$



- Hazardous Materials, 169 (1-3), 2009, 1061–1067
- [16] Adamek, E., Baran, W., Ziemianka, J., Sobczak, A., «*The Comparison of Photocatalytic Degradation and Decolorization Processes of Dyeing Effluents*»; International Journal of Photoenergy; 2013, 2013, Article ID 578191, 11 pages; <http://dx.doi.org/10.1155/2013/578191>
- [17] Jia, C.-Z., Zhu, J.-Q., Qin, Q.-Y. «*Variation characteristics of different fractions of dissolved organic matter in landfill leachate during UV-TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation*»; Proceedings of the 3rd International Conference on Intelligent System Design and Engineering Applications, ISDEA 2013 , art. no. 6455202 , pp. 1594-1598
- [18] Chen C.Y.; «*Photocatalytic degradation of Azo Dye Reactive Orange 16 by TiO<sub>2</sub>*»; Water, Air, and Soil Pollution; 202, 2009, 335–342.
- [19] Nan Chong M.N., Jin B., Saint C.P., «*Bacterial inactivation kinetics of a photo-disinfection system using novel titania-impregnated kaolinite photocatalyst*»; Chemical Engineering Journal, 171, 2011, 16-23
- [20] Sung P.C., Sung C.H., Suk-In H. «*Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds*»; Applied Catalysis, Environmental. 39, 2002, 125–133
- [21] Jia C., Wang Y., Zhang C., Qin Q.; «*UV-TiO<sub>2</sub> Photocatalytic degradation of landfill leachate*»; Water Air Soil Pollut 217, 2011, 375–385
- [22] Zaman, B., Purwanto, S. M.; «*Potential treatment system for ammonia in leachate, A Case Study for Jatibarang Landfill, Central Java*»; Journal of Applied Environmental and Biological Sciences; 2(7),2012, 320-325.
- [23] Delnavaz M., «*Photo catalysis of wastewater containing phenol mediated by nano TiO<sub>2</sub> fixed to concrete surface*», Ph.D. Thesis of Civil & Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, 2011
- «*Photochemical degradation of landfill leachate*»; Chemosphere; 64, 2006, 1458–1463.
- [8] Chandrasekara Pillai K., Kwon T.O., Shik Moon I.; «*Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV light: Direct versus indirect ozonation reactions*»; Applied Catalysis B: Environmental; 91(1-2), 2009, 319–328.
- [9] Shu HY., Fan HJ., Chang MC., Hsieh WP.; «*Treatment of MSW landfill leachate by a thin gap annular UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photoreactor with multi-UV lamps*»; Journal of Hazardous Materials; 129(1-3), 2006,73–79.
- [10] Wang, F., Smith, D. W., & El-Din, M. G.; «*Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment*»; Journal of Environmental Engineering and Science, 2, 2003, 413–427
- [11] Wiszniowski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., & Weber, J. V.; «*Landfill leachate treatment methods: A review*»; Environmental Chemistry Letters, 4, 2006, 51–61.
- [12] Lasa, H.D., Serrano, B., Salaices, M., «*Photocatalytic Reaction Engineering*», Springer Science, 2005, USA
- [13] Cho, S. P., Hong, S. C., & Hong, S. I.; «*Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds*»; Applied Catalysis B: Environmental, 39, 2002, 125–133
- [14] Delnavaz M., Ayati B., Ganjidoust H., Sanjabi S., «*Comparison between epoxy and waterproof sealers in TiO<sub>2</sub> immobilization on concrete surface for treating phenolic wastewater by photocatalytic process*»; Modares Civil Engineering Journal, 11(2), 2011, 17-28
- [15] Wang, X., Liu, Y., Hu, Z., Chen, Y., Liu, W., Zhao, G., «*Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO<sub>2</sub> immobilized on activated carbons of different porosities*», Journal of

166(2-3), 2009, 1244–1249

[30] Jia C., Wang Y., Zhang C.; «UV-TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of landfill leachate»; Water, Air, and Soil Pollution; 217, 2011, 375–385.

[31] Cho S. P., Hong S. C., Hong S.I.; «Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds»; Applied Catalysis B: Environmental; 39, 2002, 125–133.

[32] Wiszniowski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., Weber, J.V., «Photocatalytic mineralization of humic acids with TiO<sub>2</sub>: Effect of pH, sulfate and chloride anions»; International Journal of Photoenergy; 5(2), 2003, 69-74.

[33] Li Puma G., Puddu V., Tsang H.K., Gora A., Toepfer B.; «Photocatalytic oxidation of multicomponent mixtures of estrogens (estrone (E1), 17β-estradiol (E2), 17α-ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3)) under UVA and UVC radiation: Photon absorption, quantum yields and rate constants independent of photon absorption»; Applied Catalysis B: Environmental; 99, 2010, 388–397.

[34] Soroush F.; «Photo catalysis of petroleum wastewater by nano TiO<sub>2</sub> fixed to concrete surface»; M.Sc. Thesis of Civil & Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, 2012

[24] Sanchez M; Rivero.M.J; Ortiz.I; «Photocatalytic oxidation of grey water over titanium dioxide suspensions»; Desalination; 262(1-3), 2010, 141–146.

[25] Shaeri, A.M., and Rahmati, A., (2012). “Human’s Environmental Laws, Regulations, Criteria and Standards.” Department of Environment (DOE), Hak publishing Co., Tehran, 275-279.

[26] Nadi B.; Pirasteh S.; Shamschiry E.; «Investigated environmental management for landfill leachate»; Research Journal of Chemistry and Environment; 15(2), 2011, 1-3

[27] Parsons S., «Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment», IWA Publishing, Cornwall, UK, 2004.

[28] M. Carrier, N. Perol, J.-M. Herrmann, C. Bordes, S. Horikoshi, J.O. Paise, R. Baudot, C. Guillard, «Kinetics and reactional pathway of imazapyr photocatalytic degradation influence of pH and metallic ions», Applied Catalysis B Environmental 65(1-2), 2006, 11–20

[29] Merabet S., Bouzaza A., Wolbert D.; «Photocatalytic degradation of indole in a circulating upflow reactor by UV/TiO<sub>2</sub> process- Influence of some operating parameters»; Journal of Hazardous Materials