

تصفیه تکمیلی شیرابه به وسیله ترکیب ازن زنی و جذب سطحی

علی نصیری^۱، نادر مختارانی^{۲*}، حسین گنجی دوست^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران (محیط زیست)، دانشگاه تربیت مدرس

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

۳- استاد دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

mokhtarani@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۷/۲۷

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۰۸/۱۱

چکیده- در این پژوهش، تصفیه تکمیلی شیرابه به دست آمده از فرایند کمپوست زباله شهری از طریق فرایند ترکیبی جذب و ازن زنی بررسی شد. بر اساس نتایج به دست آمده، فرایند ترکیبی در مقایسه با فرایند جذب و ازن زنی، توانایی بیشتری برای حذف آلاینده دارد؛ به گونه ای که پس از ۶۰ دقیقه، نرخ حذف COD از ۴۴ درصد در فرایند جذب و ۵۷ درصد در فرایند ازن زنی به بیش از ۸۰ درصد در فرایند ترکیبی رسید. بر اساس آزمایش های انجام شده در فرایند ترکیبی افزودن کربن فعال تا هنگامی که در سیال به صورت شناور باقی بماند؛ بر حذف بار آلی از شیرابه تأثیر مثبت خواهد داشت. pH نیز یکی دیگر از پارامترهای مؤثر بر نرخ حذف، در فرایند ترکیبی است. بر اساس نتایج به دست آمده، در شرایط انجام این پژوهش، بیشینه ی حذف بار آلی در pH ۸ تا ۹ به دست آمد. در این فرایند، ازن زنی به صورت هم زمان باعث احیاء کربن فعال در داخل رآکتور نیز شده، که افزایش زمان اشباع بستر کربنی و کاهش هزینه های احیاء آن خارج از رآکتور را منجر خواهد شد. در این پژوهش پس از ۵ مرحله استفاده پی در پی از بستر کربنی، نرخ حذف بار آلی در فرایند ترکیبی تنها حدود ۷ درصد و در فرایند جذب به خاطر اشباع شدن جاذب، بیش از ۹۵ درصد کاهش یافت. این موضوع بیانگر احیاء هم زمان کربن فعال در رآکتور و یا غالب بودن ساز و کار اکسیداسیون کاتالستی بر ساز و کار جذب- اکسیداسیون است.

واژگان کلیدی: شیرابه، ازن زنی، کربن فعال دانه ای، جذب، کمپوست

۱- مقدمه

افزایش داشته و به رقم ۱/۷ بیلیون تن در روز رسید [۶]. بر اساس آمار ارائه شده، نرخ تولید زباله در داخل کشور نیز بالا است، در ایران هر روز حدود ۴۰ هزار تن و در تهران بیش از ۷ هزار تن زباله در روز تولید می شود [۱۵].

افزایش تولید زباله، سبب ایجاد مقادیر چشم گیر شیرابه شده است. شیرابه ترکیبی است که در نتیجه نفوذ آب های ناشی از بارندگی در زباله، فرایندهای بیوشیمیایی در توده زباله و مقدار آب موجود در خود زباله ها به وجود آمده و

در طول چند دهه گذشته، رشد جمعیت و شهرنشینی، تغییر در شیوه تولید محصولات و عادات مصرفی مردم، توسعه پیوسته صنعت و تکنولوژی باعث شده است که نرخ تولید زباله ی جامد شهری و صنعتی به سرعت افزایش یابد. در سال ۱۹۹۴ میلادی نرخ تولید زباله ی جامد شهری، ۱/۳ بیلیون تن در روز (معادل دوسوم کیلوگرم برای هر نفر در روز) بوده است. در سال ۲۰۰۸، نرخ تولید زباله ۳۱/۱ درصد

جزء پساب های بسیار آلاینده به شمار می رود.

یکی از روش های پرکاربرد برای تصفیه شیرابه، جذب با کربن فعال است. این مواد کربنی اصلاح شده تخلخل زیاد، سطح ویژه بالا و مقاومت مکانیکی نسبتاً زیادی دارند و در فرایندهای تصفیه آب، هوا و حتی خاک به عنوان کاتالیست و یا جاذب استفاده می شوند. ولی این روش نیز دارای معایبی مانند اشباع شدن کربن فعال طی فرایند جذب، مخصوصاً در مورد فاضلاب هایی با غلظت بالا (مانند شیرابه) بوده که نیاز به احیاء و تعویض مکرر کربن مصرف شده و افزایش هزینه ها دارد [۸].

از دیگر روش های تصفیه شیرابه، می توان به فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)^۱ مانند فرایند ازن زنی اشاره نمود. امروزه فرایند ازن زنی به خاطر پتانسیل بالای ازن در اکسیداسیون و تبدیل اجزای سخت تجزیه پذیر به CO₂ و ترکیبات تجزیه شدنی بیولوژیکی به طور گسترده در تصفیه آب و فاضلاب استفاده می شود [۱۲]. ازن علاوه بر حذف آلاینده های آلی و غیر آلی، توانایی بسیار بالایی در حذف رنگ و بو دارد و برخلاف دیگر روش ها، پسماند و لجنی از خود باقی نمی گذارد. کاربرد این روش با معایبی نیز همراه است. به عنوان مثال به خاطر خواص متغیر و پیچیده شیرابه، معمولاً به مقادیر بالای ازن ورودی و همچنین بازه زمانی طولانی برای تماس ازن با محلول و انجام واکنش ها نیاز است که باعث غیراقتصادی بودن فرایند و محدودیت در کاربرد مجرد این روش می شود [۳].

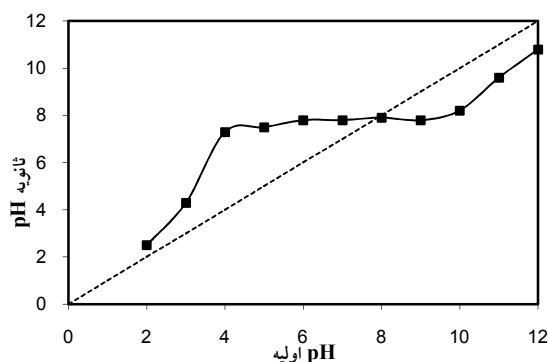
به تازگی ترکیب فرایند جذب با کربن فعال و فرایند ازن زنی در یک پروسه واحد، به عنوان یک گزینه مناسب در تصفیه شیرابه مطرح شده است. در فرایند ترکیبی، معایب موجود در کاربرد تکی هر یک از این روش ها حذف شده و اثر هم پوشی^۲ چشم گیری ایجاد می شود [۱۳]. در این

فرایند، کربن فعال با جذب آلاینده ها سبب کاهش بار آلی شده و ازن با اکسیداسیون آلاینده های جذب شده بر سطح کربن فعال، امکان احیاء کربن فعال در داخل راکتور را فراهم و نیاز به تخلیه و احیاء کربن فعال مصرف شده را کاهش می دهد؛ همچنین کربن فعال به دلیل خاصیت کاتالیزوری بالا که بیشتر ناشی از ساختار شیمیایی سطح کربن است، سبب تجزیه ازن و تبدیل آن به اکسیدکننده های ثانویه بسیار قدرتمند می شود [۱۵].

در مطالعه انجام شده روی شیرابه به دست آمده از مرکز دفن با COD اولیه ۱۱۳۰ mg/L و ۱۰ گرم بر لیتر کربن فعال دانه ای و ۱۰۰ لیتر بر ساعت ازن، مشاهده شد که پس از ۶۰ دقیقه، قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی شیرابه از ۰/۱۱ به ۰/۲۸ افزایش می یابد؛ در حالی که در هر کدام از روش های ازن زنی و جذب به طور جداگانه این رقم به ترتیب به ۰/۲ و ۰/۱۹ افزایش یافت [۲]. در مطالعه ای دیگر، Fantanier و همکاران، موفق شدند نرخ حذف COD را از ۷۶-۳۶ درصد در فرایند ازن زنی تنها، به ۷۲-۵۳ درصد در فرایند ترکیبی (O₃/GAC) افزایش دهند [۴]. نتایج به دست آمده از مطالعه Lin و همکاران نشان داد که در فرایند ازن زنی تنها (۴ لیتر بر دقیقه ازن ورودی)، نرخ حذف COD بسیار کم و پس از ۶۰ دقیقه حدود ۰/۰۵ mg O₃/mg COD است ولی با افزودن ۱۰۰ گرم کربن فعال دانه ای و اعمال اثر کاتالیزوری آن بر فرایند اکسیداسیون، راندمان حذف افزایش می یابد و پس از ۶۰ دقیقه به ۰/۲۶ mgCOD/mgO₃ می رسد [۱۰]. نتایج مطالعات Rivas و همکاران روی شیرابه کهنه به دست آمده از مرکز دفن با غلظت اولیه ۵۰۰۰ میلی گرم بر لیتر نشان داد که یک ساعت ازن زنی با غلظت ۱۰^{-۳} مول بر لیتر، قابلیت حذف ۳۰ درصدی COD را دارد؛ به گونه ای که با افزودن یک مرحله تصفیه با ۳۰ گرم بر لیتر کربن فعال دانه ای در ادامه

1- Advanced oxidation processes
2- synergetic effect

فعال بالاتر باشد، کربن فعال توانایی کاتالیزوری بالاتری در تجزیه اکسیدکننده‌ها دارد [۱۵]. برای تعیین pH_{pzc} آزمایش pH-drift انجام شد. در این روش با افزودن HCl یا NaOH به محلول ۰/۰۱ مولار NaCl، pH اولیه بین ۲ تا ۱۲ تنظیم شد؛ سپس ۰/۱۵ گرم GAC به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول نمک اضافه و پس از گذشت ۴۸ ساعت، pH محلول دوباره اندازه‌گیری شد. در پایان، منحنی pH اولیه نسبت به pH نهایی مطابق شکل (۱) رسم شد.



شکل (۱) منحنی (pH-drift) برای تعیین pH_{pzc}

در این منحنی، محل تلاقی منحنی با خط نیمساز (pH اولیه = pH نهایی) معرف pH_{pzc} است [۱۱]. همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، برای این نمونه ۷/۹ بوده است. از آن‌جا که pH_{pzc} در محدوده بازی است، می‌توان نتیجه گرفت که کربن فعال مصرف شده در این مطالعه توانایی کاتالیزوری خوبی دارد [۱۱]. مشخصات کربن فعال استفاده شده در این مطالعه در جدول (۱) آورده شده است.

جدول (۱) مشخصات کربن فعال استفاده شده

واحد	مقدار	پارامتر
mm	۲ تا ۰/۴۲	قطر ذرات
%	۹/۳	خاکستر
---	۸	pH
---	۷/۸-۸	pH_{pzc}
μm	۷	میانگین قطر حفرات
gr / cm ³	۰/۸	چگالی

این فرایند، می‌توان نرخ حذف COD را افزایش داده و به ۹۰ درصد رساند [۱۴]. با در نظر گرفتن موارد بالا، هدف این پژوهش، بررسی توانایی فرایند ترکیبی از نرزی و جذب با کربن فعال دانه‌ای (GAC)^۱ در تصفیه تکمیلی شیرابه به دست آمده از کمپوست زباله شهری در مقیاس آزمایشگاهی تعیین شده است. لازم به ذکر است که درباره‌ی تصفیه تکمیلی شیرابه مراکز دفن زباله، تاکنون مطالعات گسترده‌ای انجام شده اما در مورد شیرابه به دست آمده از کمپوست زباله شهری مطالب بسیار محدود است.

۲- مواد و روش‌ها

۱-۲- مشخصات کربن فعال

در این مطالعه از GAC تهیه‌شده از زغال سنگ ساخت شرکت JACOBI سوئد استفاده شد. قبل از انجام آزمایش‌ها، اندازه ذرات کربن فعال مطابق استاندارد ASTM E11، ۰/۴۲ تا ۲ میلی‌متر دانه‌بندی شد؛ سپس کربن به دست آمده برای حذف ذرات ریز و دیگر ناخالصی‌های موجود با آب مقطر شست‌وشو داده شد. کربن شسته‌شده تا حذف کامل رطوبت در دمای ۱۰۵-۱۰۳ درجه سلسیوس قرار گرفت. در پایان نمونه‌ها در دمای اتاق، خنک شده و تا زمان استفاده داخل کیسه‌های پلاستیکی نگه‌داری شد. در این پژوهش درصد خاکستر کربن فعال دانه‌ای استفاده شده مطابق استاندارد ASTM D2866-94 تعیین و pH کربن فعال دانه‌ای استفاده شده مطابق استاندارد ASTM D3838-80 اندازه‌گیری شد.

pH_{pzc} نیز یکی دیگر از خواص مهم کربن فعال است.

ساختار شیمیایی سطح کربن فعال اساساً به وسیله‌ی خواص اسیدی و بازی سطح آن تعیین می‌شود. طبق مطالعات انجام شده، گروه‌های بازی سطح کربن، عامل اصلی ایجاد قابلیت کاتالیزوری کربن است؛ بنابراین هرچه pH_{pzc} اولیه کربن

1- Granular Activated Carbon

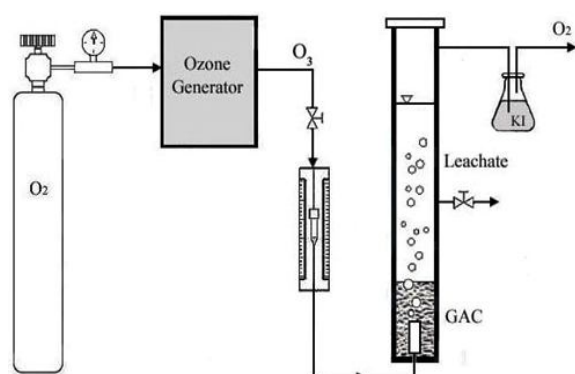
2- Point of Zero Charge

۲-۲- مشخصات شیرابه

شیرابه استفاده شده در این مطالعه از خروجی تصفیه خانه شیرابه کارخانه کمپوست یکی از شهرهای کشور تهیه شد. در این پژوهش پس از انتقال شیرابه به آزمایشگاه، نمونه ها تا زمان انجام آزمایش برای جلوگیری از وقوع تغییرات احتمالی در خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی، داخل ظروف پلاستیکی دربسته و در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شد. متوسط برخی از پارامترهای شیرابه مورد استفاده، در جدول (۲) آورده شده است.

جدول (۲) برخی مشخصه های شیرابه استفاده شده

ردیف	پارامتر	مقدار	ردیف	پارامتر	مقدار
۱	pH	۸-۹	۹	آهن (Fe)	۱/۷۶۳ mg/L
۲	COD	۵۰۰-۱۰۰۰ mg/L	۱۰	نیکل (Ni)	۰/۲۲ mg/L
۳	BOD	<۱۰۰ mg/L	۱۱	منگنز (Mn)	۰/۱ mg/L
۴	TS	۷۲۵۰-۸۵۰۰ mg/L	۱۲	کرم (Cr)	N.A.
۵	TVS	۱۱۰۰-۱۵۰۰ mg/L	۱۳	کادمیوم (Cd)	N.A.
۶	TFS	۶۱۰۰-۶۹۰۰ mg/L	۱۴	روی (Zn)	۰/۳۰۲۳ mg/L
۷	EC	۱۰/۵-۱۵/۵ mS/cm	۱۵	سرب (Pb)	۰/۰۷ mg/L
۸	کدورت	۶۳-۹۲ FAU	۱۶	رنگ	قهوه ای روشن



شکل (۲) طرح شماتیک پایلوت آزمایشگاهی استفاده شده

۲-۴- روش انجام آزمایش ها

برای انجام آزمایش ها ابتدا مقدار مشخصی از کربن فعال دانه ای به داخل رآکتور منتقل و سپس ۸۰۰ میلی لیتر شیرابه با غلظت و pH اولیه مشخص به آن اضافه شد. در ادامه با تزریق گاز ازن با غلظت اولیه مشخص به داخل رآکتور، واکنش ها آغاز شد. حین انجام آزمایش ها با نمونه گیری در بازه های زمانی مشخص، میزان COD محلول فیلتر شده اندازه گیری شد. برای تنظیم pH اولیه محلول، از اسیدسولفوریک یا هیدروکسید سدیم استفاده شد. در این مطالعه، همه ی آزمایش ها به صورت ناپیوسته^۱ و در دمای محیط انجام شد. pH با استفاده از دستگاه pH متر مدل Metrohm 691، EC به وسیله دستگاه EC متر مدل WTW/LF9،

۲-۳- مشخصات رآکتور استفاده شده

شکل کلی رآکتور استفاده شده در این پژوهش در شکل (۲) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود ازن مورد نیاز به وسیله ی یک دستگاه مولد ازن با ظرفیت اسمی ۵ gr/hr و با استفاده از اکسیژن خالص تأمین شده است. ازن تولید شده در ادامه از طریق یک دیفیوزر (سنگ هوا) به صورت حباب های بسیار ریز، از کف، وارد رآکتور می شود. در این مطالعه از یک ستون لوله ای شکل از جنس پلکسی گلاس با قطر داخلی ۵ سانتی متر و ارتفاع ۶۰ سانتی متر برای انجام فرایند استفاده شد.

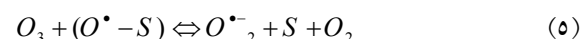
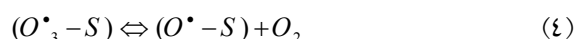
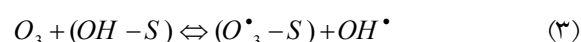
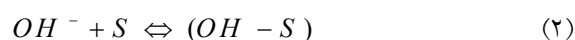
دبی ازن ورودی رآکتور از طریق یک دستگاه

قدرت اکسیداسیون بالاتری نسبت به ازن دارند؛ بنابراین باید انتظار داشت که در شرایط بازی، نرخ حذف بار آلی، بیشتر از شرایط اسیدی باشد. همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود در pH بازی، متوسط نرخ حذف COD بیش از دو برابر آن در محیط اسیدی بوده است.

در این فرایند نباید از نقش کربن فعال در جذب و حذف آلاینده‌ها و همچنین قابلیت کاتالیزوری آن غافل بود. pH کربن فعال و ساختار شیمیایی سطح کربن نیز در نرخ تجزیه ازن و تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل و در نتیجه نرخ حذف بار آلی مؤثر است. کربن استفاده شده در این مطالعه، یک نمونه بازی با $PH_{pzc}=7.9$ است. کربن‌های بازی در سطح خود الکترون‌های آزاد دارند که طبق رابطه (۱) با تجزیه ازن سبب شکل‌گیری یون‌های OH^- و رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شوند [۴].



نقش کاتالیزوری کربن در pH‌های مختلف، متفاوت است. در شرایط بازی، طبق روابط (۲) تا (۵)، کربن نقش کاتالیزوری خود را ایفا کرده و با جذب O_3^* و اکسیژن اتمی بر سطح خود (S)، سبب تسریع شکل‌گیری رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. بنابراین در pH بازی نرخ حذف بالاتری در مقایسه با pH اسیدی داریم [۷].



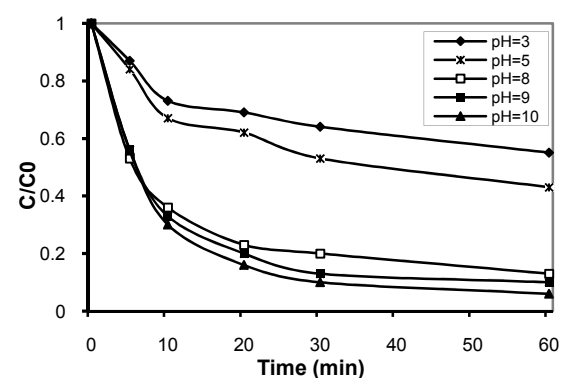
برای مقایسه تأثیر هر یک از فرایندهای ازن‌زنی، جذب و فرایند ترکیبی در حذف بار آلی شیرابه، آزمایش‌های مورد

غلظت مواد جامد بر اساس روش ۲۵۴۰ استاندارد متد [۱]، غلظت فلزات سنگین به‌وسیله دستگاه جذب اتمی Varian AA240 و کدورت شیرابه مطابق روش ۱۰۰۴۷ دستگاه اسپکتروفتومتر Hach-DR4000 تعیین شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین pH بهینه

pH یکی از عوامل مؤثر بر ساز و کار جذب و یا واکنش‌های اکسیداسیون اجزای آلی موجود در محلول است. ابتدا تأثیر pH اولیه شیرابه (متغیر بین ۳ تا ۱۰) بر نرخ حذف COD از ۱۵۰ میلی‌لیتر شیرابه با COD اولیه ۱۰۰۰ mg/L، و با حضور ۱۰۰ گرم بر لیتر کربن فعال دانه‌ای و ۳ gr/hr ازن ورودی، بررسی شد. همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، تأثیر pH بر نرخ حذف COD در محدوده زمانی کمتر از ۳۰ دقیقه، بیشتر است. همچنین نرخ حذف COD در شرایط بازی ($pH \geq 8$) بیشتر از شرایط اسیدی ($pH < 8$) است که ناشی از واکنش‌های متفاوت ازن در pH‌های مختلف است.

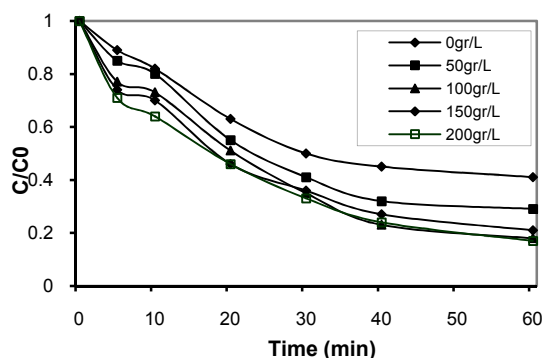


شکل (۳) بررسی نرخ حذف COD در pH‌های مختلف

(۱۵۰ میلی‌لیتر شیرابه با COD اولیه: ۱۰۰۰ mg/L، ازن ورودی: ۳ gr/hr کربن فعال دانه‌ای: ۱۰۰ gr/L)

ازن در شرایط اسیدی به‌طور مستقیم با اجزای آلی واکنش می‌دهد ولی در شرایط بازی، ازن تجزیه شده و سبب شکل‌گیری رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود که

نرخ حذف COD پس از ۶۰ دقیقه، ۵۷ درصد بوده که با افزایش ۵۰ و ۱۰۰ گرم بر لیتر کربن، به ترتیب به ۷۳ و ۸۴ درصد افزایش یافته است؛ اما در ادامه با افزایش میزان کربن فعال، تأثیر چشم گیری در کاهش بار آلی مشاهده نمی شود.



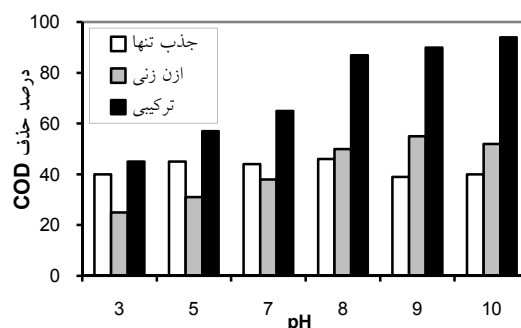
شکل (۵) تأثیر میزان جرمی کربن بر نرخ حذف COD

(۱۵۰ میلی لیتر شیرابه با COD اولیه: ۱۰۰۰ mg/L، pH بهینه: ۸/۵، ازن

ورودی: ۳/۱ gr/hr)

در این فرایند با اضافه شدن بستر کربن، به خاطر افزایش مکان های جذب، ایجاد قابلیت کاتالیزوری و افزایش مکان های فعال کاتالیست برای تجزیه ازن و در نتیجه، افزایش تولید رادیکال های فعال OH، بیشتر ترکیبات آلاینده به طور مؤثر حذف می شود؛ اما در ادامه با افزایش جرم کربن به بیش از ۱۰۰ گرم بر لیتر، بستر از حالت شناور خارج شده و به یک بستر متراکم و فشرده تبدیل می شود. این فشردگی مانع ایجاد تماس مناسب بین شیرابه و بستر کربنی شده و همچنین به دلیل افزایش قطر حباب های ازن عبوری از بستر، سطح تماس بین ازن و شیرابه کاهش یافته و مانع انتقال مناسب ازن به فاز مایع می شود. بنابراین، افزایش بیش از حد کربن نمی تواند نرخ حذف را به طور مؤثر افزایش دهد؛ در حالی که برای مقادیر جرمی کربن کمتر از ۱۰۰ گرم بر لیتر، بستر کربنی تحت تأثیر جریان ازن ورودی، در سیال شناور می شود. این شناورسازی باعث افزایش سطح

نیاز در pH های مختلف انجام و نتایج در شکل (۴) آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود در فرایند جذب تنها، pH، تأثیر چندانی بر نرخ حذف COD ندارد (هرچند در PH=8 بیشینه نرخ حذف COD به دست آمده است). در فرایند ازن زنی، نرخ حذف در شرایط بازی بیشتر از شرایط اسیدی است و در فرایند ترکیبی، راندمان حذف بار آلی بیش از هر یک از فرایندهای ازن زنی و یا جذب به شکل جداگانه بوده که بیانگر اثر هم پوشی چشم گیری است که حضور کربن فعال در کنار ازن در فرایند ترکیبی ایجاد می کند.



شکل (۴) مقایسه نرخ حذف COD در pH های مختلف در بازه زمانی

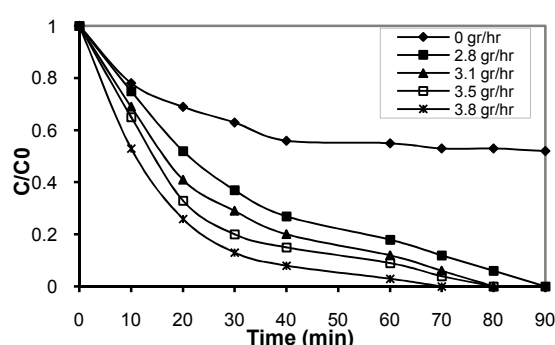
یک ساعت

با توجه به نتایج به دست آمده و با در نظر گرفتن هزینه های مربوط به افزودن مواد شیمیایی برای تنظیم pH و همچنین در نظر گرفتن pH طبیعی شیرابه مصرف شده، pH در محدوده ۸-۹ به عنوان میزان بهینه برای انجام واکنش ها در شرایط ترکیبی، انتخاب شد.

۳-۲- تعیین میزان بهینه GAC

در این مرحله، تأثیر غلظت GAC بر میزان حذف بار آلی شیرابه بررسی شد. مقادیر مختلف GAC (بین صفر تا ۲۰۰ گرم بر لیتر) به شیرابه با pH طبیعی (حدود ۸/۵) اضافه و سپس ازن با غلظت ثابت ۳/۱ gr/h به راکتور تزریق شد. همان طور که در شکل (۵) مشاهده می شود در غیاب GAC

گذشت حدود ۹۰ دقیقه برای همه‌ی غلظت‌های ازن آزمایش شده، راندمان حذف بار آلی حدود ۱۰۰ درصد به دست آمد. علت را می‌توان افزایش بیشتر غلظت ازن ورودی و به دنبال آن تجزیه بیشتر ازن به وسیله‌ی کربن فعال و در نتیجه افزایش اکسیدکننده‌های ثانویه قدرتمند دانست. در این آزمایش همچنین برای ۳/۱ گرم بر ساعت ازن ورودی، پس از ۴۰ دقیقه، رنگ شیرابه به طور کامل حذف شد.



شکل (۶) تأثیر میزان غلظت ازن ورودی بر نرخ حذف COD

(۱۵۰ میلی‌لیتر شیرابه با COD اولیه: ۱۰۰۰ mg/L، pH: بهینه ۸/۵ و کربن فعال دانه‌ای: ۱۰۰ gr/L)

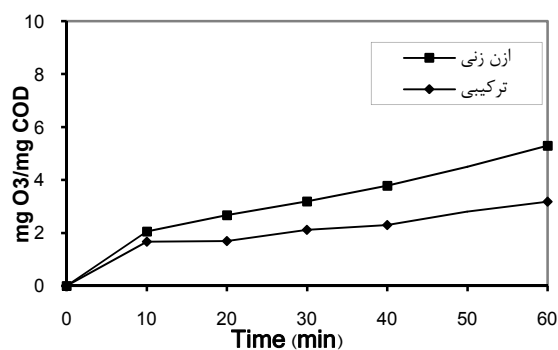
همان‌طور که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، در نبود ازن (جذب تنها)، نرخ حذف COD چندان چشم‌گیر نبوده که ناشی از اشباع GAC و یا ناتوانایی آن برای جذب آلاینده‌ها است. برای بررسی این موضوع، در یک مرحله تست جداگانه، شیرابه خروجی از مرحله اول آزمایش، دوباره در تماس با ۱۰۰ گرم بر لیتر کربن تازه قرار گرفت. همان‌طور که در شکل (۷) نشان داده شده است در مرحله دوم جذب نیز تغییر محسوسی در نرخ حذف COD مشاهده نمی‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که پس از زمان تعادل (حدود ۶۰ دقیقه)، همه‌ی ترکیبات قابل جذب شیرابه به فاز جامد منتقل شده و حدود ۵۶ درصد بار آلی باقی‌مانده، با GAC جذب نمی‌شود.

تماس شده و مقاومت در برابر انتقال جرم بین سه فاز جامد (کربن فعال)، مایع (شیرابه) و گاز (ازن ورودی) به کمترین مقدار می‌رسد. به طور کلی افزودن کربن فعال تا هنگامی که در سیال به صورت شناور باقی بماند؛ تأثیر مثبت بر حذف بار آلی از شیرابه خواهد داشت. اگرچه میزان بهینه کاتالیست در فرایند ترکیبی، تا حد زیادی به نوع کاتالیست، آلاینده هدف، شرایط واکنش و نحوه انجام فرایند بستگی دارد [۱۳]؛ ولی با توجه به نتایج به دست آمده و شرایط حاکم بر انجام آزمایش‌ها در این پژوهش، می‌توان مقدار ۱۰۰ گرم بر لیتر کربن فعال را به عنوان میزان بهینه در نظر گرفت.

۳-۳- تعیین مقدار بهینه ازن ورودی

تأثیر غلظت ازن ورودی بر نرخ حذف COD در فرایند ترکیبی، در شکل (۶) نشان داده شده است. این آزمایش با ۱۰۰ گرم بر لیتر کربن فعال دانه‌ای، در pH طبیعی شیرابه و برای غلظت‌های مختلف ازن ورودی (۲/۸، ۳/۱، ۳/۵ و ۳/۸ گرم بر ساعت) انجام شد. برای مقایسه این فرایند با فرایند جذب تنها (در نبود ازن) آزمایشی با ۱۰۰ گرم بر لیتر کربن و تحت جریان گاز خنثی N₂ برای ایجاد تلاطم و اختلاط در بستر کربنی انجام شد. همان‌طور که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، در این فرایند با افزایش غلظت ازن ورودی از ۲/۸ به ۳/۸ گرم بر ساعت، نرخ حذف COD پس از ۶۰ دقیقه از ۸۰ به ۹۴ درصد افزایش می‌یابد. برای ۳/۸ گرم بر ساعت ازن ورودی پس از ۷۰ دقیقه، حذف ۱۰۰ درصد به دست می‌آید؛ در حالی که برای ۲/۸ گرم بر ساعت ازن ورودی نیاز به ۹۰ دقیقه زمان برای حذف ۱۰۰ درصد بار آلی است. به عبارت دیگر افزایش غلظت ازن باعث تسریع واکنش‌ها شده و همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از

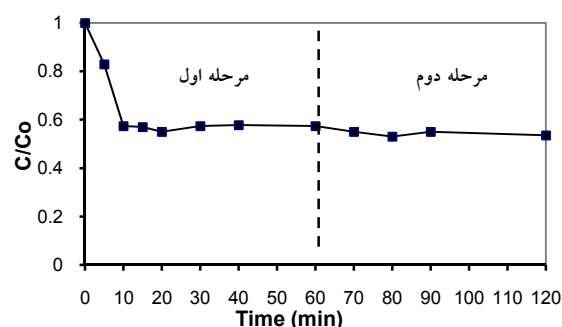
راکتور، در مقایسه با دقایق ابتدایی آزمایش، افزایش می یابد؛ به گونه ای که در ازن زنی تنها، غلظت ازن خروجی از راکتور از ۰/۱۵ گرم در زمان ۲۰ دقیقه، به ۰/۵۸ گرم در لحظه ۶۰ دقیقه و در فرایند ترکیبی، از ۰/۰۵ گرم در زمان ۲۰ دقیقه، به ۰/۳۱ گرم در زمان ۶۰ دقیقه می رسد (نرخ مصرف ازن تا حدودی کاهش می یابد). در شکل (۹)، نیز نرخ مصرف ازن بر اساس مقدار COD حذف شده ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود، در فرایند ترکیبی به خاطر وجود کربن فعال دانه ای و نقش کاتالیزوری آن، نرخ تجزیه ازن افزایش می یابد و ازن به صورت مؤثرتری مصرف می شود؛ بنابراین در مقایسه با فرایند ازن زنی تنها، تلفات و خروج ازن، کمتر و نرخ حذف آلاینده بیشتر است.



شکل (۹) نرخ مصرف ازن بازای میلی گرم COD حذف شده

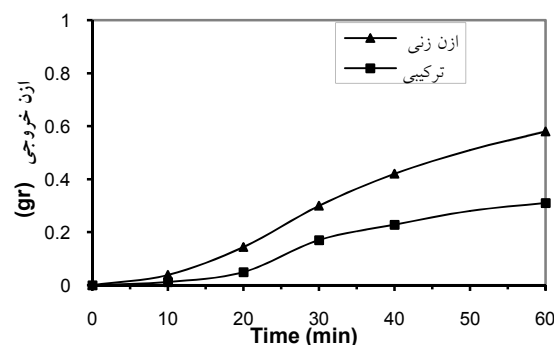
۳-۴- ظرفیت جذب GAC

در فرایندهای صنعتی برای احیاء کربن فعال اشباع شده معمولاً از بخار با دمای زیاد استفاده می شود. اگرچه این روش تا حدودی مؤثر است ولی از طرفی منجر به تلفات زیاد کربن فعال (بیش از ۲۰ درصد وزنی) و افزایش هزینه ها می شود [۹]. این مشکل تا حدودی فواید کاربرد فرایند جذب با کربن فعال دانه ای را تحت تأثیر قرار می دهد؛ بنابراین، یافتن روشی مؤثر و ارزان برای احیاء کربن بسیار



شکل (۷) بیشینه ی میزان حذف بار آلی شیرابه با GAC

در شکل (۸)، تغییرات غلظت ازن خروجی از راکتور در یک بازه زمانی ۶۰ دقیقه ای، با ۸۰۰ میلی لیتر شیرابه، ۳/۱ گرم ازن ورودی و ۱۰۰ گرم بر لیتر کربن فعال دانه ای نشان داده شده است. در ۲۰ دقیقه ابتدایی واکنش، مقدار ازن خروجی از راکتور به تدریج افزایش می یابد. این افزایش تدریجی غلظت ازن خروجی ناشی از حذف ترکیبات آلاینده و کاهش مصرف ازن به دنبال آن است.



شکل (۸) تغییرات غلظت ازن خروجی از راکتور

پس همان طور که مشاهده می شود، در دقایق ابتدایی واکنش، با توجه به غلظت نسبتاً بالای مواد آلی و واکنش سریع ازن با آن ها، میزان ازن خروجی از سیستم ناچیز بوده است. در ادامه با گذشت زمان به دنبال کاهش غلظت آلاینده های اولیه و تجمع ترکیبات سخت تجزیه پذیر، نرخ انجام واکنش های ازن کاهش می یابد. بنابراین پس از حدود ۲۰ دقیقه، میزان ازن خروجی از

در فرایند ترکیبی، حضور ازن باعث می‌شود که با وجود استفاده چندین باره از کربن، افت زیادی در نرخ حذف COD رخ ندهد و پس از ۵ مرحله، نرخ حذف COD تنها حدود ۷ درصد کاهش یابد و به نرخ حذف ۶۸ درصدی برسد؛ در حالی که در غیاب ازن، کربن پس از دومین مرتبه استفاده، به‌طور کامل اشباع شده و نرخ حذف COD به کمتر از ۱۰ درصد می‌رسد.

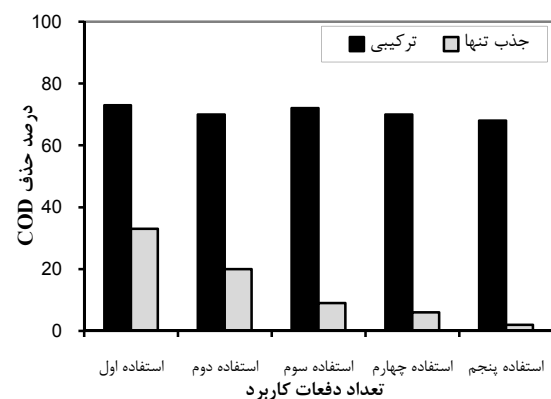
در دیگر مطالعات انجام‌شده، احیاء مناسب کربن فعال دانه‌ای به‌وسیله‌ی ازن در محل، و طی فرایند ترکیبی و افت نامحسوس در نرخ حذف رنگ و COD از فاضلاب صنایع نساجی پس از ۵ آزمایش پی‌درپی ۳۰ دقیقه‌ای گزارش شده است [۹]. همچنین Moussavi و همکاران به این نتیجه دست یافته‌اند که به‌دلیل افزایش سطح داخلی کربن و اصلاح خواص شیمیایی سطح کربن، حتی پس از ۵ مرتبه استفاده پی‌درپی از کربن با فاضلاب تازه در هر مرتبه، نرخ حذف فنول از فاضلاب نه تنها کاهش نمی‌یابد بلکه تا حدودی افزایش نیز پیدا می‌کند [۱۳].

ارزیابی اقتصادی یکی از جنبه‌های مهم در انتخاب نوع فرایند تصفیه است. هرچند هزینه‌های عملیاتی مانند هزینه انرژی در حال نوسان بوده و تعیین دقیق هزینه‌های عملیاتی کاری دشوار است ولی در این مطالعه برای مقایسه دو فرایند ازن‌زنی و ترکیبی، هزینه‌های عملیاتی این دو روش، بر اساس قیمت‌های روز برآورد شد و مشاهده شد که هزینه‌ها در فرایند ترکیبی ۱۰۶۰۰ ریال برای هر کیلو گرم بار آلی است که به‌خاطر کاهش نرخ مصرف ازن و همچنین بالا رفتن میزان راندمان، از فرایند ازن‌زنی تنها (۱۰۸۰۰) ریال به ازای هر کیلو گرم بار آلی کمتر است.

۴- نتایج

مهم‌ترین نتایج به دست آمده از آزمایش‌های انجام‌شده در این پژوهش به صورت زیر است:

مهم است. در این پژوهش برای بررسی میزان احیاء کربن فعال به‌وسیله‌ی ازن، طی فرایند ترکیبی، یک مرحله سنجش آزمایشگاهی انجام شد. در این آزمایش‌ها که با ۱۰۰ گرم بر لیتر کربن فعال دانه‌ای تازه و ازن ورودی با غلظت ثابت $3/1 \text{ gr/h}$ در $\text{pH}=8/5$ انجام شد، پس از گذشت ۳۰ دقیقه، شیرابه تصفیه شده از رآکتور خارج و در ادامه، فرایند تصفیه با مقداری شیرابه تازه و کربن مصرف شده‌ی مرحله قبل دوباره تکرار شد. این فرایند ۵ بار پی در پی تکرار و بازه حذف COD در پایان هر مرحله تعیین شد. نتایج به دست آمده از این آزمایش‌ها در شکل (۱۰) آورده شده است.



شکل (۱۰) نقش ازن در احیاء کربن و نرخ حذف COD

همان‌طور که پیش‌تر نیز اشاره شد، کاهش ظرفیت جذب کربن، ناشی از اشغال سطح آن به‌وسیله‌ی آلاینده‌های آلی و یا ناشی از شکست و تغییر در ساختار سطح کربن است؛ ولی همان‌طور که در شکل (۱۰) مشاهده می‌شود، در فرایند ترکیبی حتی پس از چندین بار استفاده از کربن، خاصیت کاتالیزوری آن تا حدود زیادی حفظ شده؛ بنابراین تغییر محسوس در نرخ حذف COD مشاهده نمی‌شود. علت می‌تواند احیاء کربن در محل به‌وسیله‌ی ازن و یا غالب بودن واکنش‌های کاتالیزوری بر واکنش‌های جذب در فرایند ترکیبی باشد.

- در شرایط قلیایی به دلیل تجزیه ازن و شکل گیری رادیکال های هیدروکسیل با قدرت اکسیداسیون بالا و به خاطر نقش کربن فعال در جذب و حذف آلاینده ها، همچنین قابلیت کاتالیزوری آن، نرخ حذف COD بالاتر از شرایط اسیدی است. با در نظر گرفتن هزینه های مربوط به افزودن مواد شیمیایی برای تنظیم pH و همچنین در نظر گرفتن pH طبیعی شیرابه مصرف شده، pH در محدوده ۸-۹ به عنوان میزان بهینه برای انجام واکنش ها، انتخاب شد.
- در فرایند ترکیبی برای غلظت ثابت ازن ورودی و در pH ثابت، افزودن کربن فعال تا هنگامی که در سیال به صورت شناور باقی بماند تأثیر مثبت در حذف بار آلی از شیرابه خواهد داشت. در شرایط انجام این پژوهش، افزودن کربن فعال تا ۱۰۰ گرم در هر لیتر باعث افزایش راندمان حذف بار آلی تا ۸۴ درصد شد؛ اما با اضافه کردن مقدار بیشتر کربن به سیستم به خطرایجاد تراکم و فشردگی در بستر، راندمان حذف کاهش یافت.
- در فرایند ترکیبی در pH بهینه و با وجود میزان کافی کربن فعال، افزودن غلظت ازن ورودی سبب تسریع واکنش ها و کاهش زمان رسیدن به بیشینه ی راندمان حذف می شود.
- در این پژوهش پس از ۷۰ دقیقه، نرخ حذف COD از ۴۴ درصد در غیاب ازن (جذب تنها)، به حدود ۱۰۰ درصد برای ۳/۸ گرم بر ساعت ازن در فرایند ترکیبی افزایش یافت.
- حضور کربن فعال در فرایند ترکیبی سبب کاهش مصرف ازن می شود، به گونه ای که با افزودن ۱۰۰ gr/L کربن فعال به فرایند ازن زنی (۳/۱ گرم بر ساعت ازن ورودی)، بازده کاربرد ازن پس از ۳۰ دقیقه از ۳/۱۹ به ۲/۱۱ $\text{mgO}_3/\text{mgCOD}$ و پس از ۶۰ دقیقه از ۵/۳ به ۳/۱۸ $\text{mgO}_3/\text{mgCOD}$ کاهش می یابد.
- ازن از توانایی خوبی برای احیاء کربن اشباع شده در داخل رآکتور دارد؛ به گونه ای که پس از ۵ مرحله ۳۰ دقیقه ای استفاده پی در پی نرخ حذف COD در فرایند ترکیبی تنها حدود ۷ درصد ولی در فرایند جذب تنها بیش از ۹۵ درصد کاهش می یابد.
- فرایند ترکیبی روشی مناسب برای تصفیه تکمیلی شیرابه کارخانجات کمپوست بوده و با استفاده از این فرایند می توان پارامترهای شیرابه مورد نظر را به کمتر از مقادیر گفته شده در استانداردهای زیست محیطی برای دفع در محیط های مختلف پذیرنده کاهش داد.
- بر اساس ارزیابی اقتصادی انجام شده، در فرایند ترکیبی به خاطر کاهش نرخ مصرف ازن با وجود استفاده از کربن فعال، هزینه تصفیه، کمتر از هزینه تصفیه با استفاده از ازن زنی تنها است.

۵- مراجع

- [1] APHA, AWWA, WEF, (2005) Standard methods for the examination of Water and Wastewater, 21st edition, Washington, DC.
- [2] Balcioglu I.A., Tarlanb E., Kivılcımdanc C., Turker Sac-an M.(2007) Merits of ozonation and catalytic ozonation pre-treatment in the algal treatment of pulp and paper mill effluents, Journal of Environmental Management 85, 918-926
- [3] Beltran F.J., (1995). Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems, Lewis Publishers, USA
- [4] Faria P.C.C., O'rfã~o J.J.M. and Pereira M.F.R. (2007) Ozonation of aniline promoted by activated carbon, Chemosphere 67, 809-815
- [5] Fontanier V., Farines V., Albet J., Baig S. and Molinier J. (2006). Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents, Water Research 40, 303 - 310

- [12] Monje-Ramirez I., Orta de Velasquez M.T. (2004) Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation–ozonation coupling processes, *Water Research* 38, 2359–2367
- [13] Moussavi G. Khavanin A., Alizadeh R. (2009) The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic ozonation/biological processes for the removal of phenol from saline wastewaters, *Journal of Hazardous Materials* 171, 175–181
- [14] Rivas F.J., Beltrán F., Gimeno O., Acedo B., Carvalho F. (2003) Stabilized leachates: ozone-activated carbon treatment and kinetics, *Water Research* 37, 4823–4834
- [15] Sanchez-Polo M. and Rivera-Utrilla J. (2003). Effect of the ozone–carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1, 3, 6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone, *Carbon* 41, 303–307
- [16] Solid waste analysis of Tehran city, (2009) Hamshahry Newspaper, Vol. 17, No. 4805, pp-21,
- [6] Foo K.Y., Hameed B.H. (2009) An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process, *Journal of Hazardous Materials* 171, 54–60
- [7] Kasprzyk-Hordern B., Ziolek M., Nawrocki J., (2003) Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *Applied Catalysis B: Environmental* 46, 639–669
- [8] Lei L, Gu L., Zhang X., Su Y. (2007) Catalytic oxidation of highly concentrated real industrial wastewater by integrated ozone and activated carbon, *Applied Catalysis A: General* 327, 287–294
- [9] Lin S.H., Wang C.H. (2003) Industrial wastewater treatment in a new gas induced ozone reactor, *Journal of Hazardous Materials* B98, 295–309
- [10] Lin S.H. and Lai C.L. (2000) Kinetic characterization of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds, *Water Res.* Vol. 34, No. 3, pp. 763-772
- [11] Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C. and Carrasco-Marin F., “on the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques”, *Carbon* 37, 1999, 1215–1221

Post Treatment of Composting Leachate by Means of Ozonation and Granular Activated Carbon (GAC) Adsorption

A. Nasiri¹, N. Mokhtarani^{2*}, H. Ganjidoust³

1- M.Sc. Student, Civil & Environmental Eng. Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2- Assistant Prof., Civil & Environmental Eng. Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

3- Professor, Civil & Environmental Eng. Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

mokhtarani@modares.ac.ir

Abstract:

There are different methods for treatment of composting leachate. Parameters dictating which method to be chosen include quantity and quality of the leachate, required amount of treatment and economical issues. Integration of ozonation and GAC adsorption into a single process is one of the attractive methods for post treatment of wastewater. Therefore, post treatment of composting leachate by means of ozonation and granular activated carbon (GAC) adsorption was considered as the main objective of this study.

This study was conducted in laboratory scale and in batch mode. The set-up of batch system consisted of a Plexiglas column with 20 mm inner diameter and 800 mm height. The tall height of the column provides the required contact time between ozone and pollutants. Ozone was supplied to the column through a diffuser sited at its bottom. The outlet gas of the reactor may contain some residual ozone and can cause air pollution. Therefore, it is dangerous for the people working nearby the reactor. Thus, the ozone in the gas phase leaving the column was removed by KI solution. All experiments were conducted at room temperature ($24 \pm 2^\circ\text{C}$). The leachate used in this study was obtained from the effluent of the Leachate Treatment Plant of Rasht Composting Facility (Guilan, Iran). All the chemicals employed for analysis were analytical grade and obtained from the reliable companies.

In order to conduct the experiments, after complete determination of the specifications of GAC as an adsorbent, different dosages of GAC were added to 800 mL of leachate with the given initial concentration and pH in the column. The pH value of the solution was adjusted by Sulfuric Acid or Sodium Hydroxide as needed. Then the ozone gas was introduced into the column and the samples were taken in different intervals of time. After that required parameters of the samples were measured. Ozone generator (ARDA-COG 5S) with 5 gr/hr nominal capacity was used to produce ozone gas from pure and dry oxygen. Before starting each step of the experiment, the ozone generator was calibrated for ozone concentration. Pressure and flow rate of ozone gas produced was equal to 2 bara and 1 liter per minute, respectively.

The results showed that integrated treatment of the leachate with ozonation and activated carbon adsorption, namely catalytic ozonation, was more effective than each process solely. In this study, COD removal rate of 44% in adsorption process, 57% in ozonation process and 80% in integrated process was achieved after 60 minutes. According to the results, in the integrated process, addition of the adsorbent (as long as it floats in the leachate) has positive

effect on the removal of organic load. The pH value is another important parameter that affects the removal rate in the integrated process. It was found that removal of organic load is more evident at basic condition than at acidic condition. In this study, the maximum COD removal was achieved in the pH values between 8 and 9. Furthermore, in this process, ozonation along with adsorption process resulted in reactivation of activated carbon and avoided frequent GAC regeneration. After 5 times of the reuse of virgin GAC through a consecutive experiment, only 7% loss in COD removal was observed in the integrated process, while it reached to 95% for single adsorption process at the same condition. This can be explained either by the predominance of catalytic reactions rather than adsorption-oxidation reaction in the process or to the *in situ* regeneration of GAC.

Keywords: Leachate, Ozonation, Granular activated carbon, Adsorption, Compost