

## Comparing the Efficiency of Fenton and Ozonation with Fento-ozonation Process in Excess Sludge Reduction

Mohammad Bagher Miranzadeh<sup>1</sup>,  
Ashraf Mazaheri Tehrani<sup>2</sup>,  
Zahra Tavakoli<sup>3</sup>,  
Hamidreza Gilasi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, Iran

<sup>2</sup> Lecture, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, Iran

<sup>3</sup> MSc in Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, Iran

<sup>4</sup> Assistant Professor, Department of Biostatistics and Public Health, Faculty of Health, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, Iran

(Received July 21, 2015 Accepted October 18, 2015)

### Abstract

**Background and purpose:** In activated sludge process large amounts of sludge are produced. The disposal and management of this sludge remains a big challenge due to environmental, economic, social and legal factors. Thus, selecting an appropriate process that could reduce sludge would be of great help in solving this problem. The aim of present research was to determine the effects of three processes including Fenton, ozonation and Fento-ozonation on excess sludge reduction in activated sludge process.

**Materials and methods:** A bench scale study was conducted on three processes including Fenton, ozonation, and Fento-ozonation for reduction of dry solids (DS) and sludge volume (SV). The effects of pH, time and ozone dosage were also studied.

**Results:** The results indicated that in ozonation process (ozone dose of  $0.14 \text{ gO}_3\text{gTSS}^{-1}$ ) the maximum efficiency of dry solids and sludge volume reduction were 79.32% and 87.67%, respectively. The results also showed that the effect of reaction time on reduction of sludge volume was significant in all three processes. Moreover, significant effect of increase in ozone dosage (from 0.07 to  $0.14 \text{ gO}_3\text{gTSS}^{-1}$ ) was observed on reduction of all parameters in ozonation and Fento-ozonation processes ( $P < 0.05$ ).

**Conclusion:** Ozonation alone was found to be more efficient than Fenton and Fento-ozonation in sludge treatment. However, the combination of Fenton and ozonation processes did not improve sludge reduction.

**Keywords:** sludge, Fenton's reagent, ozone, hydroxyl radical

## مقایسه کارایی فرایندهای فنتون و ازن زنی با فنتوازن زنی در کاهش لجن مازاد

محمدباقر میران زاده<sup>۱</sup>

اشرف مظاهری تهرانی<sup>۲</sup>

زهرا توکلی<sup>۳</sup>

حمیدرضا گیلانی<sup>۴</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** در فرایند لجن فعال مقدار زیادی لجن تولید می شود که مدیریت و دفع آن به دلایل زیست محیطی، اقتصادی، اجتماعی و حقوقی به یکی از بزرگ ترین چالش ها تبدیل شده است. به همین دلیل انتخاب روش مناسب کاهش لجن می تواند در حل این مشکل بسیار مؤثر باشد. هدف از مطالعه حاضر بررسی کارایی سه فرآیند فنتون، ازن زنی و ترکیبی از فنتون و ازن زنی (فنتوازن زنی) بر کاهش لجن فعال مازاد است.

**مواد و روش ها:** در این مطالعه راندمان کاهش جامدات خشک و حجم لجن بر نمونه لجن فعال مازاد تصفیه خانه فاضلاب، توسط سه فرآیند فنتون، ازن زنی و فنتوازن زنی و تأثیر فاکتورهای pH، زمان واکنش و دوز ازن مورد ارزیابی قرار گرفت.

**یافته ها:** با توجه به نتایج، حداکثر راندمان کاهش جامدات خشک و حجم لجن در فرآیند ازن زنی با غلظت  $0/14 \text{gO}_3/\text{gTSS}^{-1}$  به ترتیب ۷۹/۳۲ و ۸۷/۶۷ درصد به دست آمد. هم چنین تأثیر زمان واکنش بر کاهش حجم لجن در هر سه فرآیند و افزایش دوز ازن از ۰/۰۷ تا  $0/14 \text{gO}_3/\text{gTSS}^{-1}$  بر راندمان کاهش جامدات خشک و حجم لجن در فرآیند ازن زنی و فنتوازن زنی معنی دار گردید ( $p < 0/05$ ).

**استنتاج:** کارایی فرآیند ازن زنی در کاهش لجن نسبت به دو فرآیند دیگر بالاتر بوده و ترکیب دو فرآیند فنتون و ازن زنی منجر به کاهش بیشتر لجن نمی شود.

**واژه های کلیدی:** لجن فعال مازاد، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، فنتون، ازن زنی

### مقدمه

تصفیه و دفع آن ۵۰ تا ۶۰ درصد از کل هزینه های تصفیه فاضلاب را به خود اختصاص می دهد (۴). مقدار لجن تولید شده در این فرایند تقریباً معادل ۱ درصد حجم فاضلاب تصفیه شده است (۵). غلظت جامدات خشک این لجن حدود ۰/۴ تا ۱/۵ درصد (۶) و ترکیب اصلی آن شامل

تصفیه بیولوژیکی یکی از مهم ترین فرایندهای تصفیه فاضلاب می باشد (۱) و فرایند لجن فعال به عنوان متداول ترین فرایند تصفیه بیولوژیکی، برای تصفیه گسترده وسیعی از فاضلاب ها به کار می رود (۲). یکی از معایب عمده این فرایند، تولید مقدار زیادی لجن بیولوژیکی است (۳) که

E-mail: zahratavakoli1390@yahoo.com

**مؤلف مسئول:** زهرا توکلی - کاشان: دانشگاه علوم پزشکی کاشان، گروه مهندسی بهداشت محیط

۱. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، کاشان، ایران

۲. مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، کاشان، ایران

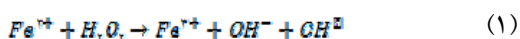
۳. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، کاشان، ایران

۴. استادیار، گروه آمار زیستی و بهداشت عمومی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، کاشان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۴/۳۰ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۴/۶/۱ تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۷/۲۶

سلول‌های بیولوژیکی و سوبسترای خارج سلولی است (۷). فرایندهای تصفیه لیجن دو هدف اصلی را دنبال می‌کنند: (۱) تغلیظ و آبگیری لیجن که باعث کاهش حجم و کاهش هزینه‌های حمل و نقل، انتقال و دفع می‌گردد (۶). (۲) تثبیت مواد آلی باقی مانده در لیجن (۸) که با پتانسیل فسادپذیری در ارتباط است (۹). روش‌های مختلف تصفیه لیجن شامل فرایندهای حرارتی، شیمیایی، بیولوژیکی و مکانیکی و همچنین ترکیبی از آن‌ها، باعث تجزیه و تثبیت مواد آلی لیجن (۴، ۱۰-۱۲)، محلول شدن جامدات لیجن، جلوگیری از تجمع فلوک‌ها و تخریب سلول‌ها می‌شوند (۷). نظر به این که بیش‌تر این فرایندها در مقیاس بزرگ دارای مشکلات راهبری، هزینه سرمایه‌گذاری بالا و هم‌چنین مصرف زیاد انرژی می‌باشند (۱۳)، لذا در سال‌های اخیر به علت افزایش لیجن تولیدی استفاده از روش‌های جدید مورد توجه قرار گرفته‌اند که از آن جمله می‌توان به فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs: Advanced Oxidation Processes) اشاره کرد. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، روش‌های شیمیایی، فوتوشیمیایی، فتوکاتالیک و الکتروشیمیایی می‌باشند در آن‌ها مقدار زیادی یون هیدروکسیل (OH) تولید می‌شود. این رادیکال‌ها توانایی بالایی در اکسید کردن آلاینده‌های آلی دارند. در بیش‌تر این فرایندها ترکیبی از اکسیدان‌های قوی مانند ازن و  $H_2O_2$  به همراه کاتالیزورهایی مانند فلزات واسطه، مواد نیمه‌رسانا، آهن، اشعه و امواج صوتی به کار می‌رود (۱۴). کارایی این فرایندها از نظر میزان تولید رادیکال‌های آزاد و رادیکال‌های تولیدشده در تماس با مواد آلاینده، مورد بررسی قرار می‌گیرد (۱۵). نتایج نشان داده که این فرایندها پتانسیل بسیار زیادی در کاهش حجم لیجن مازاد تولیدی در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب دارند و به‌طور گسترده‌ای در کاهش حجم لیجن و تجزیه مواد آلی به کار رفته‌اند (۱۶، ۱۷). در میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، استفاده از فرآیند فنتون به دلیل ملاحظات اقتصادی، سهولت اجرا و قدرت اکسیداسیون بالا یکی از

جالب‌ترین روش‌های مورد مطالعه بوده است (۱۸). واکنش اصلی فنتون شامل استفاده از پروکسید هیدروژن در ترکیب بانمک‌های آهن (II)، در شرایط اسیدی و به‌منظور تولید رادیکال‌های هیدروکسیل با واکنش‌پذیری بالا می‌باشد. (معادله ۱) که باعث اکسید شدن ترکیبات آلی می‌شود (۱۹-۲۲).



در فرآیند فنتون، با انتخاب غلظت‌های مناسب مواد واکنش‌دهنده و شرایط تابع آن می‌توان کلیه مواد آلی را به دی‌اکسید کربن، آب و نمک‌های معدنی تبدیل کرد (۲۳). در مطالعات بسیاری، از فرآیند فنتون جهت تصفیه و یا حذف آلاینده‌های مختلف لیجن استفاده شده است. از جمله مطالعه Pham و همکارانش در سال ۲۰۱۰ که در آن تأثیر فرآیند اولتراسونیک و فنتون بر خصوصیات رئولوژیکی و قابلیت تجزیه بیولوژیکی لیجن بررسی گردید (۲۴). هم‌چنین در مطالعه Li و Zhang که به‌منظور تصفیه لیجن فعال توسط فرآیند فنتون انجام شد، کاهش کل جامدات معلق لیجن (TSS: Total Suspended Solids) علاوه بر حذف استروئید مورد بررسی قرار گرفت (۲۵). از دیگر فرایندهای مؤثر در کاهش لیجن، فرآیند ازن زنی است. این فرآیند به علت قدرت اکسیداسیون و خاصیت گندزدایی بالا در تکنولوژی آب و فاضلاب و حذف ترکیبات آلی طبیعی و سخت تجزیه‌شونده مورد توجه قرار گرفته است (۲۶). در این فرآیند، به علت غیرانتخابی بودن، ازن به رادیکال هیدروکسیل تجزیه‌شده و با کل جامدات محلول و ذره‌ای، آلی و معدنی واکنش می‌دهد. قدرت اکسیداسیون بالا، نداشتن باقیمانده و عدم افزایش غلظت نمک در فرآیند ازن زنی به لیجن بسیار حائز اهمیت است (۲۷). بر اساس گزارش Müller، ازن زنی به لیجن علاوه بر بالا بودن درجه واپاشی آن در بین روش‌های موجود مقرون‌به‌صرفه نیز هست (۲۸) ازن زنی لیجن توسط Chu و همکارانش در محدوده ۰/۰۳ تا  $0.05 \text{ g O}_3 \text{ g TS}^{-1}$  انجام گردید (۲۹). هم‌چنین در مطالعه Zhang و همکارانش، غلظت کل جامدات (TS: Total Solids)

جدول شماره ۱: مشخصات فیزیکوشیمیایی لجن مورد مطالعه

پارامتر	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار
pH	۶/۳۴	۷/۷۲	۷/۱۴	۰/۳۹
جامدات خشک (DS) (mg/L)	۳۹۶۰	۱۴۴۸۰	۸۳۳۵	۳۱۶۰
جامدات فرار (VS) (mg/L)	۱۷۲۰	۹۳۸۰	۵۵۴۰	۲۳۳۰
حجم لجن (SV) (ml/L)	۱۲۰	۹۵۰	۵۷۰	۲۸۰

## آزمایشات

هدف از مطالعه حاضر بررسی اثر سه فرآیند فنتون، ازن زنی و فنتوزن زنی بر کاهش جامدات خشک و حجم لجن می باشد. در این مطالعه تأثیر ۳ متغیر pH (۳، ۵، ۷)، زمان واکنش (۹۰، ۶۰، ۳۰ دقیقه) و دوز ازن ( $0.14 \text{ gO}_3/\text{gTSS}$ ،  $0.07$ ) بر روی سه فرآیند فنتون، ازن زنی و فنتوزن زنی و در مجموع ۱۳۵ نمونه مورد بررسی قرار گرفت. کلیه فرآیندها در دمای اتاق انجام گرفت و تنظیم pH در محدوده ۳، ۵ و ۷ با افزودن اسیدسولفوریک ۲ نرمال و هیدروکسید سدیم ۰/۲ نرمال و پس از افزودن اکسیدان انجام شد.

مقادیر مورد نظر  $\text{Fe}^{2+}$  به صورت  $\text{FeSO}_4(7\text{H}_2\text{O})$  به نمونه‌های لجن اضافه و پس از افزودن  $\text{H}_2\text{O}_2$  با غلظت ۳۰ درصد، تنظیمات مربوط به pH انجام شد. بر اساس اطلاعات سایر منابع و همچنین آزمایشات بهینه سازی که در این مقاله مورد بحث قرار نگرفته است، غلظت  $\text{Fe}^{2+}$ ،  $1000 \text{ mg/L}$  و غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  در فرآیند فنتون  $3000 \text{ mg/L}$  و در فرآیند فنتوزن زنی  $2000 \text{ mg/L}$  در نظر گرفته شد. گاز ازن از طریق ژنراتور ازن مدل COG-OM ساخت ARDA فرانسه و با حداکثر ظرفیت  $10 \text{ g h}^{-1}$  ازن تأمین گردید. در این ژنراتور ازن از طریق ایجاد تخلیه الکتریکی به وسیله جریان متناوب از میان یک شکاف تخلیه و با حضور اکسیژن تولید می شود. جهت تأمین اکسیژن و تأمین دوزهای مختلف ازن از یک کپسول اکسیژن به همراه یک جریان سنج گازی مدل GTF2BHS ساخت RM&C انگلستان استفاده گردید. پخش مؤثر ازن از طریق یک دیفیوزر هوا در کف و همچنین اختلاط کامل توسط همزن مغناطیسی مدل PIT300 ساخت شرکت پل ایده آل تجهیز انجام شد.

و جامدات فرار لجن (VS: Volatile Solids)، در غلظت  $50 \text{ mgO}_3 \text{ gDS}^{-1}$ ، به ترتیب ۴۹/۱ و ۴۵/۷ درصد کاهش یافت (۲۹). تأثیر پیش تصفیه ازن بر لجن هاضم‌های هوازی توسط موسوی و همکاران در سال ۲۰۰۹ بررسی شد و نتایج حاصل، کاهش بیش از ۳۸ درصد جامدات معلق فرار (VSS: Volatile Suspended Solids) با دوز ۰/۲۵ تا  $0.5 \text{ gO}_3 \text{ gTS}^{-1}$  را نشان داد (۳۰). در مطالعات Deleris (۲۰۰۲) و Park (۲۰۰۲) خصوصیات ته‌نشینی لجن در فرآیند ازن زنی بهبود یافت (۳۱، ۳۲). به نظر می‌رسد در مطالعات انجام شده بر کاهش لجن مازاد تولید شده در سیستم لجن فعال، تأثیر فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون و ازن زنی بر کاهش جامدات خشک (DS: Dry Solids) و حجم لجن (SV: Sludge Volume) به صورت هم‌زمان بررسی نشده است، و علاوه بر این به نظر می‌رسد که در زمینه کاربرد این دو فرآیند به صورت هم‌زمان و ترکیبی مطالعه‌ای انجام نگرفته است. لذا در این مطالعه کارایی ترکیبی از فرآیند فنتون و ازن زنی در کاهش لجن فعال مازاد در مقایسه با هر کدام از این فرآیندها به تنهایی مورد ارزیابی قرار گرفت.

## مواد و روش ها

این تحقیق به صورت یک مطالعه تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی روی لجن فعال مازاد تصفیه‌خانه فاضلاب دانشگاه علوم پزشکی کاشان در سال ۱۳۹۳ انجام گردید. این تصفیه‌خانه از نوع فرآیند لجن فعال با هوادهی گسترده و با ظرفیت ۱۰۰ مترمکعب در شبانه‌روز و فاقد ته‌نشینی اولیه است. نمونه‌برداری از قسمت لجن مازاد تصفیه‌خانه به صورت دستی و به روش ساده و لحظه‌ای انجام گرفت. نمونه‌ها به آزمایشگاه تحقیقاتی دانشکده بهداشت منتقل و به منظور جلوگیری از هرگونه تغییر در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری گردید. مشخصات اولیه لجن مورد مطالعه حاصل ۱۸ نمونه و قبل از هر فرآیند اندازه‌گیری شد. این مشخصات در جدول شماره ۱ ارائه شده است.

در تحلیل داده‌ها ابتدا میانگین و انحراف معیار درصد کاهش جامدات خشک و حجم لجن بر حسب مقادیر متفاوت pH، زمان واکنش و دوز ازن بررسی و محاسبه گردید و در نهایت درصد کاهش هر دو متغیر با استفاده از آنالیز واریانس چند متغیره (MANOVA)، هم زمان مقایسه و آزمون گردید.

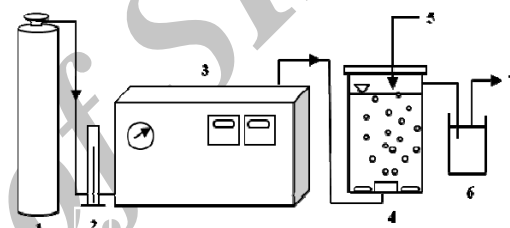
## یافته ها

تأثیر تغییرات pH (۳، ۷، ۵) در سه فرآیند فنتون، ازن زنی و فنتوازن زنی بر کاهش جامدات خشک و حجم لجن در نمودار شماره ۱ آمده است. با توجه به این نمودار ملاحظه می‌شود حداکثر راندمان کاهش DS و SV در فرایند فنتون در pH=۳ به دست آمد. در حالی که در فرایند ازن زنی با افزایش pH از ۳ تا ۷ میانگین درصد کاهش DS و SV افزایش یافت و حداکثر راندمان کاهش این دو پارامتر در pH=۷ به ترتیب ۶۳/۶۲ و ۶۸/۲۲ درصد بود. در فرایند فنتوازن زنی میانگین درصد کاهش DS و SV در pH=۵ به حداکثر مقدار خود رسید.

تأثیر تغییرات زمان واکنش در سه فرآیند فنتون، ازن زنی و فنتوازن زنی بر کاهش جامدات خشک و حجم لجن در نمودار شماره ۲ آمده است. با توجه به این نمودار حداکثر راندمان کاهش DS و SV در فرآیند ازن زنی مشاهده شد. هم چنین با افزایش زمان واکنش از ۳۰ تا ۹۰ دقیقه، میانگین درصد کاهش DS در سه فرآیند فنتون، ازن زنی و فنتوازن زنی تغییرات قابل ملاحظه‌ای را نشان نمی‌دهد. میانگین درصد کاهش SV در فرایند ازن زنی با افزایش زمان واکنش از ۳۰ تا ۶۰ دقیقه، افزایش و به ۷۷/۷۳ درصد رسید و پس از آن کاهش یافت.

با توجه به نمودار شماره ۳ با افزایش دوز ازن از ۰/۰۷ به ۰/۱۴  $gO_3/gTSS^{-1}$  میانگین درصد کاهش DS و SV در هر دو فرایند افزایش یافت. میانگین درصد کاهش DS در فرآیند ازن زنی از ۵۴/۴۰ به ۶۶/۳۲ درصد و میانگین درصد کاهش SV از ۶۰/۳۵ به ۶۶/۲۱ درصد رسید.

سنجش غلظت ازن به روش یدومتری و بر اساس روش E ۲۳۵۰ استاندارد متد انجام شد (۳۴). (به این منظور ازن خروجی از راکتور به یک مخزن شیشه‌ای حاوی محلول یدید پتاسیم ۲ درصد هدایت و پس از ۱۰ دقیقه تماس اندازه گیری شد. در سیستم مورد استفاده، عبور ۲ لیتر بر دقیقه گاز اکسیژن، ازنی معادل  $10 g h^{-1}$  تولید می‌کرد که به طور مداوم به داخل راکتور تزریق می‌گردید. طرح شماتیک سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده در فرایند فنتوازن زنی در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است. در این فرایند غلظت‌های مورد نظر  $H_2O_2$  و  $Fe^{2+}$  هم‌زمان با دوزهای متفاوت ازن به نمونه تزریق گردید.



تصویر شماره ۱: طرح شماتیک فرآیند فنتوازن زنی (۱). کپسول اکسیژن (۲). جریان سنج گازی (۳). ژنراتور ازن (۴). راکتور (۵). معرف فنتون (۶). جاذب یدید پتاسیم (۷. اکسیژن)

## آنالیز

در هر مرحله کلیه آزمایش‌ها سه بار تکرار و میانگین سه بار تکرار برای هر پارامتر به عنوان مقدار آن گزارش گردید. برای اندازه گیری pH از دستگاه pH متر مدل TS-TECHNOLOGY PH262 استفاده شد. پارامترهایی که قبل و بعد از این سه فرایند بر روی لجن انجام شد، شامل جامدات خشک لجن (DS) و حجم لجن (SV) می‌باشد. لازم به ذکر است که کلیه آزمایش‌ها بر اساس روش‌های ارائه شده در کتاب استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب انجام گردید (۳۴). فرمول مورد استفاده برای محاسبه درصد راندمان کاهش عبارت است از:

$$\text{Reduction Efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

$C_0$  = مقادیر اولیه

$C$  = مقادیر بعد از فرآیند

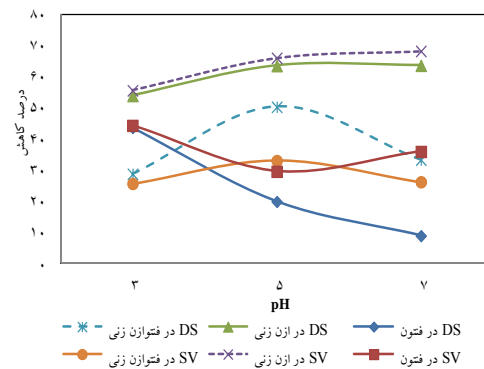
جدول شماره ۲: مقایسه کارایی سه فرایند فنتون، ازن زنی و فتوازنی در کاهش جامدات خشک و حجم لجن در زمان ۶۰ دقیقه

فرایند	درصد کاهش جامدات خشک لجن	درصد کاهش حجم لجن
فنتون (pH=۳)	۴۶/۰۲	۵۹/۹۶
ازن زنی (pH=۷)	۷۹/۳۲	۸۷/۶۷
فتوازنی (pH=۵)	۶۵/۲۵	۵۷/۴۷

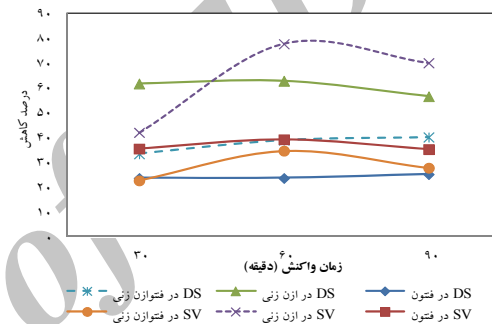
## بحث

با توجه به نمودار شماره ۱ در فرآیند فنتون، با افزایش pH راندمان کاهش جامدات خشک و حجم لجن به طور مشخصی کاهش یافت و حداکثر راندمان حذف این دو پارامتر در pH برابر با ۳ مشاهده شد.

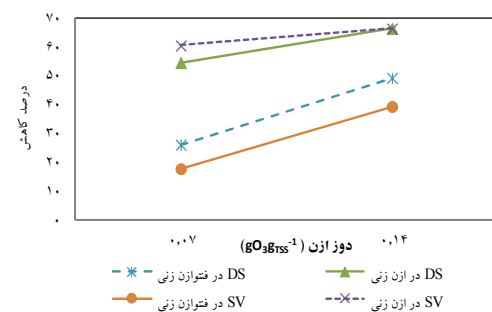
در واقع در pH اسیدی غلظت یون فرو نسبت به pH قلیایی بالاتر است و در نتیجه تجزیه پروکسید هیدروژن سریع تر اتفاق می افتد و رادیکال های هیدروکسیل بیش تری تولید می شود. در pH های بالاتر از ۳، یون فرو به یون فریک تبدیل می شود. در نتیجه تولید رادیکال هیدروکسیل کاهش می یابد (۳۵) و آهن ۳ ظرفیتی به صورت  $Fe(OH)_3$  رسوب کرده و پروکسید هیدروژن نیز به اکسیژن و آب تجزیه می شود. علاوه بر این تشکیل کمپلکس های آهن دو ظرفیتی مانع از تشکیل مجدد یون فرو می شود (۲۲). نتایج حاصل با نتایج Ning و همکارانش مطابقت دارد که نشان دادند، در فرایند ترکیبی فنتون و اولتراسونیک، اسیدی شدن باعث بهبود فروپاشی لجن صنایع نساجی می گردد (۳۶). هم چنین در مطالعه Li و همکارانش با کاهش pH لجن از ۶/۸ به ۲/۵ در فرایند فنتون، راندمان کاهش کل جامدات معلق و کربن آلی لجن افزایش یافت (۲۵) در فرایند ازن زنی راندمان کاهش جامدات خشک و حجم لجن با افزایش pH افزایش یافت؛ و حداکثر راندمان کاهش این دو پارامتر در pH=۷ حاصل شد. با توجه به این که pH اثر قابل توجهی بر تجزیه ازن در محیط آبی دارد، در فرآیند ازن زنی، در pH های بالاتر تشکیل رادیکال هیدروکسیل تسریع شده و در نتیجه اکسیداسیون غیرمستقیم رادیکال های هیدروکسیل مؤثرتر از واکنش مستقیم مولکول های ازن در pH های اسیدی تر است (۳۷).



نمودار شماره ۱: میانگین درصد کاهش DS و SV برحسب pH و نوع فرآیند



نمودار شماره ۲: میانگین درصد کاهش DS و SV برحسب زمان واکنش و نوع فرایند



نمودار شماره ۳: میانگین درصد کاهش DS و SV برحسب دوز ازن و نوع فرایند

نتایج حاصل از مقایسه کارایی سه فرایند فنتون، ازن زنی و فتوازنی در کاهش جامدات خشک و حجم لجن در زمان ۶۰ دقیقه در جدول شماره ۲ ارائه شده است. با توجه به جدول میانگین درصد کاهش این دو پارامتر در فرآیند ازن زنی نسبت به دو فرایند فنتون و فتوازنی بالاتر است.

شکل معنی داری باعث افزایش راندمان کاهش جامدات خشک و حجم لجن گردید ( $p < 0/05$ ). سه مسیر بالقوه برای واکنش ازن با لجن فعال شامل: (۱) اکسید کردن مواد پلیمری خارج سلولی و فروپاشی زوگلتا و شکل گیری ذرات کوچک تر لجن (۲) تجزیه غشاء سلول های میکروبی و در نتیجه افزایش انتشار مواد داخل سلولی به فاز مایع مانند پروتئین، لیپید و اسید نوکلئیک و در نتیجه افزایش قابل توجه جامدات محلول لجن و (۳) واکنش با مواد داخل سلولی است (۴۲). در مطالعه Qiang و همکاران نیز غلظت TSS با افزایش دوز ازن به طور قابل توجهی کاهش یافت؛ و در غلظت بالای ازن، معدنی شدن مواد آلی آزاد شده به فاز مایع صورت گرفت (۴۲). هم چنین Manterola و همکارانش نشان دادند حلالیت مواد آلی متناسب با دوز ازن افزایش می یابد و رابطه مشابهی بین دوز ازن و راندمان کاهش TSS وجود دارد (۴۰). از دلایل بهبود قابلیت ته نشینی لجن در فرایند ازن زنی می توان به کاهش آب باند شده و کاهش مقدار فیلامنتوس ها اشاره کرد. مقدار آب باند شده در خاصیت آب گیری و کاهش حجم لجن دارای یک اثر کلیدی است. در فرایند ازن زنی به دلیل افزایش خاصیت آب گریزی و آزاد شدن آب های گیر افتاده در داخل سلول ها و فلاک ها، میزان آب باند شده کاهش می یابد (۳۱). در مطالعه موسوی و همکاران نیز با افزایش دوز ازن مقدار جامدات قابل ته نشینی کاهش یافت (۳۰). با توجه به نتایج جدول شماره ۲ فرایند ازن زنی بالاترین راندمان را در کاهش جامدات خشک و حجم لجن در مقاسه با دو فرایند دیگر نشان داد و ترکیب دو فرایند فنتون و ازن زنی باعث افزایش راندمان نگردید. در فرایند فنتوازن زنی  $Fe^{2+}$  با ازن و  $H_2O_2$  واکنش می دهد که منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل می شود (معادلات ۲ تا ۶) (۴۳). کاهش اثربخشی فرایند فنتوازن زنی نسبت به فرایند ازن زنی ممکن است به علت تداخل ازن با معرف فنتون و یا اکسید شدن  $Fe^{2+}$  به  $Fe^{3+}$  باشد (معادله ۷).

در مطالعه Amr و Aziz نیز حداکثر راندمان حذف COD، رنگ و نیتروژن آمونیاکی در شیرابه تثبیت شده توسط فرایند ازن زنی در  $pH=7$  حاصل شد (۳۸). در فرایند فنتوازن زنی حداکثر راندمان کاهش DS و SV در  $pH=5$  حاصل شد و با افزایش pH کاهش یافت. در حالی که در مطالعه Amr و Aziz در فرایند ترکیبی فنتون و ازن که بر روی شیرابه تثبیت شده انجام شد، حداکثر راندمان کاهش COD در  $pH=7$  به دست آمد و با افزایش آن به بیش از ۹ راندمان حذف کاهش یافت. در واقع مقدار بیش از حد رادیکال های حاصل از تجزیه  $H_2O_2$  منجر به کاهش اثر ازن در pH های بالاتر می گردد (۳۹). با توجه به نمودار شماره ۲ با تغییر زمان واکنش از ۳۰ تا ۹۰ دقیقه در راندمان کاهش جامدات خشک لجن در هر سه فرایند تغییر قابل ملاحظه ای مشاهده نشد. هم چنین راندمان کاهش حجم لجن در هر سه فرایند فنتون، ازن زنی و فنتوازن زنی با گذشت ۶۰ دقیقه از زمان واکنش افزایش و پس از آن کاهش یافت. در مطالعه حاضر تأثیر زمان واکنش بر کاهش حجم لجن در هر سه فرایند معنی دار گردید ( $p < 0/05$ ). به طور کلی زمان واکنش از طریق نرخ تشکیل رادیکال هیدروکسیل و واکنش آن با مواد آلی تحت تأثیر قرار می گیرد و علت آن شاید واکنش سریع میان ترکیبات مایع مخلوط لجن و رادیکال های هیدروکسیل باشد. در مطالعه Li و همکارانش راندمان کاهش TSS و TOC در لجن از طریق فرایند فنتون با گذشت ۶۰ دقیقه از زمان واکنش، افزایش قابل ملاحظه ای را نشان نداد (۲۵). در مطالعه Manterola و همکارانش نیز، در فرایند ازن زنی لجن، با افزایش زمان واکنش از ۱۰ تا ۵۸ دقیقه، تغییری در محلول شدن مواد آلی مشاهده نشد (۴۰). در حالی که ترکیبی از فرایند فنتون و ازن زنی، در مطالعه Goi و همکارانش، راندمان حذف COD شیرابه لندفیل با افزایش زمان واکنش و پس از ۲۴۰ دقیقه افزایش داد (۴۱). در این مطالعه افزایش دوز ازن از ۰/۰۷ تا  $gO_3$   $gTSS^{-1}$  در هر دو فرایند ازن زنی و فنتوازن زنی، به

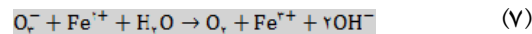
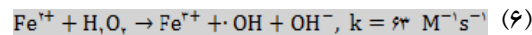
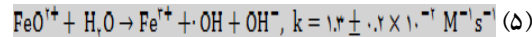
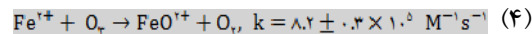
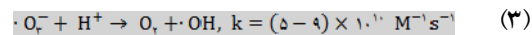
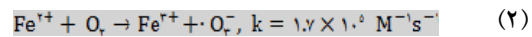
فرایندها بالاتر بود (۳۸) و در مطالعه دیگری که توسط Goi و همکارانش انجام گرفت نیز ترکیب فرایند فنتون و ازن زنی در مقایسه با هر کدام از این فرایندها باعث افزایش راندمان حذف COD شیرابه لندفیل گردید (۴۱). نتایج پژوهش حاضر نشان داد که کارایی فرآیند ازن زنی در کاهش لجن نسبت به فرایند فنتون و فنتوازن زنی بالاتر است. حداکثر راندمان کاهش جامدات خشک و حجم لجن در این فرایند پس از ۶۰ دقیقه از زمان واکنش با غلظت  $1 \text{ gO}_3 / 14 \text{ gTSS}$  ازن، به ترتیب ۷۹/۳۲ و ۸۷/۶۷ درصد به دست آمد. علاوه بر این، فرآیند فنتوازن زنی در کاهش این دو پارامتر نسبت به فرآیند فنتون کارایی بهتری را نشان داد.

### سپاسگزاری

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان مقایسه کارایی فرایند فنتون و ازن زنی با فنتوازن زنی در تصفیه لجن بیولوژیکی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی کاشان در سال ۱۳۹۲ با کد ۹۲۱۰۳ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی کاشان اجرا شده است.

### References

- Zhang G, Zhang P, Yang J, Chen Y. Ultrasonic reduction of excess sludge from the activated sludge system. *J Hazard Mater* 2007; 145(3): 515-519.
- Liu Y. Chemically reduced excess sludge production in the activated sludge process. *Chemosphere* 2003; 50(1): 1-7.
- Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD, Metcalf E. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*: McGraw-Hill Education; 2003.
- Wei Y, Van Houten RT, Borger AR, Eikelboom DH, Fan Y. Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment. *Water Res.* 2003; 37(18): 4453-4467.
- Uggetti E, Ferrer I, Arias C, Brix H, García J. Carbon footprint of sludge treatment reed beds. *Ecological Engineering* 2012; 44: 298-302.
- Pang L, Ni J, Tang X. Fast characterization of soluble organic intermediates and integrity of microbial cells in the process of alkaline anaerobic fermentation of waste activated sludge. *Biochem Eng J* 2014; 86: 49-56.
- Lasaridi KE, Stentiford EI. A simple respirometric technique for assessing compost stability. *Water Res* 1998; 32(12): 3717-3723.



در مطالعه Beltran-Heredia و همکارانش مشاهده شد در تجزیه هیدروکسی بنزوئیک اسید، اثر تشدیدکنندگی  $\text{Fe}^{2+}$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2$  و یا  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  هم زمان با ازن زنی ناچیز است (۴۴). هم چنین در مطالعه دیگری که در سال ۲۰۰۸ انجام شد، راندمان اکسیداسیون microcystin-LR توسط فرایند ترکیبی فنتون و ازن نسبت به فرایند ترکیبی ازن و پروکسید هیدروژن کم تر بود (۴۵). در مطالعه Duran-Moreno و همکارانش نیز، در فرایند  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  نسبت به ازن به تنهایی در تصفیه محلول آبی حاوی دی اتانول آمین، حذف COD و هم چنین کربن آلی محلول مشاهده نشده است (۴۶). در حالی که در مطالعه Amr و Aziz کارایی فرایند ترکیبی فنتون و ازن زنی در حذف COD شیرابه نسبت به هریک از این



8. Gómez X, Cuetos MJ, García AI, Morán A. Evaluation of digestate stability from anaerobic process by thermogravimetric analysis. *Thermochim Acta* 2005; 426(1-2): 179-184.
9. Pilli S, Bhunia P, Yan S, LeBlanc RJ, Tyagi RD, Surampalli RY. Ultrasonic pretreatment of sludge: A review. *Ultrason Sonochem* 2011; 18(1): 1-18.
10. Wang W, Hou H, Hu S, Gao X. Performance and stability improvements in anaerobic digestion of thermally hydrolyzed municipal biowaste by a biofilm system. *Bioresour Technol* 2010; 101(6): 1715-1721.
11. Zhang Y, Zhang P, Zhang G, Ma W, Wu H, Ma B. Sewage sludge disintegration by combined treatment of alkaline + high pressure homogenization. *Bioresour Technol* 2012; 123: 514-519.
12. Tomei MC, Rita S, Mininni G. Sequential anaerobic/aerobic digestion of waste activated sludge: analysis of the process performance and kinetic study. *N biotechnol* 2011; 29(1): 17-22.
13. Zazouli MA, Yousefi Z, Eslami A, Bagheri Ardebilian B. Municipal solid waste landfill leachate treatment by fenton, photo-fenton and fenton-like processes: Effect of some variables. *Iranian J Environ Health Sci Eng* 2012; 9(1): 3.
14. Zhang J, Li J, Thring R, Liu L. Application of Ultrasound and Fenton's Reaction Process for the Treatment of Oily Sludge. *Procedia Environ Sci* 2013; 18: 686-693.
15. Tokumura M, Sekine M, Yoshinari M, Znad HT, Kawase Y. Photo-Fenton process for excess sludge disintegration. *Process Biochem* 2007; 42(4): 627-633.
16. Barbusiński K, Filipek K. Aerobic sludge digestion in the presence of chemical oxidizing agents part II. Fenton's reagent. *Pol J Environ Stud* 2000; 9(3): 145-149.
17. Chakinala AG, Bremner DH, Gogate PR, Namkung K-C, Burgess AE. Multivariate analysis of phenol mineralisation by combined hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing. *Appl Catal B-Environ* 2008; 78(1-2): 11-18.
18. Doong R-a, Chang W-h. Photodegradation of parathion in aqueous titanium dioxide and zero valent iron solutions in the presence of hydrogen peroxide. *J Photochem Photobiol A: Chem* 1998; 116(3): 221-228.
19. Lücking F, Köser H, Jank M, Ritter A. Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. *Water Res* 1998; 32(9): 2607-2614.
20. Namkung KC, Burgess AE, Bremner DH. A Fenton-like oxidation process using corrosion of iron metal sheet surfaces in the presence of hydrogen peroxide: a batch process study using model pollutants. *Environ Technol* 2005; 26(3): 341-352.
21. Pignatello JJ, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit Rev Environ Sci Technol* 2006; 36(1): 1-84.
22. Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J Hazard Mater* 2003; 98(1-3): 33-50.
23. Pham TT, Brar SK, Tyagi RD, Surampalli RY. Influence of ultrasonication and Fenton oxidation pre-treatment on rheological characteristics of wastewater sludge. *Ultrason Sonochem* 2010; 17(1): 38-45.
24. Li Y, Zhang A. Removal of steroid estrogens

- from waste activated sludge using Fenton oxidation: Influencing factors and degradation intermediates. *Chemosphere* 2014; 105: 24-30.
25. Asgari Gh, Almasi H, Fardmal J, Ghanbari F, Daraie Z, Akbari S. Optimization of Catalytic Ozonation Process for Removal of Reactive Black 5 dye Using Bone Char Ash Modified by Magnesium Oxide and Applying Taguchi Design. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 24(122): 252-262.
  26. Böhler M, Siegrist H. Partial ozonation of activated sludge to reduce excess sludge, improve denitrification and control scumming and bulking. *Water Sci Technol* 2004; 49(10): 41-49.
  27. Müller J. Pretreatment processes for the recycling and reuse of sewage sludge. *Water Sci Technol* 2000; 42(9): 167-174.
  28. Chu L, Wang J, Wang B, Xing X-H, Yan S, Sun X, et al. Changes in biomass activity and characteristics of activated sludge exposed to low ozone dose. *Chemosphere* 2009; 77(2): 269-272.
  29. Zhang G, Yang J, Liu H, Zhang J. Sludge ozonation: disintegration, supernatant changes and mechanisms. *Bioresour Technol* 2009; 100(3): 1505-1509.
  30. Jamal A, Asilian H. Effect of Pretreating Waste Activated Sludge with Ozone on the Performance of Aerobic Digestion Process. *IJHE* 2009; 1(2): 89-98.
  31. Park KY, Ahn K-H, Maeng SK, Hwang JH, Kwon JH. Feasibility of sludge ozonation for stabilization and conditioning. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association* 2003; 25(1): 73-80.
  32. Deleris S, Geauge V, Camacho P, Debellefontaine H, Paul E. Minimization of sludge production in biological processes: an alternative solution for the problem of sludge disposal. *Water Sci Technol* 2002; 46(10): 63-70.
  33. Pawlowski L. Standard methods for the examination of water and wastewater. *Sci Total Environ* 1994; 142(3): 227-228.
  34. Wu Y, Zhou S, Qin F, Peng H, Lai Y, Lin Y. Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation. *Process Saf Environ Prot* 2010; 88(4): 276-284.
  35. Ning X-a, Chen H, Wu J, Wang Y, Liu J, Lin M. Effects of ultrasound assisted Fenton treatment on textile dyeing sludge structure and dewaterability. *Chem Eng J* 2014; 242: 102-108.
  36. Am Water Works Res F, Langlais B, Reckhow DA, Brink DR. *Ozone in water treatment: application and engineering*: CRC press; 1991.
  37. Abu Amr SS, Aziz HA. New treatment of stabilized leachate by ozone/Fenton in the advanced oxidation process. *Waste Manage* 2012; 32(9): 1693-1698.
  38. Tizaoui C, Bouselmi L, Mansouri L, Ghrabi A. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. *J Hazard Mater* 2007; 140(1-2): 316-324.
  39. Manterola G, Uriarte I, Sancho L. The effect of operational parameters of the process of sludge ozonation on the solubilisation of organic and nitrogenous compounds. *Water Res* 2008; 42(12): 3191-3197.
  40. Goi A, Veressinina Y, Trapido M. Combination of ozonation and the Fenton processes for landfill leachate treatment: evaluation of treatment efficiency. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association* 2009; 31(1): 28-36.

41. Qiang Z, Nie Y, Ben W, Qu J, Zhang H. Degradation of endocrine-disrupting chemicals during activated sludge reduction by ozone. *Chemosphere* 2013; 91(3): 366-373.
42. Li M, Zeng Z, Li Y, Arowo M, Chen J, Meng H, et al. Treatment of amoxicillin by O<sub>3</sub>/Fenton process in a rotating packed bed. *J Environ Manage* 2015; 150: 404-411.
43. Beltran-Heredia J, Torregrosa J, Dominguez JR, Peres JA. Comparison of the degradation of p-hydroxybenzoic acid in aqueous solution by several oxidation processes. *Chemosphere* 2001; 42(4): 351-359.
44. Bober B, Pudas K, Lechowski Z, Bialczyk J. Degradation of microcystin-LR by ozone in the presence of Fenton reagent. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 2008; 43(2): 186-190.
45. Durán-Moreno A, García-González SA, Gutiérrez-Lara MR, Rigas F, Ramírez-Zamora RM. Assessment of Fenton's reagent and ozonation as pre-treatments for increasing the biodegradability of aqueous diethanolamine solutions from an oil refinery gas sweetening process. *J Hazard Mater* 2011; 186(2-3): 1652-1659.
46. Zhang H, Choi HJ, Huang CP. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *J Hazard Mater* 2005; 125(1-3): 166-174.

Archive of SID