

## تصفیه خاک آلوده به شیرابه توسط فرایند ازن زنی

سید یاشار یثربی<sup>۱</sup>، نادر مختارانی<sup>۲\*</sup> و حسین گنجی دوست<sup>۳</sup>

- ۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده عمران و محیط زیست؛ دانشگاه تربیت مدرس
- ۲- دانشیار، 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 ۹۶/۱۲/۱۳

تاریخ دریافت ۹۶/۰۵/۲۵

### چکیده

اندکی پس از تولید مواد زائد، تولید شیرابه آغاز شده که از منابع آلاینده خاک و آب‌های زیرزمینی به شمار می‌رود. امروزه فرآیند ازن زنی به عنوان یک روش پرکاربرد در تصفیه خاک‌های آلوده استفاده می‌شود. ازن در تصفیه گسترده وسیعی از آلاینده‌ها کاربرد دارد. از آنجایی که شیرابه در برگیرنده مجموعه‌ای از آلاینده‌های آلی و معدنی است، بنابراین فرایند ازن زنی می‌تواند نقش مفیدی در تصفیه خاک‌های آلوده به شیرابه داشته باشد. در این مطالعه کاربرد فرایند ازن زنی برای پالایش خاک آلوده به شیرابه حاصل از فرایند کمپوست زباله شهری در مقیاس آزمایشگاهی بررسی شده است. در این پژوهش اثر پارامترهای زمان واکنش، دبی ازن زنی، pH محیط، پیش تصفیه ازن، میزان مواد آلی خاک و همچنین حضور اکسیدهای فلزی بر راندمان حذف مواد آلی از خاک بررسی شده است. بر اساس نتایج آزمایش‌ها بیشینه راندمان حذف به میزان ۱۱/۲٪ پس از ۱۲۰ دقیقه ازن زنی با دبی ۲۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و در pH حدود ۹ حاصل شد. همچنین با افزایش آلودگی اولیه خاک راندمان حذف مواد آلی افزایش یافت. در این پژوهش حضور اکسید آهن ۳ ظرفیتی باعث افزایش ۴۲ درصدی در راندمان حذف مواد آلی خاک شد. براساس آزمایش‌های صورت پذیرفته، ازن پس از عبور از مجاورت اسید توانسته است در pH حدود ۹، پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه، مواد آلی خاک مورد مطالعه را به میزان ۲۱/۲ درصد کاهش دهد که در مقایسه با راندمان حذف با استفاده از گاز ازن بدون پیش تصفیه نزدیک به ۹۰٪ افزایش، نشان می‌دهد.

واژگان کلیدی: تصفیه خاک، شیرابه، ازن، اکسید فلزات، مواد آلی

### ۱- مقدمه

که امروزه آلودگی خاک به مشکلی عمومی در بیشتر نقاط دنیا تبدیل شده است [1].  
امروزه با شکل‌گیری شیوه زندگی مصرفی و توسعه روزافزون صنعت و تجارت بسیاری از کشورهای جهان شاهد رشد سریع در تولید مواد زائد جامد شهری است. اندکی پس از تولید زائدات، تولید شیرابه نیز آغاز می‌شود. در بیشتر مناطق

قبل از وضع قوانین و محدودیت‌ها در مورد چگونگی دفع مواد زائد شهری و صنعتی، زباله‌ها به طرق مختلفی مانند سوزاندن، رها کردن در رودخانه‌ها و دفن در زمین و پخش کردن بر سطح آن دفع می‌شده است. این روش‌ها باعث شده‌اند که آلاینده‌ها به طرز گسترده‌ای وارد محیط خاک شده به گونه‌ای

حذف PAHs<sup>1</sup> از محیط‌های آلوده نیز موثر گزارش شده است [13]. در پژوهش دیگری، ۱۵ ساعت ازن زنی خاک آلوده به مواد نفتی، مواد آلی موجود در خاک را به میزان ۴۵/۲٪ کاهش داده و باعث تغییر در ترکیبات خاک شده است [14]. همچنین تلفیق فرایند ازن زنی و جداسازی توسط بخار (SVE)<sup>2</sup> در تصفیه آلاینده‌های نفتی از خاک موثر گزارش شده است [15]. در پژوهش دیگری، خاک‌های آلوده به PCBs<sup>3</sup> با غلظت‌های مختلف، به مدت یک ساعت توسط ازن مورد تصفیه قرار گرفته و نتیجه شده که، ازن به تنهایی قادر به حذف PCBs از خاک به زیر حد استاندارد است [16]. در تلفیق فرایند ازن زنی با خاک‌شویی و تصفیه بیولوژیکی نیز، حذف ۹۰ درصدی PAHs از خاک‌های آلوده گزارش شده است [17]. همچنین تلفیق ازن زنی (در pH=10) با خاک‌شویی و تصفیه بیولوژیکی باعث حذف ۹۳٪-۱۰۰٪ کلروفنل‌ها از خاک‌های آلوده شده است [18]. در پژوهش دیگری پس از ۷ ساعت ازن زنی با غلظت ۲۰ میلی‌گرم ازن بر هر لیتر هوا، ۴۰٪ حذف گازوئیل از محیط متخلخل غیراشباع (آلوده به حدود ۱۷ گرم گازوئیل بر هر کیلوگرم ماسه)، گزارش شده است [19]. ازن زنی همچنین در گندزدایی و سترون کردن خاک دارای کاربرد است [20]. همچنین اثر ازن بر تصفیه پذیری هیدروکربن‌های موجود در خاک آلوده به مواد نفتی مثبت ارزیابی گردیده است [21]. مدل ریاضی نفوذ ازن در یک راکتور بستر ثابت به منظور تصفیه خاک‌های آلوده به مواد نفتی توسط آقایاری و همکاران ارائه شده است [22].

از آنجایی که در کشور ما نیز طی سال‌های اخیر، خاک مراکز دفع زباله در بیشتر مناطق، آلوده به شیرابه شده، پس هدف اصلی از انجام این پژوهش، بررسی اثر پارامترهای مختلف بر فرآیند ازن زنی و امکان‌سنجی استفاده از این فرآیند در تصفیه خاک‌های آلوده به شیرابه تازه بوده است. لازم به ذکر است که در بیشتر مطالعات قبلی، تصفیه پذیری آلاینده‌های خاص؛ مانند PAHها، PCBها و کلروفنل‌ها توسط ازن به- صورت مجزا مورد بررسی قرار گرفته است. در این پژوهش

نفوذ باران و برف (نزولات جوی) به داخل محل دفع زائدات موجب اشباع محیط و تولید شیرابه بیشتر می‌شود. چنانچه شیرابه تولید شده به صورت کنترل نشده از محل دفع مواد زائد خارج شود؛ باعث آلودگی محیط اطراف به ویژه خاک خواهد شد. آلودگی خاک علاوه بر اینکه باعث باقی ماندن آلودگی در محل می‌شود، باعث آلودگی آب‌های زیرزمینی نیز خواهد شد. در اغلب مناطقی که آب‌های زیرزمینی به‌عنوان منبع اصلی تأمین آب شرب محسوب می‌شود، این نوع آلودگی صدمات جبران‌ناپذیری در پی خواهد داشت؛ بنابراین پالایش این خاک-ها از اهمیت زیادی برخوردار است [2].

فرآیندهای شیمیایی از فرآیندهای قابل استفاده برای تخریب آلاینده‌ها یا تبدیل آلاینده‌های خطرناک به آلاینده‌هایی کم‌خطر است. چنانچه از اسم این فرآیندها برمی‌آید، در این روش، واکنش‌گرهای شیمیایی به خاک اضافه می‌شوند تا واکنش‌های مطلوب در خاک صورت پذیرد. روش‌های شیمیایی پالایش خاک می‌تواند به‌صورت در محل و یا خارج از محل مورد استفاده قرار گیرند. انتخاب ازن به‌عنوان روش پالایش خاک، از این نظر که این تکنولوژی قابل کاربرد در هر دو فرم در محل و خارج از محل است، انتخاب جذابی است. به خاطر ضریب پخش بالای ازن، این ماده از جنبه تئوری می‌تواند به تمام آلاینده‌ها در خاک دسترسی داشته باشد. ازن در تصفیه گستره وسیعی از آلاینده‌ها؛ اعم از هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای، آنیلین، فلزات، هیدروکربن‌های نفتی و حتی سموم کاربرد دارد [3-10]. با توجه به اینکه شیرابه مجموعه‌ای از آلاینده‌های آلی و معدنی است، بنابراین فرایند ازن زنی می‌تواند نقش مفیدی در تصفیه خاک‌های آلوده به شیرابه داشته باشد. دو پارامتر حیاتی در پالایش خاک با استفاده از ازن پخش آن در محل و واکنش‌پذیری آلاینده‌ها با ازن است. تاکنون مطالعات گسترده‌ای در خصوص کاربرد فرایند ازن زنی در پالایش خاک‌های آلوده به ترکیبات آلی صورت پذیرفته است. کاهش بیش از ۸۰ درصدی سم دفع آفات DDT از خاک آلوده در مقیاس پایلوت با استفاده از رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی توسط تلفیق ازن و بخار آب گزارش شده است [11, 12]. استفاده از فرایند اکسیداسیون توسط ازن در

1 Polycyclic aromatic hydrocarbons

2 Soil Vapour Extraction

3 polychlorinated biphenyls

ازن خروجی از راکتور به محیط و همچنین برای اندازه‌گیری میزان ازن مصرفی، جریان خروجی از راکتورها به یک مخزن شیشه‌ای حاوی محلول یدید پتاسیم ۲ درصد با حجم حدود یک لیتر هدایت شد. لازم به ذکر است که قبل از شروع هر مرحله از آزمایش‌ها، ژنراتور تولید ازن از نظر میزان گاز ازن تولیدی و نوسانات احتمالی با استفاده از دستگاه آنالیزور ازن کالیبره شد.

### ۲-۲- شیرابه مورد استفاده

شیرابه مصرفی در این مطالعه، از ورودی تصفیه‌خانه شیرابه کارخانه کمپوست شهر رشت تهیه شده است. در این پژوهش پس از انتقال شیرابه به آزمایشگاه، نمونه‌ها تا زمان انجام آزمایش به منظور جلوگیری از وقوع تغییرات احتمالی در خواص، درون ظروف پلاستیکی در بسته و در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شدند.

متوسط برخی از پارامترهای شیرابه مصرفی در این پژوهش، در جدول (۱) آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود شیرابه حاصل از کمپوست زباله شهری دارای بار آلی نسبتاً بالایی است. در مطالعات انجام‌شده قبلی نیز، بار آلی بیش از ۱۰۰ گرم در لیتر برای شیرابه کمپوست گزارش شده است [23].

جدول ۱. مشخصات شیرابه مصرفی

Parameter	Quantity	Unit
COD	51000-100000	mg/L
BOD <sub>5</sub>	23000-55000	mg/L
TSS	3000-17000	mg/L
EC	20-56	mS/cm
رنگ	Brown	---
pH	4.2-6.8	---

Table 1. Specification of the used leachate

### ۲-۳- چگونگی تهیه خاک آلوده

در این پژوهش، از ماسه گرید ۱۷۱ شرکت ماسه ریخته‌گری ایران که از صافی شماره ۴۰ (معادل ۰/۴۲۵ میلی‌متر) عبور

سعی بر آن بوده تا چگونگی پالایش خاک آلوده به مجموعه‌ای از آلاینده‌ها که در این مقاله شیرابه ناشی از کمپوست زباله شهری است، بررسی شود.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- سیستم مورد استفاده

این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی و در یک راکتور نیمه‌پیوسته<sup>۱</sup> که شماتیک آن در شکل (۱) نشان داده شده، انجام پذیرفت. در این پژوهش، ازن موردنیاز به وسیله یک دستگاه ژنراتور ازن (مدل COG-5S ساخت شرکت ARDA)، با ظرفیت اسمی ۵ گرم بر ساعت و از اکسیژن خشک و خالص، تولید شد. فشار گاز اکسیژن ورودی به مولد ازن توسط یک دستگاه رگولاتور در محدوده یک بار تنظیم شد. همچنین از یک دستگاه دبی سنج گازی (روتامتر)، برای اندازه‌گیری و کنترل دبی گاز ازن، استفاده شد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود؛ ازن تولیدی در ادامه وارد ستون لوله‌ای شکل از جنس پلکسی‌گلاس با قطر داخلی ۵ سانتی‌متر و ارتفاع ۶۰ سانتی‌متر می‌شود. ازن از طریق یک افشانک (دیفوزر) به صورت حباب‌های ریز، از کف وارد ستون شده و ارتفاع مناسب این استوانه، امکان ایجاد تماس مناسب بین ازن و رات خاک را فراهم می‌آورد.

شکل ۱. طرح شماتیک سیستم مورد استفاده

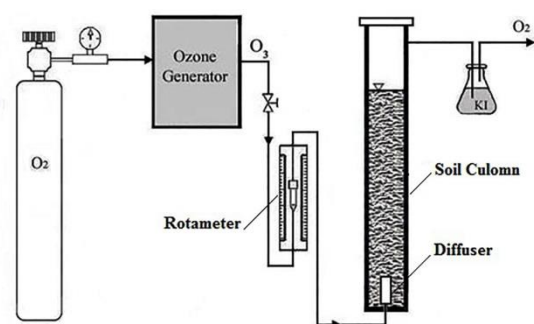


Fig. 1. Schematic diagram of the used system

جریان گاز خروجی از راکتور ممکن است دارای مقداری گاز ازن بوده که سمی و خطرناک است و می‌تواند موجب آلودگی محیط شود. از این جهت، برای جلوگیری از ورود گاز

۹۶۴ BMT شرکت Messtechnik از دیگر تجهیزات مورد استفاده در این پژوهش است. مواد شیمیایی مصرفی در این پژوهش نیز از نوع آزمایشگاهی و از مارک‌های معتبر (مرک آلمان، فلوکا انگلیس) تهیه شد.

### ۳- نتایج و بحث

در این پژوهش اثر دبی گاز ازن، زمان ازن زنی، pH خاک، پیش تصفیه ازن، میزان مواد آلی موجود در خاک و همچنین اثر حضور اکسیدهای فلزی بر راندمان حذف مواد آلی از خاک آلوده به شیرابه کمپوست مورد بررسی قرار گرفته که نتایج مربوطه در ادامه ارائه شده است.

#### ۳-۱- اثر دبی گاز ازن

همان‌گونه که پیش‌تر نیز اشاره شد؛ در این پژوهش سعی بر آن بوده تا اثر فرایند ازن زنی بر راندمان حذف مواد آلی از خاک آلوده به شیرابه کمپوست، بررسی شود. در این راستا، در ابتدا اثر زمان واکنش و دبی ازن زنی بر فرآیند بررسی شد. بدین منظور ابتدا ستون‌های حاوی یک کیلوگرم خاک آلوده به شیرابه خام (pH= ۹) با دبی‌های مختلف حجمی (۱۰۰، ۲۰۰، ۶۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه) به مدت ۱۲۰ دقیقه ازن زنی شد. لازم به ذکر است که در این آزمایش بازه‌های زمانی ۳ و ۶ ساعت نیز مورد بررسی قرار گرفته؛ اما از آنجایی که عملاً بعد از ۶۰ دقیقه ابتدایی تغییرات معنی‌داری در درصد حذف مواد آلی از خاک مشاهده نشد، بازه زمانی ۱۲۰ دقیقه مبنای کار قرار گرفت. نتایج این آزمایش‌ها در شکل (۲) آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود راندمان حذف مواد آلی از خاک در ۳۰ دقیقه اول واکنش‌ها با شیب ملایمی همراه بوده که دلیل آن وجود ترکیبات سخت تجزیه‌پذیر در محیط خاک و عدم توانایی ازن در تجزیه کامل آن‌ها است. در این مرحله بخش زیادی از ازن صرف تبدیل ترکیبات پیچیده به ترکیبات ساده‌تر می‌شود. در ادامه با گذشت زمان ترکیبات حاصل از واکنش‌های مرحله اول که قابلیت واکنش با ازن را دارند به طور کامل تجزیه شده و در نتیجه راندمان حذف مواد آلی افزایش می‌یابد. تغییرات نامحسوس راندمان حذف پس از گذشت ۶۰ دقیقه از شروع واکنش‌ها نیز به دلیل تجمع ترکیبات پیچیده و سخت

داده شده بود به‌عنوان بستر (خاک) استفاده شد. برای ایجاد آلودگی در خاک ابتدا مقدار مشخصی شیرابه در محیط آزمایشگاه داخل ظرفی ریخته شده و سپس خاک به آن اضافه شد. مقدار خاک افزوده شده به حدی بود که بعد از اشباع شدن آن، هنوز مقداری شیرابه در ظرف باقی بماند. پس از گذشت زمان معین (۳ ساعت) با استفاده از یک فیلتر، شیرابه اضافی از خاک جدا شده و با قرار دادن آن در زیر هود، در شرایط آزمایشگاه، رطوبت موجود در آن تبخیر شده و خاک خشک شد. به دلیل جریان هوای موجود در زیر هود، رطوبت خاک خشک شده پس از ۴۸ ساعت به حدود ۱٪ کاهش یافت. در این مرحله به‌منظور حفظ دانه‌بندی اولیه خاک، ابتدا کلوخه‌های حاصل به آرامی شکسته و سپس مخلوط دوباره از صافی شماره ۴۰ عبور داده شد.

#### ۲-۴- چگونگی انجام آزمایش‌ها

به‌منظور انجام هر یک از آزمایش‌ها، ابتدا راکتور با یک کیلوگرم خاک آلوده به شیرابه و با pH مشخص پر شد. سپس ازن با دبی ثابت درون ستون تزریق شده و در بازه‌های زمانی مشخص از خاک درون راکتور نمونه‌برداری شد. در این پژوهش، در هر آزمایش با تغییر یک پارامتر و ثابت نگه‌داشتن سایر پارامترها، شرایط بهینه برای انجام آزمایش‌های بعدی تعیین شد. پارامترهای مورد آزمایش نیز شامل زمان واکنش، دبی ازن تزریقی، pH اولیه خاک، پیش‌تصفیه ازن، میزان آلودگی اولیه خاک و همچنین حضور اکسیدهای فلزی در محیط خاک بوده است.

در طی آزمایش‌ها میزان مواد آلی خاک، مطابق استاندارد ASTM D2974-C اندازه‌گیری شد. برای تنظیم pH اولیه خاک نیز ابتدا pH شیرابه مصرفی توسط اسیدسولفوریک و یا هیدروکسید سدیم و با استفاده از pH متر مدل ۶۹۱ ساخت شرکت Metrohm، تنظیم و سپس با نسبت مشخص به خاک اضافه شد. اندازه‌گیری COD نمونه شیرابه بر اساس روش تقطیر برگشتی بسته و به‌صورت ارزیابی کالری‌متری، منطبق بر روش‌های استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا و مطابق روش شماره ۸۰۰۰ شرکت Hach انجام گرفت. راکتور COD مدل DRB200 شرکت Hach و آنالیزور ازن مدل

ملکولهای ازن، و اکسیداسیون غیرمستقیم در اثر حمله رادیکالهای هیدروکسیل (حاصل از تجزیه ازن در pHهای قلیائی) است. نوع واکنش ازن تا حد زیادی به خواص شیرابه، مانند pH اولیه آن بستگی دارد [24]. در pHهای اسیدی معمولاً واکنشها از نوع مستقیم و در pHهای قلیائی از نوع غیرمستقیم است. همانگونه که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، بیشترین راندمان حذف، پس از ۱۲۰ دقیقه ازن زنی، در pH برابر ۹ حاصل شده است.

شکل ۳. تاثیر pH بر راندمان حذف مواد آلی از خاک (دبی ازن = ۲۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه)

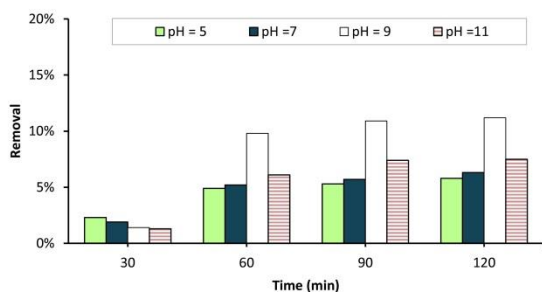


Fig. 3. Effect of pH on the removal of soil organic contents (Ozone flow rate=200 ml/min)

با افزایش pH محیط، شرایط برای تولید یونهای هیدروکسیل که به مراتب قوی‌تر از ازن است مهیا شده و در pH=۹ راندمان به حداکثر می‌رسد. اما با افزایش pH به بالاتر از ۹ میزان راندمان کاهش یافته که دلیل اصلی آن تبدیل یونهای  $\text{HCO}_3^-$  به  $\text{CO}_3^{2-}$  است. یونهای  $\text{CO}_3^{2-}$  جزء مخرب‌های ازن بوده و حضورشان در داخل راکتور، باعث کاهش راندمان حذف می‌شود [25]. با توجه به موارد ذکر شده، در این مطالعه pH=۹ به‌عنوان مبنا برای انجام سایر آزمایشها مدنظر قرار گرفت. همانگونه که پیش‌تر نیز اشاره شد پس از واکنش بین ازن و ترکیبات موجود در شیرابه، محصولاتی تولید می‌شوند که در ادامه، بر نرخ انجام واکنشها اثر خواهند گذاشت. این تولیدات شامل ترکیبات میانی و محصولات فرعی ناشی از تجزیه ازن و همچنین آلاینده‌ها است. عمده‌ترین محصولات فرعی پس از ازن زنی را آلدئیدها و اسیدهای کربوکسیلیک (فرمیک، استیک و...) تشکیل می‌دهند [26]. از این‌رو انتظار می‌رود که با گذشت زمان از شروع فرایند ازن

تجزیه‌پذیری است که ازن قادر به واکنش با آنها نبوده و یا سرعت واکنش با آنها بسیار کند است.

همانگونه که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، با افزایش دبی ازن از ۱۰۰ به ۲۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه درصد حذف مواد آلی حدود ۸۷٪ افزایش یافته است. اما از آنجایی که اختلاف معنی‌داری میان دبی‌های بالاتر از ۲۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه وجود ندارد، دبی ۲۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، به‌عنوان دبی بهینه برای ادامه کار انتخاب شد.

شکل ۲. نرخ حذف مواد آلی خاک طی ازن زنی در دبی‌های مختلف (pH=۹)

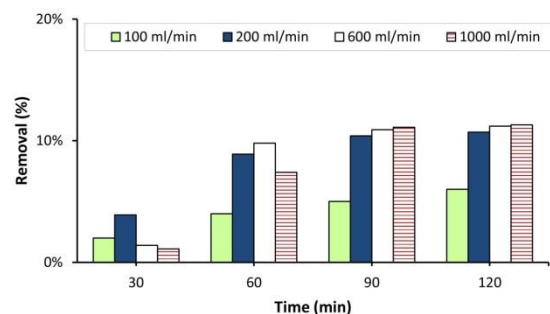


Fig. 2. Effect of the ozone flow rate on removal of soil organic contents (pH=9)

لازم به ذکر است که با افزایش دبی جریان ورودی به ستون خاک، غلظت ازن در دسترس ذرات خاک نیز افزایش یافته که همین امر باعث بالا رفتن راندمان حذف مواد آلی از خاک می‌شود. در ادامه با افزایش دبی گاز ورودی به راکتور به بیش از ۲۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه با وجود افزایش غلظت گاز ازن، به دلیل افزایش سرعت گاز و به تبع آن کاهش زمان ماند ازن در داخل راکتور، تغییر قابل‌توجهی در راندمان حذف مواد آلی از خاک مشاهده نمی‌شود.

### ۳-۲- اثر pH

در ادامه اثر pH خاک (در فاصله ۵ تا ۱۱) بر فرآیند ازن زنی بررسی شد. در این پژوهش، برای تنظیم pH خاک، ابتدا pH شیرابه با استفاده از محلول اسیدسولفوریک و یا سودسوزآور به میزان مدنظر رسیده و سپس به خاک اضافه شد.

ازن با دو سازوکار متفاوت با ترکیبات آلی واکنش می‌دهد که شامل اکسیداسیون مستقیم در اثر حمله الکتروفیلیک

کیلوگرم، راندمان حذف افزایش می‌یابد. دلیل افزایش حذف مواد آلی خاک با افزایش غلظت آلاینده را می‌توان به نقش خاک به‌عنوان یک جاذب ارتباط داد. به عبارت دیگر، در غلظت‌های پائین آلاینده، درصد قابل‌توجهی از مواد آلی، جذب ذرات خاک شده و میزان آلاینده در دسترس برای واکنش با ازن کاهش می‌یابد؛ که نتیجه آن راندمان پائین حذف بار آلی است. اما با افزایش میزان آلاینده، به مرور زمان تمام حفرات محیط خاک اشباع شده و میزان مواد آلی قابل واکنش با ازن در محیط افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار مواد قابل دسترس ازن شرایط برای انجام واکنش‌ها فراهم شده و در نهایت راندمان حذف افزایش می‌یابد. نتایج مشابهی در تجزیه PAHs موجود در خاک توسط فرایند ازن زنی گزارش شده است [3].

#### ۳-۴- اثر اکسید فلزات

از آنجائی که خاک‌ها معمولاً از ترکیبات مختلفی (مانند اکسید فلزات و مواد آلی) که جزء مصرف‌کننده‌های ازن است، تشکیل می‌شوند بنابراین مولکول‌های ازن هنگام حرکت در درون خاک، ممکن است به طرق مختلفی، تجزیه شوند.

در این پژوهش به‌منظور بررسی اثر حضور اکسید فلزات، بر راندمان حذف مواد آلی از خاک تعدادی آزمایش انجام پذیرفت. در این راستا با توجه به مشخصات خاک مورداستفاده جدول (۲) اثر افزایش غلظت ترکیبات  $Al_2O_3$ ،  $Fe_2O_3$  و  $SiO_2$  به صورت مجزا در خاک (اکسیدهای فلزی مستقیماً با خاک مخلوط شد)؛ بررسی شد.

جدول ۲. آنالیز نسبت اکسید فلزات در خاک مورد آزمایش (مطابق آنالیز

شرکت سازنده)

Metal Oxide	Percent
$SiO_2$	94.7
$Fe_2O_3$	0.8
$Al_2O_3$	1.55
$Na_2O$	0.11
$K_2O$	0.1

Table 2. Analysis of metal oxides in the used soil (according to the manufacturer's analysis)

زنی، pH محیط کاهش یابد. در این مطالعه کاهش قابل توجهی در pH اولیه خاک مشاهده نشده و در بیشتر مواقع میزان افت قابل چشم‌پوشی بوده است (نتایج در این مقاله ارائه نشده است).

#### ۳-۳- اثر غلظت مواد آلی خاک

نمونه‌برداری به‌عمل آمده از سایت محل برداشت شیرابه (یکی از کارخانه‌های کمیوست کشور)، نشان داد که مواد آلی خاک منطقه در روزهای عادی بین ۷۰۰۰ تا ۸۰۰۰ میلی‌گرم در هر کیلوگرم است. با توجه به شرایط مختلف حاکم بر آب‌وهوای منطقه ممکن است، این آلودگی در روزهای گرم (به دلیل تبخیر بیشتر آب) بیشتر از این مقدار بوده و در روزهای با بارندگی شدید کمتر باشد. به همین دلیل مقادیر ۱۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم در هر کیلوگرم نیز به ترتیب برای حالت با بار آلودگی زیاد و کم انتخاب شدند. شکل (۴) نشان‌دهنده نتایج حاصل از ازن زنی نمونه‌های خاک با آلودگی اولیه متفاوت در pH=9 است.

شکل ۴. تاثیر غلظت اولیه آلودگی بر نرخ حذف مواد آلی از خاک (ازن زنی با دبی ۲۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و pH=9)

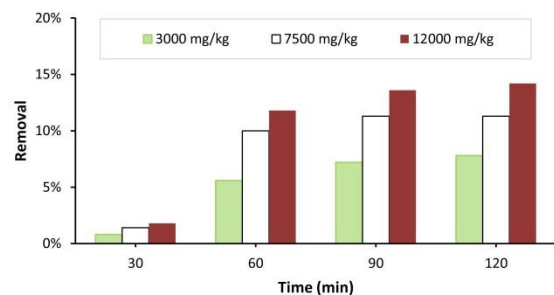
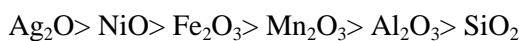


Fig. 4. Effect of initial contamination levels on the soil organic contents removal ( $O_3$  flow rate=200 ml/min, pH=9)

همان‌گونه که مشاهده می‌شود در کلیه آزمایش‌ها نمونه‌های خاک با آلودگی بیشتر، درصد حذف بهتری را دارد. در این خصوص با افزایش مواد آلی خاک از ۳۰۰۰ به ۱۲۰۰۰ میلی‌گرم در هر کیلوگرم، راندمان حذف در بازه زمانی ۱۲۰ دقیقه به میزان ۸۲٪ افزایش یافته است.

هرچند رابطه آشکاری میان آلودگی اولیه و راندمان حذف مشاهده نمی‌شود ولی نمودارها و نتایج نشان‌دهنده این امر هستند که با افزایش آلودگی خاک به ۱۲۰۰۰ میلی‌گرم بر

از آنجایی که اکسید فلزات قلیایی و نیمه قلیایی از جمله ترکیبات مخرب ازن به شمار می‌روند بنابراین از اضافه کردن آن‌ها به خاک، امتنان به عمل آمد. همچنین از آنجایی که ممکن است، حضور این مواد در نمونه‌های مورد آزمایش، باعث ایجاد خطا در اندازه‌گیری مواد آلی خاک به روش اکسیداسیون خیس شود بنابراین از روش کوره برای تعیین مواد آلی موجود در خاک استفاده شد.



در پژوهش دیگری نیز تحقیقات گسترده‌ای در این خصوص انجام و نتیجه‌ای مشابه تجربه شده است. نکته قابل-توجه در مورد مطالعات انجام‌شده قبلی این است که تاکنون سعی بر آن بوده تا نرخ تبدیل مولکول‌های ازن به محصولات ثانویه بررسی شود و نرخ حذف آلاینده از محیط کمتر مورد بررسی قرار گرفته است [28].

### ۳-۵- اثر گازشویی ازن توسط اسید

طی فرآیند ازن زنی ممکن است ترکیباتی به غیر از مخرب‌های ازن نیز تشکیل شوند که با مصرف و تخریب ازن، مانع از تماس مولکول‌ها و رادیکال‌های اکسید کننده با مواد آلی شده، در نتیجه راندمان پالایش را پایین آورند. برای جلوگیری از این امر می‌توان از دو راهکار پیش تصفیه خاک و یا پیش تصفیه (گاز شویی) ازن برای افزایش نیمه عمر آن استفاده نمود.

همان‌گونه که مطالعات قبلی نیز نشان داده‌اند، در محیط‌های اسیدی، نیمه عمر مولکول ازن افزایش یافته و دیرتر شکسته می‌شود (ازن مولکولی ناپایدار بوده، ولی در محیط‌های اسیدی نیمه عمر آن تا ۱۰۰۰۰ ثانیه نیز ممکن است افزایش یابد) [29].

برای بررسی اثر این پدیده و در راستای بهینه‌سازی فرآیند ازن زنی خاک آلوده به شیرابه، در این بخش از پژوهش، گازشویی ازن توسط اسید بررسی شد. برای انجام این عمل، گاز ازن از یک ستون حاوی اسید سولفوریک و اسید نیتریک یک و ۰/۱ نرمال عبور داده شد. نتایج حاصل از اثر گاز ازن اسید شویی شده بر کاهش مواد آلی خاک با بار آلی اولیه ۷۸۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم در شکل (۶) آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، اعمال فرآیند گازشویی توسط اسید، توانسته است راندمان حذف مواد آلی خاک را در طی ۱۲۰ دقیقه ازن زنی در حدود ۹۰٪ افزایش دهد. همچنین مشاهده می‌شود تغییر نوع اسید اثر قابل توجهی بر راندمان حذف مواد آلی از خاک آلوده به شیرابه نداشته است.

نرخ حذف مواد آلی از محیط خاک با آلودگی اولیه ۷۸۰۰ میلی‌گرم در هر کیلوگرم در حضور ۰/۵٪ وزنی اکسیدهای فلزی مختلف، در شکل (۵) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{SiO}_2$  اثر چندانی بر فرآیند نداشته و نرخ حذف آلاینده از محیط را تحت تاثیر چندانی قرار نمی‌دهند. در صورتی که حضور ۰/۵٪ وزنی اکسید آهن ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) شرایط را تغییر داده و توانسته است، نرخ حذف آلاینده را بیش از ۴۲٪ افزایش دهد. بر اساس آزمایش‌های انجام پذیرفته (نتایج در این مقاله ارائه نشده) افزایش غلظت  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  اثر قابل توجهی بر میزان حذف مواد آلی از خاک نداشته است.

شکل ۵. نرخ حذف مواد آلی از محیط خاک در حضور ۰/۵٪ وزنی اکسیدهای فلزی

(۱۲۰ دقیقه ازن زنی با دبی ۲۰۰ میلی‌لیتر در دقیقه و pH=۹)

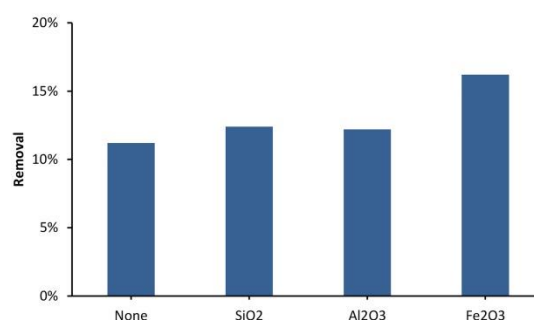


Fig. 5. Soil organic contents removal in the presence of 5% by weight of different metal oxides (O<sub>3</sub> flow rate=200 ml/min, pH=9, Time=120 min)

لازم به ذکر است که  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  کاتالیزوری بسیار قوی برای تبدیل ازن به محصولات ثانویه است. وجود اکسید فلزاتی مانند  $\text{MnO}$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  باعث افزایش نرخ تبدیل ازن به محصولات ثانویه شده و در نتیجه غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل را افزایش می‌دهند. طبق مطالعات انجام‌شده ازن در حضور ترکیباتی مانند:  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{NiO}$ ،  $\text{Ag}_2\text{O}$

دهد، به همین علت مولکول‌های ازن بیشتری وارد راکتور شده و در نتیجه نسبت اکسایند به آلاینده درون راکتور افزایش یافته است. علاوه بر این، با افزایش مولکول‌های ازن راه یافته داخل راکتور، هم ازن باقی‌مانده در درون راکتور بیشتر شده و هم اینکه حملات مولکول‌های ازن در قسمت‌های فوقانی راکتور افزایش یافته است. به عبارت دیگر در حالتی که گازشویی وجود نداشته، مولکول‌های ازن در فاصله کوتاهی پس از ورود به داخل راکتور به حالت پایدار تبدیل شده (به دلیل نیمه عمر پایین)، و ازن با غلظت کمتری به خاک در قسمت فوقانی راکتور می‌رسد. اما با اعمال گازشویی، به دلیل افزایش نیمه عمر مولکول‌های ازن، غلظت اکسیدکننده در قسمت‌های فوقانی ستون خاک بیشتر می‌شود.

### ۳- جمع‌بندی

در این پژوهش اثر زمان واکنش، دبی ازن، pH محیط، پیش‌تصفیه ازن، میزان مواد آلی اولیه خاک و همچنین حضور اکسیدهای فلزی در تصفیه خاک آلوده به شیرابه کمپوست توسط ازن، بررسی شد. بر اساس نتایج حاصل بیشترین راندمان حذف مواد آلی در pH حدود ۹ و در دبی ۲۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه حاصل شد. با افزایش دبی ازن ورودی به سیستم، به بیش از ۲۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، تغییر معنی‌داری در راندمان حذف مشاهده نشد؛ که دلیل آن کاهش زمان ماند ازن در داخل راکتور است. خاک‌های با آلودگی اولیه بالاتر درصد حذف بیشتری را نسبت به خاک‌های با مواد آلی اولیه کمتر نشان دادند به گونه‌ای که با افزایش مواد آلی اولیه خاک از ۳۰۰۰ به ۱۲۰۰۰ میلی‌گرم در هر کیلوگرم، درصد حذف به میزان ۸۲٪ افزایش یافت. از میان اکسیدهای فلزات  $Al_2O_3$  و  $SiO_2$  اثر قابل‌توجهی بر نرخ حذف آلاینده از محیط نداشته، اما اکسید آهن ( $Fe_2O_3$ ) اثر قابل‌توجهی بر فرایند داشته؛ به طوری که حضور ۵٪ وزنی اکسید آهن در محیط، نرخ حذف آلاینده را بیش از ۴۲٪ افزایش داده است. لازم به ذکر است که افزایش غلظت  $Fe_2O_3$  اثر قابل‌توجهی بر میزان حذف مواد آلی از محیط خاک ندارد. اعمال فرآیند گازشویی توسط اسید نیز باعث افزایش راندمان حذف مواد آلی خاک توسط ازن می‌شود. در این فرایند طی ۱۲۰ دقیقه ازن زنی، ۲۱/۲٪ از مواد آلی خاک حذف شده که در مقایسه با

شکل ۶. نرخ حذف مواد آلی از خاک توسط گاز ازن اسیدشویی شده (دبی ازن = ۲۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، pH=۹)

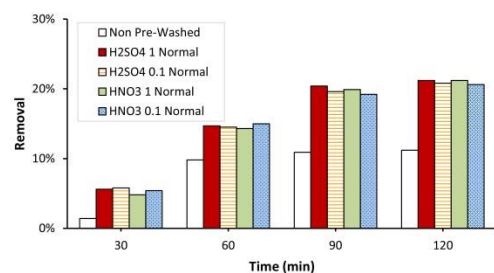


Fig. 6. Effect of gas washing with acid on the removal rate of soil organic contents ( $O_3$  flow rate=200 ml/min, pH=9)

افزایش پایداری ازن پیش‌تصفیه شده، توسط دو فرضیه به شرح زیر قابل توجیه است:

۱. ورود پروتون‌ها درون محیط خاک باعث کاهش شکل-گیری مخرب‌های رادیکال‌ها می‌شود.

۲. تشکیل ازن پروتونیزه ( $O_3H^+$ ) که پایداری بیشتری نسبت به مولکول ازن دارد.

واکنش ازن با فلزات موجود در خاک منجر به تولید اکسید فلزات می‌شود. همچنین برخی فلزات در حضور رطوبت موجود در خاک اکسید می‌شوند. یون‌های هیدروکسید تولید شده طی این فرآیند، به شدت تخریب ازن را در محیط خاک سرعت می‌بخشند. اکسیدکننده‌های ثانویه فعال مانند رادیکال-های هیدروکسیل نیز طی این فرآیند تولید می‌شوند. این رادیکال‌ها و محصولات حاصل از واکنش آن‌ها نیز به تخریب ازن سرعت می‌بخشند [30]. در این پژوهش، افزودن پروتون‌ها به جریان گاز حاوی ازن باعث کاهش تولید یون‌های هیدروکسید و در نتیجه کاهش غلظت آن در محیط خاک شده است. همچنین از تولید رادیکال هیدروکسیل کاسته شده و در نتیجه نرخ تخریب مولکول‌ها کاهش می‌یابد. پژوهش‌های پیشین نیز نشان داده‌اند که با پیش‌تصفیه ازن توسط اسید، محصولات میانی تولید می‌شوند که از جمله آن‌ها می‌توان به یون  $O_3H^+$  اشاره نمود که به ازن پروتونیزه معروف است [30, 31].

فارغ از سازوکار موجود، در این شرایط، گازشویی ازن به طرز چشم‌گیری باعث افزایش راندمان حذف شده است. عمل گازشویی توانسته است نیمه عمر مولکول‌های ازن را افزایش



- [13] Gitipour S., Ghasemi S., Ghasemzade R. 2016 Methods for Treatment of PAH Contaminated Soils ; Review and Comparison, 4<sup>th</sup> International Conference on Energy, Environment and Sustainable Development, November 01-03, Mehran University of Engineering and Technology, Jamshoro, Sindh, Pakistan. (EESD 2016)
- [14] Wang J.; Zhang X.; Li G. 2012 Effects of ozonation on soil organic matter of contaminated soil containing residual oil. *Journal of Soils & Sediments Contamination*, **12**(2), 117-127.
- [15] Bhuyan S. J. and Latin M. R. 2012 BTEX Remediation under Challenging Site Conditions Using In-Situ Ozone Injection and Soil Vapor Extraction Technologies: A Case Study. *Soil and Sediment Contamination*, **21**(4), 545-556.
- [16] Moodley S.J. and Carsky M. 2013 The ozone technology to reduce the concentration of Polychlorinated biphenyls (PCBs) in contaminated soil-order of chemical reaction. *South African Journal of Chemical Engineering*, **18**(2), 69-79.
- [17] Haapea P. and Tuhkanen T. 2006 Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment. *Journal of Hazardous Materials*, **B136**, 244-250.
- [18] Haapea P. and Tuhkanen T. 2005 Aged chlorophenol contaminated soil's integrated treatment by ozonation, soil washing and biological methods. *Environmental Technology*, **26**(7), 811-819.
- [19] Lee B.T. and Kim K.W. 2002 Ozonation of diesel fuel in unsaturated porous media. *Applied Geochemistry*, **17**, 1165-1170.
- [20] Nagatomo, T., Abiru, T., Mitsugi, F., Ebihara, K., Nagahama, K., 2016 Study on ozone treatment of soil for agricultural application of surface dielectric barrier discharge, *Japanese Journal of Applied Physics*, **55**, 01AB06
- [21] Chen, T., Delgado, A. G., Yavuz, B. M., Maldonado, J., Zuo, Y., Kamath, R., Westerhoff, P., Krajmalnik-Brown, R., Rittmann B. E. 2017 Interpreting Interactions between Ozone and Residual Petroleum Hydrocarbons in Soil, *Environmental Science and Technology*, **51**(1), 506-513.
- [22] Aghayari A., Arjmand M., Khosravani L., Mirzajanzadeh M., Rahimzadeh H., 2015 Modeling the Influence of Ozone in a Fixed Bed Reactor for the Treatment of Petroleum Contaminated Soils, *journal of Petroleum Research*, **25**(84): 125-134. (In Persian)
- [23] Mokhtarani N., Bayatfard A., Mokhtarani B. 2011 Full scale performance of compost's leachate treatment by biological anaerobic reactors, *Waste Management & Research*, **30**(5), 524-529.

حالتی که ازن از محلول اسید عبور نکرده افزایش چشمگیری را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که در این فرایند تغییر نوع اسید اثری بر راندمان حذف نداشته و رفتار مشابهی در استفاده از هر دو نوع اسید مورد استفاده مشاهده شده است.

## References

## ۵- مراجع

- [1] Agbenin, J., Mirsal, I.A. 2004 Soil Pollution: Origin, Monitoring, Restoration. Springer Verlag, Heidelberg, *European Journal of Soil Science*, **55**(3), 634-635.
- [2] Reddy K. R., Sharma H. D. Geoenvironmental Engineering. John Wiley & Sons, Inc., USA, 2004.
- [3] Jonsson S., Persson Y., Frankki S., Lundstedt S., Bavel B. van, Haglund P. and Tysklind M. 2006 Comparison of Fenton's Reagent and Ozone Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aged Contaminated Soils. *Journal of Soils Sediments*, **6**(4), 208 - 214.
- [4] O'Mahony M. M., Dobson A. D.W., Barnes J. D. , Singleton I. 2006 The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere*, **63**, 307-314.
- [5] Luster-Teasley S., Ubaka-Blackmoore N., Masten S.J. 2009 Evaluation of soil pH and moisture content on in-situ ozonation of pyrene in soils, *Journal of Hazardous Materials* **167**, 701-706.
- [6] Goi A., Kulik N., Trapido M. 2006 Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil, *Chemosphere*, **63**, 1754-1763.
- [7] Stokman S. K., Sogorka B.J. 1997 Soil contamination: Dealing with petroleum spills, *Chemical Engineering*, **104**(1), 113-116.
- [8] Hong P.K. A. ,Shamit N. , Kao C.M. J. , Hayes D. F. 2008 Pressure-assisted ozonation of PCB and PAH contaminated sediments. *Chemosphere*, **72**, 1757-1764.
- [9] Pierpoint A. C. , Hapeman C. J. Torrents A. 2003 Ozone treatment of soil contaminated with aniline and trifluralin, *Chemosphere*, **50**, 1025-1034.
- [10] Balawejder, M., Józefczyk, R., Antos, P., Pieniżek, M., 2016 A method for remediation of soil contaminated with simazine, *Archives of Environmental Protection*, **42**(3), 41-46.
- [11] Balawejder, M., Antos, P., S., Czyjt-Kuryło, Józefczyk, R., Pieniżek, M., 2014 A Novel Method for Degradation of DDT in Contaminated Soil, *Ozone: Science & Engineering*, **36**(2), 166-173.
- [12] Balawejder, M., Józefczyk, R., Antos, P., Pieniżek, M., 2016 Pilot-scale Installation for Remediation of DDT-contaminated Soil, *Ozone: Science & Engineering*, **38**(4), 272-278.

- [28] Heisig, C., Zhang, W., Oyama, S.T. 1997 Decomposition of ozone using carbon-supported metal oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **14**(1), 117–129.
- [29] Hoigne J., Bader H. 1983 Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds, II. *Water Research*, **17**(2): 185–194.
- [30] Yoneda N. and Olah G. A. 1977 Oxyfunctionalization of hydrocarbons. 7. Oxygenation of 2, 2-dimethylpropane and 2,2,3,3-tetramethylbutane with ozone or hydrogen peroxide in superacid media. *Journal of American Chemical Society*, **99**(9): 3113-3119.
- [31] Kasuch M. and Schleyer P. R., 1980 Isomeric Structures and Protonated ozone: A Theoretical study, *Journal of Computational Chemistry*, **1**(1): 94-98.
- [24] Pillai K.C., Kwon T.O., Moon S. 2009 Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and UV light: Direct versus indirect ozonation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, **91**, 319–328.
- [25] 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.
- [26] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. 1999 Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, **53**: 51-59.
- [27] Imamura, S., Ikebata, M., Ito, T., Ogita, T. 1991 Decomposition of ozone on a silver catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **30**(1), 217-221.

## Leachate Contaminated Soils Treatment with Ozonation Process

S. Yashar Yasrobi<sup>1</sup>, Nader Mokhtarani<sup>2\*</sup>, Hosein Ganjidoust<sup>3</sup>

1- MSc. Postgraduate, Civil and Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2- Associate Professor, Civil and Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

3- Full Professor, Civil and Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

\*Mokhtarani@modares.ac.ir

### Abstract

By developing of the consumerism and rapidly progress of industrial and commercial lifestyle in most of the countries, the solid waste production has been growth rapidly in the recent years. The leachate production starts shortly after the production of waste and cause the pollution of environment and especially contamination of the soil. Chemical processes are usually considered as the most effective processes for degradation of soil pollutants. In these processes, the chemical reagents are added to make the desired reactions take place. But it is sometimes necessary to increase the amount of reagents so that the reactions take place completely. This may cause chemical reagents to remain in the soil. Ozone, which acts as a powerful oxidizer, is capable of degrading organic pollutants in a short period of time without producing any toxic residuals. Nowadays ozonation has become one of the most favorable processes in soil remediation technologies. Ozone is used in the treatment of a wide range of pollutants. Due to the high diffusion coefficient of ozone, all of the present pollutants in soil are theoretically available for this oxidant. Since leachate contains a range of organic and inorganic pollutants, ozonation process is therefore can be a useful process in treating soils contaminated with leachate. In this study, application of ozonation process as an ex-situ method on the treatment of composting leachate polluted soil was studied in laboratory scale and in batch mode. Experiments were conducted using a cylindrical Plexiglas reactor with the diameter of 3 cm and the height of 60 cm. Ozone gas was continuously passed through a diffuser at the bottom of the reactor. Ozone generator with 5 g/h nominal capacity was used to produce ozone gas from pure and dry oxygen. Ozone content was measured with a digital ozone analyzer. A rotameter was also applied to measure the volume of gas injected to the reactor. The leachate used in this study has been collected from one of composting plant in north of Iran. The soil used in this study was mainly silica with the particle size of 0.12-0.3 mm. In order to pollute the soil; a certain amount of leachate was well mixed with the soil and then dried to the desired humidity. According to the results the maximum removal of soil organic content was obtained at pH=9 after 120 minutes ozonation with a flow of 200 ml/min. By increasing the initial organic content of the soil, the removal via ozonation has been also increased. In other word the soil with higher initial contaminations has shown better removal efficiencies compared with the one with lower initial pollutants. In this study, the presence of trivalent iron oxide caused 42% increases in soil organic content removal efficiency. In this research applying gas washing technique with acid also greatly enhanced the removal efficiency of ozonation process. According to the conducted experiments, after pre washing of ozone with acid, the removal of soil organic content with nearly 90% increase, reached to 21.2%. The results were also shown that, the change in the type of acid did not have a significant effect on the soil organic matter removal efficiency.

**Keywords:** Soil treatment, Leachate, Ozone, Metal oxide, Organic content