

استفاده از ازن و کربن فعال گرانولی در تصفیه پساب صنایع الکل سازی

مجتبی هادوی فر^۱

حبیب الله یونسی^۲

علی اکبر زینتی زاده^۳

(دریافت ۸۷/۱۱/۸ پذیرش ۸۸/۴/۱۶)

چکیده

هدف از این تحقیق، تصفیه پساب کارخانه‌های تولید الکل (ویناس) در فرایند ترکیبی ازن و کربن فعال گرانوله (GAC) در سیستم پیوسته بود. سیستم پیوسته توسط ازن و کربن فعال گرانولی به تنهایی و در فرایند توأم GAC/O₃ برای تعیین میزان اثر هم‌افزایی GAC و ازن بر حذف رنگ و COD ویناس حاصل از فرایند تولید آزمایشگاهی اتانول از ملاس نیشکر بررسی گردید. آزمایش‌های پیوسته با میزان ازن ۲۴۰ میلی‌گرم بر ساعت و در دمای محیط و میزان دز GAC معادل ۱۰۰ گرم انجام گرفت. کارایی ازن در حذف رنگ (۷۴ درصد) بیشتر از حذف COD (۲۵ درصد) در شرایط بهینه بود. فرایند GAC/O₃ اثر هم‌افزایی بر حذف رنگ و COD ویناس نداشت، بلکه اثر منفی داشت که البته این اثر منفی با افزایش pH ویناس ورودی کاهش یافت. مطالعات نشان داد که تغییر pH اثر زیادی در هر سه فرایند تصفیه دارد.

واژه‌های کلیدی: ویناس، ملاس نیشکر، تصفیه پساب، pH، COD

Application of Ozone and Granular Activated Carbon for Distillery Effluent Treatment

Mojtaba Hadavifar¹

Habibollah Younesi²

Aliakbar Zinatizadeh³

(Received Feb. 7, 2009 Accepted July. 7, 2009)

Abstract

The main objective of this study was to investigate the treatment of distillery vinasse through the integrated process of ozone oxidation and Granular Activated Carbon (GAC) in a continuous process. The continuous process was carried out both by each of the GAC and ozone processes alone and by the combination of the two in order to investigate the synergistic effects of the two modes on COD and color removal in the treatment of vinasse from laboratory ethanol production from cane molasses. The continuous processes were performed at an ozone generation rate of 240mg/h, GAC dose of 100g, and at room temperature (25°C). Color removal efficiency of O₃ was higher than its COD removal from vinasse. The COD and color removal efficiencies of the O₃ process were about 25% and 74%, respectively. Moreover, GAC/O₃ process was found to negatively affect the synergy of COD and color removal efficiency from distillery vinasse. This negative effect decreased by increasing influent pH level. The results indicate that the initial pH has a considerable effect on the three processes investigated.

Keywords: Vinasse, Cane Molasses, Wastewater Treatment, pH, COD

1. Ph.D. Student of Environmental Pollution, Tarbiat Modarres University, Tehran
2. Assist. Prof. of Environmental Engineering, Tarbiat Modarres University, Tehran (Corresponding Author) (+98 122) 6253101 hunesi@modares.ac.ir
3. Assist. Prof. of Chemistry, Dept. of Engineering, Razi University, Kermanshah

- ۱- دانشجوی دکتری آلودگی محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
- ۲- استادیار گروه محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران (نویسنده مسئول) hunesi@modares.ac.ir (۰۱۲۲) ۶۲۵۳۱۰۱
- ۳- استادیار گروه شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه رازی، کرمانشاه

که به میزان ۷۰ درصد رقیق شده بود، ۹۹ درصد رنگ و نیز ۹۰ درصد BOD و COD حذف شد [۹]. در مطالعات دیگر عنوان شده است که جذب توسط کربن فعال برای تصفیه ویناس مؤثر نیست و جذب توسط پودر کربن فعال^۴ تنها ۱۸ درصد رنگ را حذف می‌کند، ولی در ترکیب با فرایند لخته‌سازی و لخته‌گیری تقریباً همه رنگ حذف می‌شود [۱۰]. توانایی ازن در اکسیداسیون مستقیم ویناس در حضور Fe_2O_3 به‌عنوان کاتالیست توسط سرفاوانگ^۵ و چاواج^۶ مطالعه شده است [۱۱]. آلوارز و همکاران^۷، اثر کربن فعال گرانولی^۸ را در فرایند تجزیه ازن محلول به رادیکال هیدروکسیل را بررسی کرده‌اند [۱۲]. اکسیداسیون با ازن می‌تواند ۸۰ درصد رنگ و ۱۵ تا ۲۵ درصد COD را کاهش دهد و نیز قابلیت تصفیه زیستی پساب را بهبود ببخشد [۱۳].

اوگاز^۹ و کسکینلر^{۱۰} برای حذف نوعی رنگ از پساب صنایع نساجی در یک راکتور نیمه بسته، از PAC و ازن استفاده کردند [۱۴]. آنها دریافتند که ازن فرایند مؤثرتری برای حذف رنگ است، اما برای حذف COD به‌تنهایی مؤثر نیست. کربن فعالی که در فرایند توأم O_3/PAC استفاده می‌شود هم نقش جذب کنندگی و هم نقش کاتالیزور دارد. به‌علت این اثر هم‌افزایی (R)، استفاده از فرایند O_3/PAC روشی مؤثر برای حذف رنگ و COD از پساب صنایع نساجی است. با این فرایند ۹۹ درصد رنگ و ۸۴ درصد COD پساب کاهش می‌یابد. اوگاز و کسکینلر در مطالعه‌ای دیگر به‌منظور حذف رنگ و COD از پسابهای سنتز شده نساجی دریافتند که ازن می‌تواند خصوصیات سطحی کربن فعال مانند مساحت سطح ویژه، حجم منافذ و گروه عاملی را تغییر دهد که این عمل قابلیت جذب سطحی آن را افزایش می‌دهد [۱۵]. لی و همکاران^{۱۱} با استفاده همزمان از ازن و کربن فعال گرانولی در تصفیه پساب صنعتی دریافتند که استفاده توأم این دو دارای اثر هم‌افزایی در کاهش COD است و به‌علاوه باعث بیشتر شدن کارایی ازن و طول عمر کربن فعال می‌گردد [۱۶].

تاکنون در مورد بررسی اثر توأم ازن و کربن فعال گرانولی در تصفیه ویناس مطالعه‌ای صورت نگرفته است. در این تحقیق برای اولین بار اثر هم‌افزایی ازن‌زنی و فرایند جذب توسط GAC در تصفیه ویناس بررسی شد.

به‌علت مشکلات آلودگی، تصفیه فاضلاب کارخانه تولید الکل از ملاس که عموماً به نام ویناس^۱ معروف است، یکی از مهم‌ترین معضلات تولید الکل است. ویناس حاوی مقادیر COD، BOD و نسبت COD/BOD و نیز پتاسیم، سولفور و فسفات بالا است. به‌علاوه حاوی ترکیباتی با وزن مولکولی پایین مانند اسید لاکتیک، گلیسرول، اتانول و اسید استیک نیز است [۱]. یک کارخانه تولید اتانول روزانه با تولید ۱۰۰ متر مکعب اتانول، ۱۳۰۰ متر مکعب ویناس تولید می‌کند که بار آلودگی زیادی دارد و BOD آن بین ۳۰ تا ۶۰ هزار میلی‌گرم در لیتر است [۲]. میزان COD بالا بین ۸۰ هزار تا ۱۰۰ هزار میلی‌گرم در لیتر، pH پایین، بوی شدید و رنگ قهوه‌ای تیره از مشخصات ویناس است. برزیل اولین تولید کننده اتانول در جهان و هندوستان دومین تولید کننده اتانول در آسیا به‌شمار می‌رود که میزان تولید آن در سال ۲۰۰۶ تا ۲۰۰۷، ۲۳۰۰ میلیون لیتر اتانول بوده است. این کارخانه‌ها جزو ۱۷ صنعت با آلودگی شدید هستند [۳]. ملاس همچنین شامل ۲ درصد رنگدانه قهوه‌ای تیره به‌نام ملانوییدین است که به ویناس رنگ می‌دهد [۴]. ملانوییدین‌ها پلیمرهایی با وزن مولکولی پایین و بالا هستند که طی واکنش میلارد^۲ از واکنش بین قندهای کاهش‌پذیر و ترکیبات آمینو تشکیل می‌شوند. فرایند تصفیه توأم هوازی-بی‌هوازی تنها ۶ تا ۷ درصد ملانوییدین را حذف می‌کند. ملانوییدین باعث ایجاد رنگ قهوه‌ای در ملاس می‌گردد که بعد از تخمیر الکلی در ویناس باقی مانده و باعث آلودگی می‌گردد [۵]. به‌غیر از ملانوییدین، ویناس شامل دیگر ترکیبات رنگی مانند فنل‌ها، کارامل و ملانین نیز هست. فنل‌ها در ملاس نیشکر و ملانین در ملاس چغندر وجود دارد [۶]. تخمین زده می‌شود که ۸۸ درصد ملاس بعد از پروسه تولید الکل به‌صورت پساب دفع می‌شود [۷].

توانایی کربن فعال برای جذب مواد آلی، مربوط به خواص سطحی و بافتی آن است. طبیعت آبگریزی و غیر قطبی ماده جاذب کربن فعال سبب حذف مواد آلی رنگی می‌شود. کربن فعال به‌طور گسترده برای حذف آلاینده‌های آلی از پساب استفاده می‌شود، اما به سبب قیمت زیاد استفاده از آن محدود شده است [۳]. حذف رنگ از ملانوییدین سنتز شده، با کربن فعال تجاری و کربن فعال تولید شده از پسماندهای نیشکر توسط برناردو و همکاران^۳ بررسی شده است [۸]. بستر فشرده کربن فعال خاصیت رنگبری زیادی را بعد از تصفیه به‌روش بی‌هوازی از خود نشان داده است. در نمونه‌ای

4 Powder Activated Carbon (PAC)

5 Sreethawong

6 Chavadej

7 Alvarez et al.

8 Granular Activated Carbon (GAC)

9 Oguz

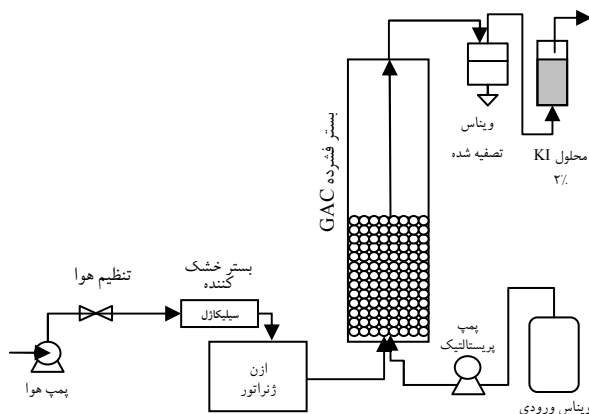
10 Keskinler

11 Lei et al.

1 Vinasse

2 Maillard

3 Bernardo et al.



شکل ۱- طرح راکتور GAC و ازن جهت تصفیه ویناس

۲- مواد و روشها

۲-۱- مطالعات سیستم پیوسته

در سیستم پیوسته، ده تیمار انجام شد. آزمایش‌ها در سه سطح pH ۲، ۶ و ۱۰ انجام شد که هر pH به‌طور جداگانه شامل سه تیمار بود: ازن دهی تنها، کربن فعال تنها و فرایند توأم ازن دهی و کربن فعال (GAC/O₃). زمان آزمایش برای مرحله کربن فعال تنها و فرایند توأم با توجه به زمان خستگی کربن فعال برای جذب، ۷۴۰ دقیقه و برای مرحله ازن دهی تنها، ۲۶۰ دقیقه بود. میزان ازن خروجی در کلیه تیمارها ۲۴۰ میلی‌گرم در ساعت، مقدار COD، ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، دمای محیط ۲۵ درجه سلسیوس و میزان GAC، ۱۰۰ گرم بود. در مرحله ازن دهی تنها، به جای GAC از دانه‌های پلی پروپیلن (PP) شرکت پلی نار^۱ تبریز به‌عنوان یک ماده بی اثر استفاده شد تا سطح تماس و مقدار ویناس در تماس با ازن با فرایند توأم یکسان باشد. نمونه‌گیری در فواصل تعیین شده انجام شد و میزان حذف COD و رنگ در این فواصل و نیز به‌صورت کلی تعیین شد. درصد ازن مصرف شده و میزان کارایی ازن و میزان اثر همبستگی تعیین شدند [۱۶].

۲-۲- راکتور GAC و ازن

در این مطالعه برای تصفیه ویناس به‌صورت پیوسته از راکتور GAC و ازن استفاده شد. راکتور شامل یک ستون لوله‌ای از جنس پلکسی گلاس^۲ با قطر بیرونی ۵، قطر داخلی ۴/۳۹ و طول ۹۰ سانتی‌متر بود. حجم راکتور ۱۳۶۰ میلی‌لیتر که ۱۴ سانتی‌متر پایین آن یعنی معادل ۲۱۱ میلی‌لیتر، با ۱۰۰ گرم GAC پر شد. در این ستون دو ورودی از قسمت پایین برای ورود ویناس و ازن و یک خروجی در بالا برای خروج ویناس تصفیه شده، تعبیه شد. مایع

خروجی وارد دکانتور شده و هوای خروجی حاوی ازن توسط آن از پساب خروجی جدا و به محلول ۲ درصد KI وارد شد. ازن توسط دستگاه تولید کننده ازن مدل فرنس^۳ 55 - COG که توسط قوس الکتریکی تولید ازن می‌کند، با حداکثر میزان ۰/۴ گرم در ساعت با جریان ۹ لیتر بر دقیقه هوا، تولید شده و با یک سنگ هوا به ستون تزریق شد. هوای مورد نیاز دستگاه تولید کننده ازن توسط یک پمپ هوا تأمین شده که قبل از ورود به دستگاه از یک ستون خشک کننده سیلیکاژل عبور داده شد و میزان جریان ورودی آن توسط رگولاتور دستی به میزان نیاز تنظیم گردید. کلیه اتصالات توسط نوار تفلون آب‌بندی گردید. طرح راکتور در شکل ۱ نشان داده شده است.

ویناس توسط پمپ پرستالتیک^۴ مدل ۵۱۰۱ کارخانه هدلف^۵ هدلف^۵ ساخت آلمان، وارد ستون شد و میزان جریان (دبی) آن در حد یک میلی‌لیتر در دقیقه تنظیم شد. زمان ماند ویناس تا بالاترین سطح GAC در راکتور ۷۵ دقیقه بود. نمونه‌گیری از خروجی ستون در فواصل زمانی مشخص انجام پذیرفت و ازن باقی‌مانده محلول توسط گاز نیتروژن و کربن فعال باقی‌مانده توسط سانتریفیوژ با دور ۳۵۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه از نمونه‌ها جدا گردید.

۲-۳- تهیه ویناس و روش آنالیز نمونه‌ها

ویناس مورد استفاده در این مطالعه از فرایند تولید آزمایشگاهی اتانول از ملاس نیشکر توسط مخمر ساکارومایسس سرویسیه^۶ تهیه گردید. جدول ۱ پارامترهای فیزیکی و شیمیایی ویناس را نشان می‌دهد که طبق استاندارد متد اندازه‌گیری شده است [۱۷].

³ France

⁴ Peristaltic

⁵ Heidolph

⁶ *Saccharomyces Cervisiae*

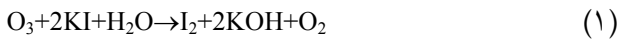
¹ Polinar

² Plexiglass

پارامترها	مقادیر
رنگ	قهوه ای تیره
pH	۵
(mg/L) COD	۴۰۷۰۰
(mg/L) BOD ₅	۲۰۰۰۰
فسفات (mg/L)	۳۰۰
سولفات (mg/L)	۱۷۵۰۰
نترات (mg/L)	۳/۹۹
نیتريت (mg/L)	۰/۷
آمونیم (mg/L)	۳۳۶۰
کلرید (mg/L)	۳۶
(g/L) TS	۴۲
خاکستر (g/L)	۱۴/۶۲

۱۰ میلی لیتر از نمونه به سل مخصوص فوتومتر انتقال داده شد و با طول موج ۴۱۰ نانومتر، شدت رنگ بر حسب ppm Pt ارائه شد. از آب مقطر به عنوان شاهد استفاده گردید.

در کلیه مراحل آزمایش میزان ازن توسط روش تیتراسیون اندازه گیری شد. در این روش از محلول دو درصد KI به عنوان دام^۵ دام^۵ استفاده شد. ۲۵۰ میلی لیتر از این محلول در یک استوانه مدرج ۲۵۰ میلی لیتر ریخته شد و در زمان مشخص گاز ازن به داخل آن دمیده شد. با گذشت زمان رنگ محلول از شفاف به زرد و سپس به قهوه ای طبق رابطه ۱ تغییر یافت



بعد از گذشت زمان لازم، ید تولید شده در این محلول تا مرز بی رنگ شدن، با تیوسولفات سدیم ۰/۱ نرمال طبق رابطه ۲ تیترا شد



این واکنش در محیط اسیدی انجام پذیرفت. برای این منظور ۲۰ میلی لیتر محلول ۱/۰ نرمال H₂SO₄ به آن اضافه شد. از محلول چسب نشاسته برای تعیین نقطه پایانی تیتراسیون استفاده شد. در نهایت با توجه به مقدار تیوسولفات مصرفی و با استفاده از رابطه ۳ میزان ازن اندازه گیری شد

$$g/l O_3 = \frac{[Na_2S_2O_3] \times V_{Na_2S_2O_3} \times 48}{250 \times 4} \quad (3)$$

که در آن غلظت تیوسولفات (۱/۰ نرمال) در حجم مصرف شده بر حسب میلی لیتر آن برای تیتراسیون و جرم مولکولی O₃ (۴۸ گرم بر مول) ضرب شده و بر حجم KI دو درصد (۲۵۰ میلی لیتر) ضرب در تعداد الکترون مبادله شده (برابر ۴) تقسیم شده است [۱۹].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر pH بر عملکرد GAC در سیستم پیوسته

شکل ۲ میزان حذف رنگ و COD با مقدار ۱۰۰ گرم GAC، میزان جریان عبوری ویناس ۱ میلی لیتر در دقیقه، میزان ورودی حدود ۱۰۰۰۰ میلی گرم در لیتر را با تغییر pH نشان می دهد. با توجه به شکل ۲ مشاهده می شود که با افزایش pH از میزان درصد حذف COD کاسته می شود ولی در مورد حذف رنگ، روند کاهش محسوس تر است و از ۶۸ درصد در pH معادل ۲ به ۳۱ درصد در pH معادل ۱۰ کاهش می یابد. در حالی که روند کاهش COD از ۷۴ درصد در pH معادل ۲ به ۵۲ درصد در pH معادل ۱۰ کاهش می یابد. میزان pH محلول بر مکانسیم جذب

COD طبق روش کالریمتری رفلکس بسته^۱ موجود در کتاب روشهای استاندارد آزمایش آب و پساب اندازه گیری شد. از محلول استاندارد KHP با غلظت ۵۰۰ میلی گرم در لیتر، محلولهایی با غلظتهای ۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم در لیتر ساخته شد. برای تعیین منحنی کالیبراسیون و اندازه گیری COD، ۲/۵ میلی لیتر از این محلول که در صورت لزوم به اندازه کافی رقیق شده بود در ویال مخصوص ریخته و سپس واکنشگرهای COD به آن افزوده شد و درب ویال محکم بسته و به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس در دستگاه ترموراکتور^۲ قرار داده شد تا هضم صورت گیرد. بعد از خنک شدن میزان جذب محلول در طول موج ۶۰۰ نانومتر توسط دستگاه فوتومتر پالینتست^۳ ۸۰۰ ساخت کشور انگلیس قرائت گردید. منحنی کالیبراسیون توسط نرم افزار سیگما پلات^۴ تعیین گردید. از معادله حاصله برای تعیین میزان COD نمونه های بعدی استفاده شد.

آب خالص در حالت انباشتگی دارای رنگ آبی روشن است. این رنگ ممکن است در اثر وجود مواد آلی از زرد تا قهوه ای تغییر کند. یک روش ساده برای اندازه گیری شدت رنگ استفاده از دستگاه فوتومتر پالینتست است. طبق این روش رنگ آب بر حسب مقیاس پلاتین/کبالت (Pt/Co) بیان می شود. هر واحد آن برابر با میزان رنگی است که توسط ۱ میلی گرم در لیتر پلاتین به شکل کلروپلاتینیک اسید در حضور ۲ میلی گرم در لیتر کلرید کبالت شش آبه تولید می شود. این واحد با واحد هازن که سابقاً برای تخمین رنگ آب استفاده می شد تعیین می شود [۱۸]. نمونه قبل از اندازه گیری صاف شده و در صورت لزوم با آب مقطر رقیق می شد.

¹ Closed Reflux, Colorimetric Method

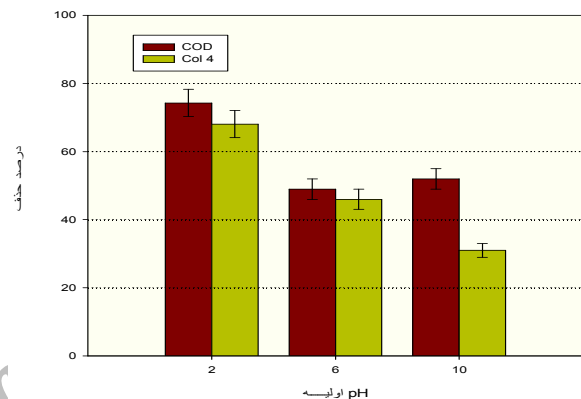
² Velp Scientifica, Eco 16 Thermoreactor, Europe

³ Palintest Photometer

⁴ Sigmaplot

⁵ Trap

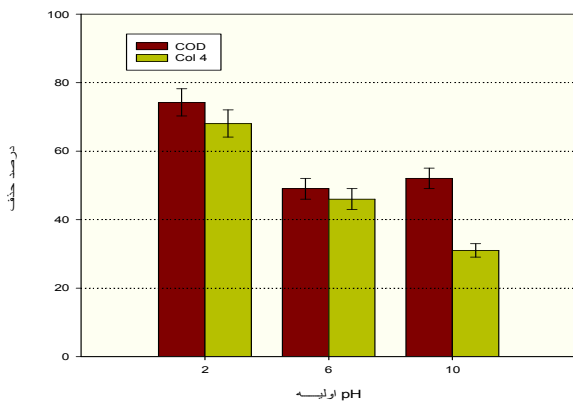
تعامل بین جاذب و ماده جذب شده اثر می‌گذارد. عامل pH نه تنها ماهیت گروههای عامل اسیدی آلی مولکولها را تغییر می‌دهد، بلکه ساختار مکان‌های جذب در کربن فعال را نیز از نظر وضعیت پروتون تحت تأثیر قرار می‌دهد. نسبت گروههای اسیدی در ترکیباتی مانند پلی فنولها در مواد آلی مانند ویناس که اکثراً عامل رنگ هستند، بیشتر از سایر ترکیبات آلی است. بنابراین در ویناس اثر تغییر pH بر حذف رنگ بیشتر از حذف COD یا کل کربن آلی است [۲۰].



شکل ۲- تأثیر pH بر عملکرد GAC در حذف رنگ و COD در سیستم پیوسته

۳-۲- اثر pH بر رفتار ازن در حذف رنگ و COD

شکل ۳ اثر pH محلول بر روند حذف رنگ و COD را در حضور ازن نشان می‌دهد. میزان COD و ویناس ورودی ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و میزان ازن ورودی ۲۴۰ میلی‌گرم در ساعت بود. با توجه به شکل ۳ مشاهده می‌شود که با افزایش pH از میزان کاهش COD کاسته می‌شود و در pH های ۲، ۶ و ۱۰ به ترتیب به ۲۵، ۱۳ و ۹ درصد می‌رسد. در مورد رنگ نیز این روند دیده می‌شود ولی میزان کاهش آن کمتر است و در این مقادیر pH به ترتیب به ۷۶، ۷۴ و ۶۲ درصد می‌رسد؛ اگرچه در pH برابر ۶ نسبت به pH برابر ۲، اندکی افزایش می‌یابد. ترکیبات حساس به ازن شامل ترکیباتی با پیوند دوگانه C=C، گروههای عاملی ویژه (OH، CH₃، OCH₃) و اتمهای دارای بار منفی (N، P، O، S) هستند. ازن زنی ترکیبات آلی محلول در آب معمولاً تولید مواد آلی اکسیژن‌دار و اسیدهای آلی با وزن مولکولی پایین می‌کند که باعث افزایش تجزیه پذیری زیستی آن می‌شود [۲۱، ۲۲]. در شرایط pH قلیایی تجزیه ازن منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود که یک اکسنده قوی و غیر انتخابی است. در حالی که در شرایط اسیدی اکسیداسیون مستقیم توسط ازن صورت می‌گیرد که یک اکسید کننده انتخابی است [۲۳]. در هر دو مکانیسم، ترکیباتی که مقاوم به ازن باشند یا به عنوان مصرف کننده رادیکال هیدروکسیل عمل کنند



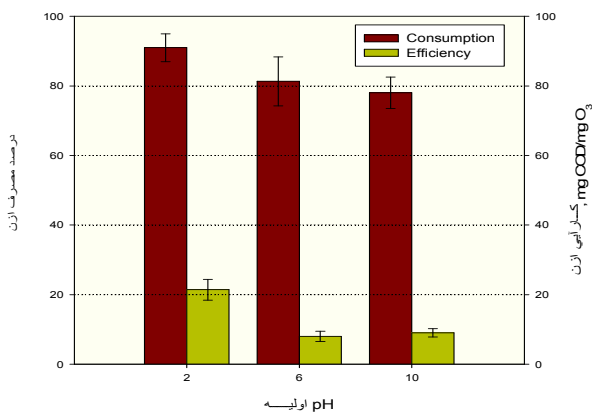
شکل ۳- تأثیر pH محلول بر روند حذف COD و رنگ در فرآیند ازن زنی

این واکنشها را محدود می‌کند. اسیدهای کربوکسیلیک و آلدهیدها، ترکیبات نهایی فرایند ازن زنی در شرایط اسیدی هستند، در حالی که تجمع کربنات به علت معدنی شدن ترکیبات آلی در pH قلیایی محصول نهایی ازن زنی است [۲۴].

شکل ۴، اثر pH محلول روی درصد ازن مصرفی و کارایی ازن را در فرایند ازن زنی تنها نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که با افزایش pH میزان مصرف ازن از ۴۸ درصد در pH برابر ۲ به ۹۳ درصد در pH برابر ۱۰ می‌رسد، ولی کارایی ازن از ۴۳/۳ در pH برابر ۲ به ۱۱/۴ در pH برابر ۶ و در نهایت در pH برابر ۱۰ به ۵ mg COD/mg O₃ کاهش می‌یابد. دلیل کاهش درصد حذف COD با افزایش pH را می‌توان به عوامل مصرف کننده رادیکال هیدروکسیل که در این شرایط واکنش دهنده غالب است، توسط ترکیبات موجود در ویناس نسبت داد. ویناس حاوی غلظت بالایی از بیکربنات است که به عنوان مصرف کننده رادیکال عمل می‌کند ولی در عوض تولید رادیکال بیکربنات (HCO₃^{•-}) می‌کند که گونه‌ای بسیار انتخابی است و واکنش پذیری آن بسیار پایین تر از رادیکال هیدروکسیل است [۱۴ و ۲۵]. این روند بیانگر این است که در pH بالا رادیکال آزاد بیشتری تولید می‌شود که در نتیجه آن مصرف ازن بالا می‌رود؛ اما عوامل مصرف کننده رادیکال مانند کربنات این رادیکالها را درگیر کرده و از کارایی آن می‌کاهد. بنابراین درصد کاهش COD در pH پایین بیشتر از pH بالا است هرچند درصد ازن مصرفی در pH بالا بیشتر است. پس در تصفیه ویناس اکسیداسیون مستقیم توسط ازن مولکولی در فرایند ازن زنی در pH پایین کارایی بیشتری اکسیداسیون غیر مستقیم (رادیکال هیدروکسیل) در pH بالا دارد. تغییر اندک حذف رنگ با افزایش pH، به این علت است که رادیکال هیدروکسیل (E^o OH/OH = ۲/۸ V) سریع تر از ازن (E^o O₃/O₂ = ۲/۰۸ V) واکنش می‌دهد و یک اکسنده غیر انتخابی است [۱۵]. همچنین

در واکنش با ازن به سبب تغییر در ساختار آنها کاهش رنگ اتفاق می‌افتد [۲۳، ۲۲، ۲۱].

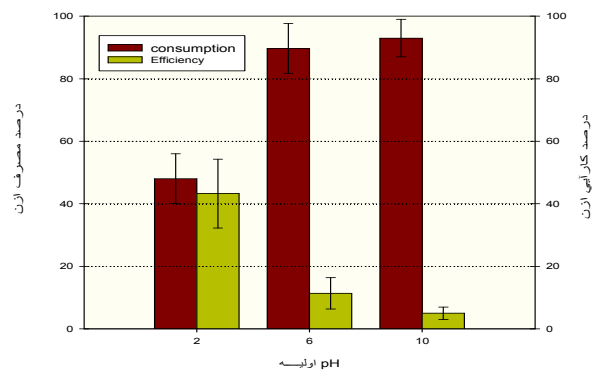
شکل ۶ نشان می‌دهد که درصد مصرف ازن و کارایی آن با افزایش pH در فرایند توأم کاهش می‌یابد. درصد ازن مصرفی از ۹۳ درصد در pH برابر ۲ به ۸۱/۳ درصد در pH برابر ۶ و در نهایت به ۷۸ درصد در pH برابر ۱۰ می‌رسد، در حالی که کارایی ازن با همین روند کاهشی از ۲۱/۴ mgCOD/mg O₃ در pH ۲ به میزان ۹ mgCOD/mg O₃ در pH برابر ۶ و در نهایت به ۸ mg COD/mg O₃ در pH برابر ۱۰ می‌رسد. همان‌طور که قبلاً گفته شد درصد مصرف ازن با افزایش pH در فرایند ازن‌زنی افزایش می‌یابد، اما در فرایند ترکیبی با GAC مکانیسم متفاوتی اتفاق می‌افتد و با افزایش pH هم کارایی و هم مصرف ازن کاهش می‌یابد. کربن فعال در محلول حاوی ازن می‌تواند نقش کاتالیزور در تجزیه ازن یا آغازگر و یا پیش برنده واکنش تبدیل ازن به رادیکال را داشته باشد؛ با این حال هنوز مکانیسم دقیق آن درک نشده است. برای روشن ساختن اینکه آیا کربن فعال به‌عنوان یک کاتالیزور برای تجزیه ازن محلول و تبدیل آن به رادیکال هیدروکسیل عمل می‌کند یا نه، فهم دقیق مکانیسم واکنش مفید خواهد بود [۲۶].



شکل ۶- درصد مصرف ازن و کارایی آن با افزایش pH در فرایند توأم

تجزیه ازن محلول در حضور GAC شدیداً تحت تأثیر pH محلول است [۲۷]. از pH ۲ تا ۶ واکنش ازن در سطح کربن فعال از نوع رادیکالی نیست در حالی که در pH بیشتر از ۶ رادیکال هیدروکسیل وارد واکنش می‌گردد که به‌طور مستقیم با ازن و مکان‌های فعال دارای عامل OH در سطح کربن فعال، واکنش می‌دهد [۲۶]. مکان‌هایی که باعث تجزیه ازن در سطح کربن فعال می‌گردد لایه‌های گرافیتی با الکترون‌های پای جفت نشده و گروه‌های عاملی با ماهیت بازی هستند که به‌عنوان بازهای لوئیس عمل می‌کنند و ازن را به ترتیب به OH⁻ و H₂O₂ می‌کاهند. این

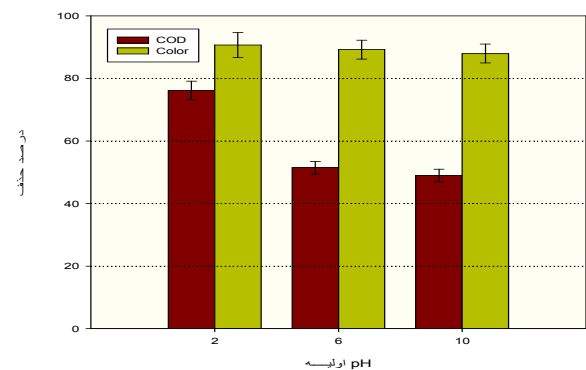
رادیکال بیکرنات تولید شده در pH بالا توانایی تخریب پیوندهای گروه‌های عاملی را دارد بنابراین ترکیبات آلی با تجزیه پذیری بسیار پایین موجود در ملاس را بدون تغییر باقی می‌گذارد.



شکل ۴- میزان مصرف و کارایی ازن در pH های مختلف در فرایند ازن‌زنی

۳-۳- تأثیر pH در فرایند توأم ازن و GAC

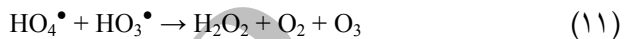
در این فرایند برای کاهش رنگ و COD از ازن و GAC به‌طور همزمان استفاده شد. مقدار ازن ۲۴۰ میلی‌گرم در ساعت، میزان COD ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و مقدار GAC ۱۰۰ گرم بود. شکل ۵ نشان می‌دهد با افزایش pH روند کاهش در میزان حذف COD مشهود است، با این تفاوت که درصد حذف رنگ تقریباً بدون تغییر است و در pH های ۲، ۶ و ۱۰ به ترتیب به ۸۹/۲۵، ۹۰/۷۳ و ۸۸/۰ درصد برای COD می‌رسد.



شکل ۵- تغییر روند کاهش رنگ و حذف COD در pH های مختلف در فرایند توأم

با افزایش pH میزان حذف COD به‌دلیل تغییر فرایندهای اکسیداسیون کاهش می‌یابد [۲۳]. این طور به نظر می‌رسد که در فرایند ازن‌زنی حذف رنگ سریع‌تر و بیشتر از حذف COD اتفاق می‌افتد. علت این موضوع وجود ترکیبات دارای گروه‌های عاملی حساس به ازن است که عموماً علت ایجاد رنگ در محلول هستند و

گونه‌ها، واکنش‌های زنجیری رادیکالی را در محیط محلول آغاز می‌کنند [۲۸]. این واکنش‌های زنجیری به صورت زیر هستند [۲۹]:

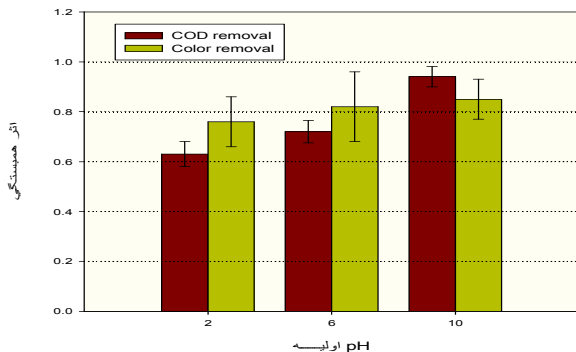


آنچه که از نتایج این تحقیق حاصل می‌شود گویای این مطلب است که در حضور کربن فعال، ازن بجای واکنش با ترکیبات آلی محلول در ویناس تبدیل به رادیکال‌هایی می‌شود که در نهایت با واکنش بین خود، از بین می‌روند. در فرایند ازن‌زنی در pH برابر ۲، ۲۵ درصد حذف COD دیده شد، ولی در ترکیب با کربن فعال فقط ۲ درصد به میزان حذف GAC اضافه شد و از ۷۴/۲ به ۷۶/۲ درصد افزایش یافت که این موضوع به سبب تأثیر منفی استفاده توأم از این دو فرایند بوده است. افزوده شدن به فاکتور R (نمایه اثر هم‌افزایی) از pH ۲ تا ۱۰ تنها به سبب کاهش ظرفیت حذف GAC بوده است که تحت تأثیر pH میزان آن از ۷۴ به ۵۴ درصد کاهش پیدا کرده است. با توجه به نتایج حاصل، کارایی ازن از ۴۳/۳ mg COD/mgO₃ در pH ۲ به ۵ mg COD/mgO₃ در pH ۱۰ کاهش یافته است.

آنچه که مسلم است مکانیسم واکنش ازن در حضور GAC و pH‌های مختلف، متفاوت است. تأثیر حضور کربن فعال در فرایند ازن‌زنی عمدتاً به سبب شتاب بخشیدن به تجزیه ازن محلول به رادیکال هیدروکسیل است که یک اکسنده قوی است و به سرعت با اغلب آلاینده‌های آب واکنش نشان داده و جزو فرایند اکسیداسیون پیشرفته^۱ محسوب می‌شود [۳۰]. کارایی GAC در تبدیل ازن به رادیکال هیدروکسیل وابسته به مساحت سطح، حجم منافذ و قدرت بازی GAC است. در حالی که وجود برخی ترکیبات در محلول مانند استات سدیم باعث مصرف رادیکال تولید شده توسط ازن می‌گردد. برخی ترکیبات مانند متانول نیز باعث تبدیل رادیکال هیدروکسیل به O_2H/O_2^\bullet می‌شود که در عوض با ازن مولکولی واکنش می‌دهد [۳۱].

۳-۴- بررسی اثر هم‌افزایی ازن و GAC

در بخش گذشته روند حذف رنگ و کاهش COD توسط فرایندهای ازن‌زنی، جذب توسط GAC و ترکیب این دو فرایند بحث گردید. هدف عمده این تحقیق بررسی استفاده توأم از ازن و GAC در یک سیستم پیوسته به منظور تصفیه ویناس بود. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد که استفاده توأم، اثر هم‌افزایی در تصفیه ویناس ندارد. با توجه به شکل ۷ مشاهده می‌گردد که استفاده توأم دارای اثر همیشگی نبوده و دارای اثر معکوس است. ولی با افزایش pH این اثر معکوس کم شده و فاکتور تعریف شده R، به سمت ۱ میل می‌کند. لی و همکاران در استفاده توأم از ازن و GAC در تصفیه پساب صنعتی در pH قلیایی، به اثر هم‌افزایی برابر ۱/۳ رسیده بودند. هرچند آنها عنوان کرده‌اند که مولکول‌های مواد آلی در مقایسه با ترکیبات ثانویه ناشی از فرایند اکسیداسیون، بهتر جذب کربن فعال می‌شوند و این نه تنها عامل بازدارنده برای اثر هم‌افزایی است بلکه اثر منفی در فرایند توأم دارد [۱۶]. ولی این احتمال می‌رود که ترکیبات ویژه محلول در ویناس بر این روند اثر می‌گذارد. البته خصوصیات و مقدار GAC استفاده شده نیز از اهمیت زیادی برخوردار است. چون آنها عنوان کرده بودند که در سیستم ناپیوسته با افزایش میزان GAC، درصد مصرف ازن افزایش می‌یابد.



شکل ۷- تغییر اثر هم‌افزایی در کاهش رنگ و COD با تغییر pH در فرایند توأم

۴- نتیجه‌گیری

تصفیه ویناس در سه فرایند ازن‌زنی، جذب توسط GAC و فرایند توأم به میزان زیادی متأثر از مقدار pH اولیه محلول است. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که ازن‌زنی اثر قابل توجهی در حذف رنگ از ویناس به میزان ۷۶ درصد دارد. در حالی که اثر ازن در کاهش COD ویناس ۲۵ درصد است. بیشترین حذف COD و رنگ توسط GAC به ترتیب ۷۴ و ۶۷ درصد بود. مطالعات نشان داد که استفاده توأم از ازن و GAC در تصفیه ویناس نه تنها اثر هم‌افزایی ندارد بلکه اثر آن کمتر از اثر مجموع دو فرایند ازن‌زنی و جذب توسط GAC است.

¹ Advanced Oxidation Process (AOP)

- 1- Wilkie, A.C., Riedesel, K.J., and Owens, J.M. (2000). "Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks." *Biomass and Bioenergy*, 19 (2), 63-102.
- 2- Navarro, A.R., Sepulveda, M., Del C., and Rubio, M. C. (2000). "Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugar cane molasses." *Waste Management*, 20 (7), 581-585.
- 3- Satyawali, Y., and Blakrishnan, M. (2008). "Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal." *J. of Environmental Management*, 86 (3), 481-497.
- 4- Kalavathi, D.F., Uma, L., and Subramanian, G. (2001). "Degradation and metabolization of the pigment-melanoidin in a distillery effluent by the marine cyanobacterium *Oscillatoria boryana* BDU 92181." *Enzyme and Microbial Technology*, 29 (4-5), 246-251.
- 5- Martins, S.I.F.S., and Van Boekel, M.A.J.S. (2004). "A kinetic model for the glucose/glycine Maillard reaction pathways." *Food Chemistry*, 90 (1-2), 257-269.
- 6- Godshall, M.A. (1999). "Removal of colorants and polysaccharides and the quality of white sugar." *Proceedings of Sixth International Symposium Organized by Association Andrew van Hook (AvH)*, Reims, France, 28-35.
- 7- Jain, N., Minocha, A.K., and Verma, C.L. (2002). "Degradation of predigested distillery effluent by isolated bacterial strains." *Indian J. of Experimental Biology*, 40 (1), 101-105.
- 8- Bernardo, E.C., Egashira, R., and Kawasaki, J. (1997). "Decolorization of molasses wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse." *Carbon*, 35 (9), 1217-1221.
- 9- Chandra, R., and Pandey, P.K. (2000). "Decolorization of anaerobically treated distillery effluent by activated charcoal adsorption method." *Indian J. of Environmental Protection*, 21 (2), 134-137.
- 10- Sekar, D., and Murthy, D.V.S. (1998). "Color removal of distillery spentwash by adsorption technique." *Indian Chemical Engineer. Section A.*, 40 (4), 176-181.
- 11- Sreethawong, T., and Chavadej, S. (2008). "Color removal of distillery wastewater by ozonation in the absence and presence of immobilized iron oxide catalyst." *J. Hazard. Mater.*, 155 (3), 486-493.
- 12- Alvarez, A P.M., Garcia-Araya, J.F., Beltran, F.J., Giraldez I., Jaramillo, J., and Gomez-Serrano, V. (2006). "The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach." *Carbon*, 44 (2), 3102-3112.
- 13- Mandal, A., Ojha, K., and Ghosh, D.N. (2003). "Removal of color from distillery wastewater by different processes." *Indian Chemical Engineer Section B*, 45 (4), 264-267.
- 14- Oguz, E., and Keskinler, B. (2007). "Comparison among O_3 , PAC adsorption, O_3/HCO_3^- , O_3/H_2O_2 and O_3/PAC processes for the removal of Bomaplex Red CR-L dye from aqueous solution." *Dyes and Pigments*, 74 (2), 329-334.
- 15- Oguz, E., and Keskinler, B. (2008). "Removal of colour and COD from synthetic textile wastewaters using O_3 , PAC, H_2O_2 and HCO_3^- ." *J. of Hazardous Materials*, 151 (2-3), 753-760.
- 16- Lei, L., Gu, L., Zhang, X., and Su, Y. (2007). "Catalytic oxidation of highly concentrated real industrial wastewater by integrated ozone and activated carbon." *Applied Catalysis A: General*, 327 (2), 287-294.
- 17- APHA., AWWA. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Ed. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC.
- 18- Yetilmezsoy, K., and Sakar, S. (2008). "Improvement of COD and color removal from UASB treated poultry manure wastewater using Fenton's oxidation." *J. of Hazardous Materials*, 151 (2-3), 547-558.
- 19- Nyangiro, D. (2003). "New application of ozone in the treatment of chemical pulps." Ph.D. Thesis, EFPG/INPG, France.

- 20- Caqueret, V., Bostyn, S., Cagnon, B., and Fauduet, H. (2008). "Purification of sugar beet vinasse – adsorption of polyphenolic and dark colored compounds on different commercial activated carbons." *Bioresource Technology*, 99 (13), 5814-5821.
- 21- Gilbert, E. (1988). "Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of substituted aromatic substances." *Water Res.*, 22 (1), 123-126.
- 22- Contreras, S., Rodriguez, M., Momani, F.A., Sans, S., and Esplugas, S. (2003). "Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solution of 2,4-dichlorophenol." *Water Res.*, 37 (13), 3164-3174.
- 23- Sangave, P.C., Gogate, P.R., and Pandit, A.B. (2007). "Combination of ozonation with conventional aerobic oxidation for distillery wastewater treatment." *Chemosphere*, 68 (1), 32-41.
- 24- Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F., and Alvarez, P.M. (2001). "pH sequential ozonation of domestic and wine-distillery wastewaters." *Water Res.*, 35(4), 929-936.
- 25- Glaze, W.L., and Kang, J.W. (1987). "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation." *Ozone Sci. Eng.*, 9 (4), 335-352.
- 26- Alvarez, P.M., Garcia-Araya, J.F., Beltran, F.J., Masa, F.J., and Medina, F. (2005). "Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions." *J. of Colloid and Interface Science*, 283 (2), 503-512.
- 27- Beltran, F.J., Rivas, J., Alvarez, P., and Montero-de-Espinosa, R. (2002). "Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an activated carbon." *Ozone Sci. Eng.*, 24(4), 227-237.
- 28- Sanchez-Polo, A., 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(2), 303-307.
- 29- Staehelin, J., and Hoigne, J. (1985). "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions." *Environ. Sci. Technol.*, 19 (12), 1206-1213.
- 30- Jans, U., and Hoigne, J. (1998). "Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals." *Ozone Sci. Eng.*, 20(1), 67-90.
- 31- Sanchez-Polo, M., Leyva-Ramos, R., and Rivera-Utrilla, J. (2005). "Kinetics of 1,3,6-halenetrisulphonic acid ozonation in the presence of activated carbon." *Carbon*, 43(5), 962-990.