Studying Photo Catalytic Property of Zeolite and Garnet Minerals in Removal of the Organic Pollutant from Industrial Wastewater

E. Nazari Garavand[1], E. Panahpour[2], F. Fakheri Raouf[3]

1. MSc Student of Environmental Pollution, College of Agriculture and Natural Resources, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran
2. Assist. Prof., Department of Soil Science, College of Agriculture and Natural Resources, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran
(Corresponding Author) e.panahpour@gmail.com
3. Assist. Prof., Department of Environmental Pollutions, College of Agriculture and Natural Resources, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

(Received Aug. 1, 2017 Accepted Dec.23, 2017)

To cite this article :
Nazari Garavand, E., Panahpour, E., Fakheri Raouf, F., 2018, "Studying photo catalytic property of zeolite and garnet minerals in removal of the organic pollutant from industrial wastewater." Journal of Water and Wastewater, 29(6), 56-64. Doi: 10.22093/wwj.2018.94145.2464 (In Persian)

Abstract

Lack of water along with environmental problems have put focus on wastewater treatment and its potential for reuse. This study aimed to study the photo catalytic impact of using zeolite and garnet in purification of the organic pollutant from industrial wastewater. In summer of 2016 samples were taken from the industrial wastewater of station number 13 in the Khuzestan steel factory. A pilot with the scale of 1:150 (10 × 24 × 100 cm) was built with hydraulic conditions of this station. The pilot was built of fiberglass material and was divided into 5 ponds with the internal dimensions of 10 × 24 × 20 cm, equipped with outlet valve. There was 5 cm of different amounts of zeolite and garnet inside each pond with three replications including: G100, Z100, G50Z50, G70Z30 and G30Z70. The aggregation was 0.2 mm and the wastewater was shed to the remaining 5 cm of the height in each pond and was laid in the light of the sun. After 2, 4 and 6 days, the wastewater of each pond was evacuated and sampled through the outlet valve and was replaced with new wastewater. Then, the amounts of BOD, COD, TSS, TDS, EC, SS, turbidity, pH and OIL were measured with the standard methods. The results showed that the applied levels caused reduction of BOD, COD, TSS, SS, OIL, and turbidity in the output wastewater respectively to the amount of 94.1, 94.94, 84, 90.59, 92.84, and 87.26 percent. The amount of TDS and DO were increased by 1.9 and 1.2 times respectively. The results of the tests related to the levels represented the good performance and proper efficiency of this system, particularly in the case of levels containing garnet and they showed the ability of doing photo catalytic process for removal of existent organic pollutants from the industrial wastewater.

Keywords: Wastewater Purification, Steel Making, Photo catalyst, Zeolite, Garnet.

Archive of SID

www.SID.ir

بررسی خاصیت فتوکاتالیستی کانی‌های زئولیت و گارنت در حذف آلاینده‌های آلی فاضلاب صنعتی

الهام نظری گراوند[۱]، ابراهیم پناهپور[۲]، فرزانه فاخری رئوف[۳]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد رشته آلودگی محیط زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران
۲- استادیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران
(نویسنده مسئول) e.panahpour@gmail.com
۳- استادیار گروه آلودگی محیط زیست، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

(دریافت ۹۶/۵/۱۰ پذیرش ۹۶/۱۰/۲)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:
نظری گراوند، ا.، پناهپور، ا.، فاخری رئوف، ف.، ۱۳۹۷، "بررسی خاصیت فتوکاتالیستی کانی‌های زئولیت و گارنت در حذف آلاینده‌های آلی فاضلاب صنعتی" مجله آب و فاضلاب، ۲۹ (۶)، ۶۴-۵۶. **Doi: 10.22093/wwj.2018.94145.2464**

چکیده

کمبود آب و بروز مشکلات محیط‌زیستی باعث شده تا تصفیه فاضلاب و بررسی امکان استفاده مجدد آن مورد توجه قرار گیرد. این پژوهش با هدف بررسی اثر فتوکاتالیستی استفاده از زئولیت و گارنت در حذف آلاینده‌های آلی فاضلاب صنعتی در تابستان سال ۱۳۹۵ انجام گرفت. فاضلاب صنعتی از ایستگاه شماره ۱۳ کارخانه فولاد خوزستان تهیه شد. پایلوت با مقیاس ۱:۱۵۰ شرایط هیدرولیکی با ابعاد ۱۰×۲۴×۱۰۰ سانتی‌متر از جنس فایبرگلاس ساخته شد. ۵ حوضچه با ابعاد ۱۰×۲۴×۲۰ سانتی‌متر مجهز به شیر خروجی در پایلوت تعبیه شد و در هر حوضچه مقادیر مختلفی از زئولیت و گارنت با ۳ تکرار شامل: ۱۰۰G، ۱۰۰Z، ۵۰Z۵۰G، ۳۰Z۷۰G، ۷۰Z۳۰G با دانه‌بندی ۰/۲ میلی‌متر به ارتفاع ۵ سانتی‌متر ریخته شد و ۵ سانتی‌متر از ارتفاع باقیمانده هر حوضچه فاضلاب ریخته شد و در برابر نور خورشید قرار گرفت. نمونه‌برداری پس از ۲، ٤ و ٦ روز از طریق شیر خروجی انجام و فاضلاب جدید جایگزین آن شد. اندازه‌گیری‌ها شامل مقادیر BOD_5، COD، TSS، TDS، EC، SS، کدورت، pH و Oil با روش‌های استاندارد بود. تیمارهای به کار برده شده باعث کاهش BOD_5، COD، TSS، SS، Oil و کدورت به ترتیب به میزان ۹٤/۱، ۹٤/۹٤، ۸٤، ۹۰/۵۹، ۹۲/۸٤ و ۸۷/۲٦ درصد در پساب خروجی شد. همچنین میزان TDS و DO به ترتیب به ۱/۹ و ۱/۲ برابر افزایش یافت. نتایج آزمایش‌های مربوط به تیمارها بیانگر عملکرد خوب و کارایی مناسب این سیستم به ویژه در مورد تیمارهای حاوی گارنت بود و توانایی انجام فرایند فتوکاتالیستی برای حذف آلاینده‌های آلی موجود در فاضلاب صنعتی را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: تصفیه پساب، فولادسازی، فتوکاتالیست، زئولیت، گارنت

۱- مقدمه

در بسیاری از شهرهای کشور فاضلاب‌های خانگی و سطحی که از شهر خارج می‌شود در زمین‌های کشاورزی پایین دست استفاده می‌شود. برای جلوگیری از وارد شدن ضرر و زیان به محیط زیست لازم است از تخلیه فاضلاب‌ها در آب‌های پذیرنده جلوگیری شده و یا قبل از ورود به آن تصفیه شوند (Kamali et al., 2011).

برای حذف آلاینده‌ها از فاضلاب‌ها روش‌های مختلفی مانند جذب سطحی، بیوتکنولوژی، فرایندهای کاتالیزوری، استفاده از مواد جاذب (مثل زئولیت‌ها)، فرایندهای هسته‌ای، فرایندهای تابش (تجزیه یونی) و فرایندهای استفاده از مواد مغناطیسی وجود دارد که بسیاری از آن‌ها به سبب هزینه بالا و اثرات جانبی مضر، کمتر

Archive of SID
www.SID.ir

dx.doi.org/10.22093/wwj.2018.94145.2464

مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از روش‌های مؤثر به‌منظور حذف آلاینده‌های آلی، استفاده از خاصیت فتوکاتالیستی برای تبدیل مولکول‌های آلی، به مواد بی‌ضرر برای طبیعت است. از مؤثرترین فتوکاتالیست‌های مورد استفاده می‌توان به ذرات دی اکسید تیتانیم (TiO_2) اشاره کرد که ترکیبی است با شکاف انرژی بالا که در نور با طول موج تقریبی ۳۸۰ نانومتر، خاصیت فتوکاتالیستی از خود نشان می‌دهد (Bhadeshia, 1999). دی‌اکسید تیتانیم پودر سفیدرنگی است که دارای سه فاز کریستالی آناتاز، روتایل و بروکیت است. پایدارترین فاز TiO_2 در فشار و دمای معمولی آناتاز بوده و دو فاز دیگر نیمه پایدار می‌باشند (Augugliaro et al., 2009). این ماده از لحاظ شیمیایی بسیار پایدار است، ارزان قیمت است و حفره‌هایی که با تابش نور در آن ایجاد می‌شود شدیداً اکسیدکننده هستند. این حفره‌ها بعد از واکنش با آب، رادیکال‌های OH ایجاد می‌کنند و پتانسیل آن به مقدار کمی کاهش پیدا می‌کند. بنابراین غیر مضر بودن TiO_2 برای انسان و محیط‌زیست به اثبات رسیده است (Ochiai and Fujishima, 2012).

همچنین پژوهشگران دریافته‌اند که همراهی ZnO با TiO_2 باعث افزایش خاصیت فتوکاتالیستی آن می‌شود (Liu et al., 2012, and Zhang et al., 2010).

گارنت گروهی از کانی‌های تیتانیم‌دار است که به‌علت وجود TiO_2 خاصیت فتوکاتالیستی دارد. فرمول عمومی آن $A_3B_2(SiO_4)_3$ است که در آن A معرف کاتیون‌های دو ظرفیتی مانند: آهن، منیزیم، کلسیم و منگنز و B معرف کاتیون‌های سه ظرفیتی مانند: آلومینیوم، آهن و کروم می‌باشد (Harris and Megaraj, 2001).

کانی گارنت عاری از مواد سمی مانند فلزات سنگین، به‌ویژه سیلیسیم آزاد است و استانداردهای لازم برای سلامتی انسان و محیط‌زیست را داراست (Tahmasebi, 2013). این کانی به‌طور عمده در صنعت Sandblust و Waterjet استفاده می‌شود. دانه‌بندی‌های مختلف به همراه تمیزی و سلامت آن تضمین‌کننده قابلیت فوق‌العاده آن در مصارف مختلف می‌باشد (Masoudi et al., 2005).

گروه سنگی نفلین سینیت در منطقه کلیبر در استان آذربایجان شرقی حاوی مقادیر قابل توجهی از دی‌اکسید تیتانیم می‌باشد (Haj et al., 2008). همچنین از دیگر سنگ‌های موجود در ایران که حاوی دی‌اکسید تیتانیم هستند می‌توان سنگ‌های آمفیبول شیست، میکا شیست، آپلیت، مونزوگرانیت، میکا هورنفلس و گارنتیت با مقدار دی اکسید تیتانیم به‌ترتیب برابر با ۰/۶۶، ۰/۹۵، ۰/۰۲، ۰/۹۱، ۱/۴۲ و ۰/۵۵ درصد در منطقه همدان را نام برد (Hossein Mirzaee et al., 2011).

زئولیت یک ماده معدنی است که عمدتاً از آلومینوسیلیکات تشکیل شده و کاربرد تجاری آن در صنایع به‌عنوان جاذب سطحی است. به‌طور کلی ساختمان زئولیت‌ها را می‌توان متشکل از سه جزء چارچوب آلومینوسیلیکاتی، فضاها و حفره‌های به هم متصل حاوی کاتیون‌های قابل تعویض و مولکول‌های آب که معمولاً آن‌ها را به‌عنوان فاز به دام افتاده و محبوس در نظر می‌گیرند فرض کرد. زئولیت‌ها در اصل آلومینو سیلیکات‌های هیدراته کریستالی عناصر گروه I و II اصلی جدول تناوبی شامل سدیم، منیزیم، کلسیم، استرانسیم و باریم هستند. این کانی‌ها آلومینوسیلیکات‌های کریستاله با خلل و فرج‌های ریز شامل واحدهای چهار وجهی سازنده ساختار اسکلت می‌باشند که سیستمی از خلل و فرج و حفرات در اندازه مولکولی تولید می‌کنند. ساختار آن‌ها آنیونی بوده و شامل کانال‌ها و حفراتی است که از چهار وجهی AlO_4 و SiO_4 که توسط اتم اکسیژن (O) متصل می‌شوند، تشکیل شده است (Kasraei, 2009).

برخی از انواع زئولیت‌ها، مانند زئولیت ZSM-5 کاربردهایی در کاهش NO و اکسیداسیون فتوکاتالیتیکی ترکیبات آلی دارد. این نوع زئولیت همچنین به‌طور تجاری برای حذف مواد آلی فرار از پساب یا هوا و همچنین برای تخریب فتوکاتالیتیکی رنگ اسید سبز استفاده می‌شود. زئولیت به‌دلیل خواص منحصر به فردی نظیر تبادل کاتیونی بالا، در دسترس بودن و هزینه‌های نسبتاً کم، به‌طور گسترده‌ای در فرایندهای جداسازی و خالص‌سازی به‌عنوان جاذب استفاده شده است(Dehghanifard et al., 2009).

در پژوهشی که توسط فائز و همکاران در سال ۲۰۱۵ صورت گرفت، تأثیر پارامترهای مختلفی از جمله نوع ماده فتوکاتالیست، غلظت ماده اولیه و مقدار کاتالیست بر فرایند فتوکاتالیستی بررسی شد. ایشان دریافتند که اندازه ذرات کاتالیست نیز در شدت فرایند فتوکاتالیستی اثر دارد و در نهایت ترتیب قدرت مواد مورد بررسی خود را به‌صورت $TiO_2>ZnS>SnO_2$ گزارش نمودند (Faiez et al., 2015)

Archive of SID
www.SID.ir

رضایی کلانتر و همکاران در سال ۲۰۱۴ در بررسی حذف تولوئن از هوا به‌وسیله خاصیت فتوکاتالیستی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم تحریک شده با اشعه ماورابنفش دریافتند که نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم چنانچه در معرض تابش امواج ماورابنفش قرار گیرند، خاصیت اکسیدکنندگی پیدا می‌کنند و می‌توانند برای حذف بخارات تولوئن به‌عنوان یکی از ترکیبات آلی فرار از هوا به کار گرفته شوند (Rezaei Kalantari et al. 2014, Vafaei, 2011).

در پژوهش دیگری در سال ۲۰۱۱ مشخص شد که فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2/ SiO_2 در مقایسه با V_2O_5/ TiO_2/ SiO_2 در نور مرئی برای تخریب منو و دی کلرو بنزن نتایج بهتری به‌دست می‌دهد (Gharibeh and Vafaei, 2011). رحمانی و عنایتی موفق در سال ۲۰۰۶ در بررسی امکان تجزیه فتوکاتالیستی فنل با استفاده از فرایند UV/ TiO_2 نشان دادند که افزایش pH باعث افزایش حذف فنل می‌شود. همچنین با توجه به امکان بازیافت دی‌اکسید تیتانیم، هزینه و راندمان مناسب، استفاده از این روش را می‌توان برای تصفیه پساب‌های حاوی فنل توصیه نمود (Rahmani and Enayati Movafagh, 2006).

در پژوهش دیگری، حداکثر حذف COD به میزان ۷۸ درصد در غلظت ۰/۲۵ گرم دی‌اکسید تیتانیم در ۵۰ میلی‌لیتر در pH برابر ۸، زمان تماس ۵۰ دقیقه و دمای محیط برابر ۳۰ تا ۳۵ درجه سلسیوس گزارش شده است (Narendera et al., 2014).

در پژوهشی در سال ۲۰۱۶ فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 پشتیبانی شده در زئولیت آزمایش شده در فاضلاب صنعت نساجی در اتیوپی مورد بررسی قرار گرفت (Guesh et al., 2016). در این پژوهش مجموعه‌ای از نانوذرات TiO_2 انتخاب و مواد هیبریدی فوتوکاتالیستی سیستماتیک سنتز و تحلیل شد. نمونه سنتز شده توسط پراش اشعه X (XRD)، تجزیه عنصری شد. فعالیت فوتوکاتالیستی از نمونه برای تخریب متیل اورانژ (MO) از فاضلاب صنعت نساجی مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد که فعالیت فوتوکاتالیستی موجب از بین بردن ۸۴ و ۴۹ درصد کربن آلی کل (TOC) از پساب نساجی می‌شود (Guesh et al., 2016).

در پژوهشی در سال ۲۰۱۳ استفاده از نور خورشید برای تخریب آمونیاک در فاضلاب‌های صنعتی پتروشیمی با یک شناور فوتوکاتالیست TiO_2 مورد بررسی قرار گرفت (Shavisi et al., 2013).

حداکثر غلظت آمونیاک در فاضلاب پتروشیمی انتخاب شد که معادل ۹۷۵ میلی‌گرم در لیتر بود و بهینه‌سازی واکنش فوتوکاتالیستی، اثر pH و کاتالیزور در پساب بررسی شد. نتایج تجربی نشان داد که عملکرد دو نوع سیستم راکتور هوادهی تقریباً مشابه بوده است. همچنین، راندمان حذف آمونیاک با افزایش مقدار pH افزایش یافته بود و بعد از تابش نور خورشید در سه روز، تخریب آمونیاک در pH برابر ۱۱ به مقدار ۹۶/۵ درصد بوده است. نتایج نشان داد که تصفیه فوتوکاتالیستی به دنبال تابش نور خورشید یک روش مناسب برای تصفیه فاضلاب شیمیایی است (Shavisi et al., 2013).

در این پژوهش خاصیت فوتوکالیستی کانی‌های زئولیت و گارنت در حذف آلاینده‌های آلی از فاضلاب صنعتی مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

به‌منظور بررسی خاصیت فتوکاتالیستی کانی‌های زئولیت و گارنت در تصفیه آلاینده‌های آلی فاضلاب صنعتی، فاضلاب مورد نیاز از ایستگاه شماره ۱۳ کارخانه فولاد اهواز تهیه شد. برای این منظور پایلوتی با مقیاس ۱:۱۵۰ در ابعاد شرایط هیدرولیکی این ایستگاه ساخته شد. ابعاد ۱۰×۲۴×۱۰۰ سانتی‌متر از جنس فایبرگلاس ساخته شد و از قسمت داخل به ۵ حوضچه تبدیل گردید که ابعاد داخلی هر حوضچه ۱۰×۲۰×۲۴ سانتی‌متر بود و مجهز به یک شیر خروجی شد. داخل هر حوضچه مقادیر مختلف از زئولیت و گارنت با ۳ تکرار شامل: گارنت کامل (G_{100})، زئولیت کامل (Z_{100})، گارنت و زئولیت هر کدام ۵۰ درصد ($G_{50}.Z_{50}$)، ۷۰ درصد گارنت و ۳۰ درصد زئولیت ($G_{70}.Z_{30}$)، ۳۰ درصد گارنت و ۷۰ درصد زئولیت ($G_{30}.Z_{70}$) با دانه‌بندی ۰/۲ میلی‌متر به ارتفاع ۵ سانتی‌متر ریخته شد و ۵ سانتی‌متر از ارتفاع باقیمانده هر حوضچه فاضلاب ریخته و در برابر نور خورشید گذاشته شد (شکل ۱). زمان ماند برای هر بار نمونه‌گیری و آزمایش ۲، ۴ و ۶ روز بود که بعد از این زمان، فاضلاب داخل هر حوضچه از طریق شیر خروجی برای انجام آزمایش‌ها تخلیه و با فاضلاب جدید جایگزین می‌شد. پس از هر

Archive of SID
www.SID.ir

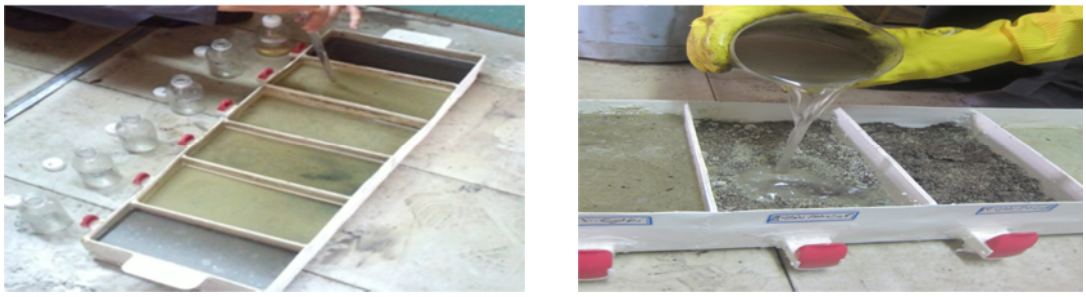

Fig. 1. A view of the pilot and how to apply the treatment

شکل ۱- نمایی از پایلوت ساخته شده و نحوه‌ی اعمال تیمار

دوره زمانی مقادیر BOD، COD، TSS، TDS، EC، SS، کدورت، pH و OIL با روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد (جدول ۱).

لازم به ذکر است که گارنت مورد استفاده در این پژوهش از سنگ‌های نفلین سینیت کلیبر تهیه شد که نتایج تجزیه شیمیایی آن در جدول ۲ آورده شده است. همچنین زئولیت مورد استفاده از نوع کلینوپتیلولیت بود که از معدن افتر سمنان تهیه شد. نتایج تجزیه شیمیایی زئولیت در جدول ۳ ارائه شده است.

۳- نتایج و بحث

در جدول ۴ برخی از خصوصیات کیفی فاضلاب مورد مطالعه نشان داده شده است. مطابق جدول، نسبت BOD_5/COD برابر ۰/۳ است که نشان‌دهنده عدم تصفیه‌پذیری این فاضلاب با فرایندهای

جدول ۱- روش سنجش پارامترهای مورد بررسی در این پژوهش

Table 1. The method of measuring reviewed parameters of this research

Parameter	Method of measuring
BOD	5210B Water and wastewater standard method (APHA)
COD	5220A Water and wastewater standard method(APHA)
TSS	2540D Water and wastewater standard method (APHA)
TDS	2540C Water and wastewater standard method (APHA)
pH	Device of 40QLD HACH
EC	Device of 40QLD HACH
Turbidity	Device of Turbidimeter 2100N HACH

جدول ۲- نتایج ترکیب شیمیایی کانی گارنت مورد استفاده در این آزمایش به روش XRF

Table 2. The chemical combination of the used garnet in this experiment by XRF method

Combination type	Ti	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	MnO	FeO	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2
Weight percentage	0.16	0.00	0.05	34.11	0.18	1.21	22.52	5.39	2.65	35.08

جدول ۳- نتایج ترکیب شیمیایی زئولیت مورد استفاده در این آزمایش به روش XRF (Peyravi et al. 2015)

Table 3. The chemical combination of used zeolite in this experiment by XRF method (Peyravi et al. 2015)

Combination type	CaO	K_2O	Na_2O	BaO	MgO	ZnO	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2
Weight percentage	2.29	2.11	1.94	0.086	1.21	0.01	1.17	11.52	0.22	70.03
Combination type	**ZrO_2**	**SrO**	**Y_3O_3**	**Rb_2O**	**SO_3**	**Cl**	**L.O.I (1050°C 1 hrs)**		**Total**	
Weight percentage	2.29	2.11	1.94	0.086	1.21	0.01	1.17		99.99	

Archive of SID
www.SID.ir

جدول ۴- خصوصیات کیفی فاضلاب مورد استفاده در این تحقیق

Table 4. The qualitative characteristics of the used wastewater in this research

Turbidity (NTU)	EC	pH	OIL (mg/L)	SS (mg/L)	DO (mg/L)	TSS (mg/L)	TDS (mg/L)	COD (mg/L)	BOD_5 (mg/L)
65	4180	8.1	816	1.7	3.6	535	2110	2976	892

بیولوژیکی است (نسبت کمتر از ۰/۵). بنابراین با توجه به غلظت زیاد مواد آلی در این نمونه فاضلاب، تلاش شد با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی، حذف آلاینده‌های اشاره شده مورد بررسی قرار گیرد. مطابق جدول ۵ این فاضلاب از نوع شور و قلیایی بود. در جدول ۵ میانگین تغییرات ایجاد شده در خصوصیات مورد اندازه‌گیری بر روی فاضلاب مورد بررسی پس از اعمال تیمارهای مختلف گارنت و زئولیت در مدت زمان ۲، ۴ و ۶ روز در برابر نور خورشید آورده شده است.

چنانچه در جدول ۵ نشان داده شده است میزان BOD_5 در نمونه اولیه فاضلاب ۸۹۲ میلی‌گرم در لیتر بود که این مقدار پس از ۲، ۴ و ۶ روز قرار گرفتن در معرض نور خورشید بر روی تیمارهای مختلف گارنت و زئولیت، به‌طور میانگین و به‌ترتیب به ۷۰/۲، ۴۸/۶ و ۳۹ میلی‌گرم در لیتر کاهش پیدا کرد. در بین تیمارهای مختلف گارنت و زئولیت، تیمارهای حاوی مقدار بیشتر گارنت، کارایی بیشتری در کاهش مقدار BOD_5 را داشتند. همچنین با قرار گرفتن در برابر نور خورشید به مدت طولانی‌تر، BOD کاهش بیشتری پیدا نمود که نشان‌دهنده تجزیه مواد آلی موجود در فاضلاب است. با توجه به این‌که میزان استاندارد BOD_5 فاضلاب خروجی برای تخلیه به آب‌های سطحی، تخلیه به چاه جاذب و مصارف کشاورزی و آبیاری توسط سازمان حفاظت محیط زیست به ترتیب ۳۰، ۳۰ و ۱۰۰ تعیین شده است، طبق مقادیر به‌دست آمده از نتایج این پژوهش، پساب حاصل از این روش تصفیه، برای مصارف کشاورزی و آبیاری مناسب است، ولی برای تخلیه به آب‌های سطحی و یا چاه جاذب، هنوز قابل قبول نیست.

جدول ۵- تغییرات خصوصیات کیفی فاضلاب در زمان‌ها و تیمارهای مختلف در برابر نور خورشید

Table 5. The changes in qualitative characteristics of wastewater in different times and treatments in sunlight

Time (day)	Treatment	BOD_5	COD	TDS	TSS	DO	SS	OIL	pH	EC (µs/cm)	Turbidity (NTU)
		(mg/L)									
2	G_{100}	53	160	3500	89	7.82	0.2	10.3	8.12	9101	9.41
	Z_{100}	69	203	10440	131	7.7	0.3	12.1	8.24	16540	9.91
	G_{50}.-Z_{50}.	74	214	8320	141	7.5	0.3	12.4	8.31	13810	9.98
	G_{70}-Z_{30}	76	225	8790	150	7.41	0.4	12.6	8.32	14113	10.74
	G_{30}-Z_{70}	79	234	10026	149	7.32	0.4	13.1	8.38	16170	11.32
4	G_{100}	27	69	4740	26	7.85	0.1	5.7	8.12	9450	7.48
	Z_{100}	35	93	10450	37	7.92	0.1	6.2	8.22	16540	8.74
	G_{50}.-Z_{50}.	47	148	8620	66	7.61	0.2	9.7	8.32	13970	8.95
	G_{70}-Z_{30}	65	175	8810	128	7.44	0.2	10.6	8.32	14250	9.01
	G_{30}-Z_{70}	69	189	10050	131	7.35	0.3	11.2	8.31	1620	9.33
6	G_{100}	17	47	4750	15	8.1	0	4.3	7.83	9460	4.94
	Z_{100}	29	71	11060	29	7.93	0.1	5.8	8	17730	5.36
	G_{50}.-Z_{50}.	33	122	8806	43	7.71	0.1	6.9	8.7	14334	5.89
	G_{70}-Z_{30}	55	149	8853	62	7.65	0.2	9.8	8.04	14623	6.31
	G_{30}-Z_{70}	61	160	10108	85	7.41	0.2	10.2	8.12	16456	6.83

Archive of SID

www.SID.ir

dx.doi.org/10.22093/wwj.2018.94145.2464

در پژوهشی که توسط قائد و همکاران در سال ۲۰۱۰ انجام گرفت، زمان ماند ۱۹۶ ساعت باعث حذف ۹۰/۶ درصدی BOD_5 فاضلاب شهری شد (Ghaed et al., 2010).

میزان COD در فاضلاب خام ۲۹۷۶ میلی‌گرم در لیتر بود. این مقدار پس از ۲، ۴ و ۶ روز قرار گرفتن در برابر نور خورشید، در تیمارهای مختلف گارنت و زئولیت به‌طور میانگین و به‌ترتیب ۲۰۷/۲، ۱۳۴/۸ و ۱۰۹/۸ میلی‌گرم در لیتر اندازه‌گیری شدند. در تیماری که در آن گارنت به تنهایی استفاده شده بود (G_{100}) نسبت به زئولیت (Z_{100})، میزان راندمان حذف در زمان‌های فوق به‌ترتیب ۲۶/۹، ۳۴/۸ و ۵۱ درصد بیشتر به دست آمد. بنابراین با توجه به نتایج به‌دست آمده، هر چند میزان راندمان حذف در حد بالایی می‌باشد لیکن پساب حاصل از این نوع تصفیه هنوز قابل تخلیه به آب‌های سطحی، چاه جاذب و مصرف در کشاورزی و آبیاری نمی‌باشد، لذا با توجه به نتایج کسب شده از اثر گذر زمان و افزایش زمان ماند می‌بایست زمان‌های ماند بیشتر مورد مطالعه قرار گیرد و سپس با توجه به آن توصیه‌های لازم صورت پذیرد.

اندازه‌گیری میزان مجموع مواد جامد محلول (TDS) در فاضلاب مورد مطالعه ۲۱۱۰ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. این مقدار در زمان‌های ۲، ۴ و ۶ روز پس از اعمال تیمارها به ترتیب به ۸۲۱۵، ۸۵۴۰ و ۸۷۱۴/۸ میلی‌گرم در لیتر افزایش یافت. بنا بر تبعیت هدایت الکتریکی محلول از کل جامدات محلول، مقدار این پارامتر نیز از میزان ۴۱۸۰ میکروموس بر سانتی‌متر به‌طور میانگین به ۱۳۹۴۶/۸، ۱۴۰۸۲ و ۱۴۵۲/۶ میکروموس بر سانتی‌متر به‌ترتیب در زمان‌های ۲، ۴ و ۶ روز افزایش نشان داد. این افزایش در میزان مجموع مواد جامد محلول احتمالاً به‌دلیل انجام عمل تبخیر در طول زمان ماند بوده که باعث شده میزان غلظت نمک‌های محلول در فاضلاب افزایش یابد. با توجه به استانداردهای محیط‌زیست در صورتی می‌توان پساب حاصل را وارد آب‌های سطحی و یا چاه جاذب نمود که میزان یون‌های کلراید و سولفات در آن‌ها به‌ترتیب از ۶۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر بیشتر نشود. در رابطه با استفاده از پساب حاصل از روش انجام گرفته در این پژوهش برای مصارف کشاورزی و آبیاری لازم است به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مانند بافت، نفوذپذیری، غلظت یون‌های کربنات و بی‌کربنات، میزان یون سدیم، نوع کشت و روش آبیاری توجه نمود (Alizadeh, 1998).

مقدار TSS در فاضلاب مورد بررسی ۵۳۵ میلی‌گرم در لیتر بود که در تیمارهای مختلف مورد بررسی کاهش یافت؛ این میزان کاهش در تیمارهای حاوی گارنت چشمگیر بود. همچنین زمان ماند فاضلاب بر روی تیمارهای فوق در برابر نور خورشید اثر قابل توجهی را بر میزان کاهش آن نشان داد. میانگین کاهش TSS در زمان‌های ۲، ۴ و ۶ روز پس از اعمال تیمارها به‌ترتیب ۱۳۲، ۷۷//۶ و ۴۶/۸ میلی‌گرم در لیتر به‌دست آمد. همچنین مقدار مواد قابل ته‌نشینی (SS) از ۱/۷ میلی‌گرم در لیتر در فاضلاب خام به ۰/۳۲، ۰/۱۸ و ۰/۱۲ میلی‌گرم در لیتر در زمان‌های مورد بررسی رسید. این نتایج نشان می‌دهد که پساب هنوز قابلیت تخلیه به آب‌های سطحی را ندارد لیکن استفاده از آن در کشاورزی و آبیاری پس از ۶ روز زمان ماند بر روی کانی‌های زئولیت و به‌ویژه گارنت در برابر نور خورشید مانعی نخواهد داشت.

مقدار کدورت اندازه‌گیری شده در فاضلاب خام ۶۵ NTU بود که میانگین مقدار آن بعد از اعمال تیمارهای گارنت و زئولیت در زمان‌های ۲، ۴ و ۶ روز به‌ترتیب به ۱۰/۲۷، ۸/۷ و ۵/۸۷ کاهش پیدا کرد. نکته جالب توجه در مورد این پارامتر نیز اثر تیمارهای حاوی گارنت در از بین بردن کدورت فاضلاب است که در جدول ۵ به‌خوبی نشان داده شده است. از آنجایی که کدورت موجود در فاضلاب عمدتاً به واسطه‌ی وجود مواد آلی حاصل از چربی و روغن است و بر اساس فرضیات و پژوهش‌های انجام گرفته در رابطه با کارایی فرایند فتوکاتالیستی در تجزیه و حذف این نوع از آلاینده‌ها، مقدار به‌دست آمده پس از اعمال تیمارها جهت ورود به آب‌های سطحی و استفاده در کشاورزی و آبیاری مجاز است.

با توجه به نتایج به‌دست آمده در مورد اثر تیمارها بر روی پارامترهای کیفی فاضلاب مورد بررسی، انتظار می‌رود مقدار اکسیژن محلول (DO) در نمونه‌ها افزایش یابد. چنانچه در جدول ۴ نشان داده شده است میزان اکسیژن محلول در فاضلاب خام ۳/۶ میلی‌گرم در لیتر بود که بعد از اعمال تیمارهای مورد نظر میانگین میزان آن در پایان روزهای ۲، ۴ و ۶ روز به‌ترتیب به ۷/۵۵، ۷/۶۳ و ۷/۶۶ میلی‌گرم در لیتر افزایش یافت.

چنانچه در جدول‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است، pH فاضلاب، قبل و بعد از اعمال تیمار، تغییرات چندانی نداشت، هر چند که میزان آن به‌طور متوسط بین ۰/۱ تا ۰/۲ افزایش یافت. با توجه به این‌که آزمایش انجام گرفته برای تیمارهای مورد مطالعه در

Archive of SID
www.SID.ir

جدول ۶- آماره‌های توصیفی پارامترهای مورد بررسی

Table 6. The descriptive statistics of the reviewed parameters

Parameter	Range	Average	Standard error	The standard deviation	Variance	Skewness	Kurtosis
BOD (mg/L)	182.00	95.1944	8.27483	49.64895	2465.018	0.540	-0.621
COD (mg/L)	525.00	260.8333	22.97405	137.84432	19001.057	0.812	0.088
pH	2.91	7.7381	0.10263	0.61579	0.379	-1.180	1.859
TSS (mg/L)	225.00	139.8611	10.30258	61.81546	3821.152	-01.460	-0.452
DO (mg/L)	1.80	7.1128	0.09305	0.55830	0.312	0.001	-1.366
Oil (mg/L)	31.20	15.1583	1.33123	7.98736	63.798	1.325	1.209
EC (µs/cm)	16930.00	14645.3611	711.08464	4266.50785	1.8207	0.738	0.949
TDS (mg/L)	12997.00	8900.500	509.56956	3057.41735	9347800.83	0.561	0.639
Turbidity (NTU)	12.68	106769	0.54408	3.26449	10.657	0.284	-0.534

سه تکرار انجام شد، نتایج آماره‌های توصیفی مربوط به پارامترهای مورد مطالعه در جدول ۶ ارائه شده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش کارایی کانی‌های گارنت و زئولیت به‌عنوان سیستمی که توانایی انجام فرایند فتوکاتالیستی برای حذف آلاینده‌های آلی موجود در فاضلاب صنعتی را دارد، مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج آزمایش‌های مربوط به تیمارها بیانگر عملکرد خوب و کارایی مناسب سیستم بود. با این حال باید توجه داشت که نتایج حاصل، بر اساس فعالیت آزمایشگاهی بوده و طراحی و به کارگیری این نوع سیستم در صنعت، تابع عوامل دیگری نیز خواهد بود. لیکن از آنجایی که فاضلاب استفاده شده در پژوهش واقعی بود، نتایج تحقیق با ضریب اطمینان خوبی قابل قبول است.

۵- قدردانی

از مدیر محترم واحد محیط‌زیست شرکت فولاد خوزستان و تمامی کارشناسان و همکاران محترم این واحد صمیمانه قدردانی می‌شود.

References

Alizadeh, A. 1998. *The water quality in the irrigation 5th Ed.*, *Astan quds Razavi publication*, Mashhad (In Persian)

Augugliaro, V., Loddo, V., Lopez- Munoz, M.J., Marquez- Alvarez, C., Palmisano, G. & Palmisano, L. 2009. Home- prepared anatase, rutile, and brookite TiO_2 for selective photocatalytic oxidation of 4-methoxybenzyl alcohol in water: Reactivity and ATR- FTIR study. *Photochem and photobiol Science*, 8(5), 663-669.

Bhadeshia, H. 1999. Neural network in materials science. *ISIJ International*, 39(10), 966-979.

Dehghanifard, E. & Joneydi, A. 2009. Studying the efficiency of zinc oxide nanoparticles' nano photo catalytic process and ultraviolet radiation in removal of aniline pollutant from synthetic wastewater. *The 3rd Specialized Conference on Environmental Engineering*, Tehran, Iran. (In Persian)

Faiez, S., Saleh, A., Al-Mowali, H. & Moayad N. Khalaf. 2015. The photo degradation of 2,3-dimethyl phenol in drinking water using nano TiO_2, ZnS and SnO_2 Particles. *Journal of Environment and Earth Science*, 5(10), 84-90.

Ghaed, S., Marandi, R. & Akhavan Sepehi, A. 2010. Reduction of pollution and salinity indices of wastewater by *aspergillus flavus* through batch method. *13th National Conference on Health Environment*, Farabi Hall, Kerman, Iran. (In Persian)

Archive of SID
www.SID.ir

Gharibeh, S. & Vafaei, L. 2011. Investigation of TiO_2 /SiO_2 and V_2O_5 / TiO_2 /SiO_2 photocatalytic activity for degradation of monochlorobenzene and dichlorobenzene. *Journal of Applied Researches in Chemistry*, 6(1), 55-64. (In Persian)

Guesh, K., Mayoral, A., Marquez-Alvarez, C., Chebude, Y. & Diaz, I. 2016. Enhanced photocatalytic activity of TiO_2 supported on zeolites tested in real wastewaters from the textile industry of Ethiopia. *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, 88-97.

Haj Ali, S., Oghli R. & Moazen, M. 2008. Chemistry composition and structural formula of titanium garnet in Nefelin sienite caleybare rocks in Northern East Azarbaijan. *16th Symposium of Crystallography and Mineralogy of Iran*, Guilan University, Rasht, Iran. (In Persian)

Harris, M. & Megaraj, M. 2001. The effect of mud drilling on hydraulic conuctivity Kendal, T. (1997). Garnet-nice work if you can get it. *Industrial Minerals*, 354, 31- 41.

Hossein Mirzaee, Z., Sepahi, A.A., Moazzen, M., Hossein Mirzaee, Z. & Dadkhah, R. 2011. The study of the factors controlling the morphology of garnet crystals in metamorphic and igneous rocks of Hamedan region. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 18(4), 519-530. (In Persian)

Kamali, M. & Haji Ali, S. 2011. The application of natural zeolites in the purification of water and wastewater. *The 1st Conference of Refinement Technologies in the Environment*, Tehran, Iran. (In Persian)

Kasraei, P. 2009. Zeolite. *Journal of Agricultural Research-Education and Sustainable Development*, 7(3), 10-16.

Liu, Z., Jiang, F. & Liu, R. 2012. Study on preparation of ZnO-TiO_2 composite photocatalyst and its properties. *Applied Mechanics and Materials*, 176, 1008-1011.

Masoudi, F., Mehrabi, B. & Farazdel, F. 2005. Type of garnet zoning in skarns of Ghohroud intrusion, south of Kashan. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 13(1), 43-61. (In Persian)

Narendra, T., Oza, S. & Ingali, T. 2014. TiO_2 as an oxidant for removal of chemical oxygen demand from sewage. *Universal Journal of Environmental Research and Technology*, 4(3), 165-171.

Peyravi, S., Zahiri, R., Moradi Harsini, K. & Shayesteh Azimian, H. 2015. Investigation of geological and mineralogical properties of aftar mine zeolit. *Scintific Quarterly Journal, Geosciences*, 24 (94), 27-36. (In Persian)

Ochiai, T. & Fujishima, A. 2012. Photoelectrochemical properties of TiO_2 photocatalyst and its applications for environmental purification. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(4), 247-310.

Rahmani, A. & Enayati Movafagh, A. 2006. Investigation of photocatalytic degradation of phenol through UV/TiO_2 process. *Journal of Water and Westwater*, 17 (2), 32-37. (In Persian)

Rezaei Kalanteri, R., Dadban Shahamat, Y., Faradkia, M. & Esrafily, A. 2014. Investigation of photocatalytic degradation of diazinon in syntetic wastewater using nano –TiO_2/UV. *Journal of Guilan University of Medical Sciences*, 22, 32-41. (In Persian)

Shavisi, Y., Sharifnia, S., Zendehzaban, M., Lobabi Mirghavami, M. & Kakehazar, S. 2013. Application of solar light for degradation of ammonia in petrochemical wastewater by a floating TiO_2/LECA photocatalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 3(4), 123-131.

Tahmasebi, Z. 2013. The role of garnet in the interpretation of stone making comes with granitoid of Boroujerd. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 21(1), 57-70. (In Persian)

Zhang, M., An, T., Liu, X., Hu, X., Sheng, G. & Fu, J. 2010. Preparation of a highactivity ZnO/TiO_2 photocatalyst via homogeneous hydrolysis method with low temperature. *Crystallization Materials Letters*, 64, 1883-1886.

Archive of SID
www.SID.ir