Archive of SID

بررسی روش های فیزیکی- شیمیایی در حذف COD و NH_3-N موجود در شیرابه های تولید شده از فرایندهای صنعتی

فریا قناعت[۱]، حسین قریشی[۲]، محمدعلی حسین پور[۳]، امین غالبی[۴]

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی-مهندسی محیط زیست دانشکده فنی تهران جنوب

(feria_ghanaat@yahoo.com)

چکیده

گسترش تدریجی فعالیت فرایند های صنعتی و کارخانه های شیمیایی در طول سالهای اخیر منجر به تولید مواد زائد خطرناک گوناگونی شده است. از اینرو پیش بینی بیست سال آینده نشان دهنده روند رو به رشدی از تولید مواد زائد و به دنبال آن ایجاد شیرابه های حاصل از دفن آنها خواهد بود. شیرابه های تولیدی از پسماند در محل لندفیل نه تنها باعث آلودگی خاک شده بلکه از محیط متخلخل آن عبور میکند و در نهایت باعث آلودگی آب های زیرزمینی می گردد. یکی از راههای کنترل آلایندگی حاصل از شیرابه های تولیدی این مواد زائد خطرناک استفاده از روش های فیزیکی شیمیایی میباشد. از اینرو در این مقاله به بررسی استفاده از روش های فیزیکی شیمیایی (اکسیداسیون پیشرفته و جذب سطحی) به صورت انفرادی و ترکیبی پرداخته و راندمان هر کدام در شرایط مختلفی از pH، مقدار جاذب و اکسیدان مورد نیاز و میزان ترکیبات شیرابه تثبیت شده از لحاظ غلظت COD و $NH_3 - N$ مقایسه شده است . نتایج بدست امده نشان میدهد استفاده از هر یک از روش ها به صورت فردی علاوه بر مشکلات مربوط به هزینه های بالای فرایند، بازده مناسبی نیز در تصفیه شیرابه ندارد ولی بکارگیری روش ترکیبی جذب سطحی/ اکسیداسیون پیشرفته باعث به حداکثر رساندن حذف COD و $NH_3 - N$ موجود در شیرابه تثبیت شده و از این رو رویکردی مناسب جهت بهینه کردن هزینه ها و افزایش کارایی تصفیه است.

واژه های کلیدی

مدیریت پسماند زائد خطرناک، شیرابه لندفیل، جذب سطحی، اکسیداسیون پیشرفته، تصفیه پساب صنعتی

۱- دانشجو کارشناسی ارشد مهندسی شیمی- مهندسی محیط زیست دانشکده فنی تهران جنوب (feria_ghanaat@yahoo.com)

۲- رئیس محیط زیست، شرکت پالایش نفت تهران (ghoreishi.hossein2@gmail.com)

۳ - کارشناس ارشد مهندسی عمران- محیط زیست، شرکت پالایش نفت تهران(Hosseinpour83@gmail.com)

۴ - کارشناسی ارشد مهندسی شیمی- پتروشیمی اروند (Amin_sar2003@yahoo.com)

www.SID.ir

Archive of SID

۱- مقدمه

در طی دهه های اخیر رشد نمایی جمعیت و بدنبال ان تغییر عادات تولید و مصرف و رشد مداوم صنعت و تکنولوژی، تولید سریع پسماندهای زائد صنعتی را به دنبال دارد. امروزه فرایندهای صنعتی به صورتی بلا تغییر موجب تبدیل مواد خام و منابع به محصولات نهایی یا نیمه نهایی می شود. از آنجایی که مراحل تبدیل هیچ گاه نمی تواند به طور کامل صورت گیرد در نتیجه سبب تولید ضایعات مختلف می شود. درصورتی که این زائدات به صورت صحیح مدیریت نشوند به مواد آلاینده تبدیل خواهند شد. بنابراین چنانچه همزمان با صنعتی شدن یک جامعه به مسائل دیگری چون محیط زیست توجه نشود نه تنها توسعه اقتصادی حاصل نخواهد شد بلکه سبب بروز مشکلات زیادی شده و گاهی منافع حاصله از یک صنعت در یک کشور در دراز مدت به طور کلی در مسیر جبران خسارات وارده از آن صرف خواهد شد[۱]. برنامه سازمان محیط زیست ملل جهان (UNEP) بر طبق ارزیابیهایی خود، مقدار ضایعات خطرناکی که هر ساله در سراسر جهان تولید می شود را حدود ۹۰۰ میلیون تن تخمین زده است.که البته اغلب ان توسط کشورهای صنعتی جهان تولید می گردد. جدول شماره ۱ خلاصه ای از منابع آلاینده های خطرناک در کشورهای مختلف و اثراتی را که بر محیط زیست دارند را ارائه میدهد[۲].

جدول شماره۱: منابع تولید الاینده های خطرناک در کشور های گوناگون و تاثیر ان بر محیط زیست[۲]

مشکلات محیط زیست	منابع آلاینده های خطرناک	کشور
آلودگی هوا	فرایندهای صنعتی و معدنی	برزیل
آلودگی آب- آلودگی هوا	نیروگاه‌ها- صنایع شیمیایی	کلمبیا
آلودگی آب- آلودگی هوا- آلودگی خاک	ضایعات صنعتی	کاستاریکا
آلودگی هوا در شهرهای بزرگ	مواد حاصل از صنایع شیمیایی و صنعتی	مصر
آلوده سازی آب های آشامیدنی و آلودگی هوا	مواد شیمیایی حاصل از صنایع شیمیایی وکودهای شیمیایی	هندوستان
آلودگی هوا- آلودگی آب	نیروگاه های برق- صنایع شیمیایی	لهستان
آلودگی آب و آلودگی هوا در شهرهای بزرگ	صنایع شیمیایی	تایوان
فاضلاب- آلودگی آب	صنایع شیمی نفت- اکتشافات نفت و پلایشگاه	ترینیداد و توباگو

از این رو یک روش قابل قبول در جهت مدیریت پسماندهای زائد خطرناک صنعتی تولید شده چه از نظر اقتصادی و چه از نظر محیط زیست، ایجاد یک لندفیل بهداشتی می باشد. یکی از مشکلات ابتدایی در مدیریت لندفیل، بکارگیری روش های موثر، جهت تصفیه شیرابه ایجاد شده در محل دفن پسماندها است. چرا که اگر تصفیه شیرابه به طور مناسب انجام نگیرد لندفیل ها به سرعت باعث آلودگی محیط زیست می گردند. چگونگی تصفیه شیرابه های موجود در محل لندفیل به موقعیت و خصوصیاتشان وابسته است که از جمله این موارد می توان به حضور مواد آلی موجود در آن، سن و ساختار آنها اشاره کرد. جدول شماره ۲ در بردارنده بعضی از این ویژگی هاست[۳] که با داشتن این اطلاعات می توان به کیفیت شیرابه مورد نظر پی برد و روش مناسبی جهت تصفیه انتخاب و طراحی کرد.

www.SID.ir

Archive of SID

جدول شماره ۲: خصوصیات انواع گوناگون شیرابه موجود در لندفیل[۶و۳]

نوع شیرابه	جوان	میانه	تثبیت شده
سن لندفیل (سال)	< ۱	۱-۵	> ۵
PH	< ۶/۵	۶/۵-۷/۵	> ۷/۵
BOD/ COD	۰/۵-۱	۰/۱-۰/۵	< ۰/۱
COD(g/l)	> ۱۵	۳-۱۵	< ۳
$NH_3 - N$ (mg/)	< ۴۰۰	موجود نیست	> ۴۰۰
TOC / COD	< ۰/۳	۰/۳-۰/۵	> ۰/۵
Kjehda/nitrogen(g/l)	۰/۱-۲	موجود نیست	موجود نیست
فلزات سنگین (mg/l)	> ۲	< ۲	< ۲
تجزیه پذیری زیستی	عمده	متوسط	ضعیف
ترکیبات الی	٪ ۸۰ اسید های چرب فرار	٪ ۳۰-۵ اسید های چرب فرار+ اسید هومیک و فلویک	اسید هومیک و فلویک

شیرابه مایع حاصل از پسماندهای زائد موجود در لندفیل میباشد و شامل مقـادیر زیـادی از مـواد آلـی، آمونیـاک، فلـزات سنگین، انواع گوناگون از مواد ترکیب شده و سایر مواد شیمیایی خطرناک است، که به عنوان منبع مستعد در ایجـاد آلـودگی آبهای سطحی و زیرزمینی شناخته شده است. در سالهای اخیر کشورهای گوناگون استانداردهایی را در جهـت میـزان خروجـی شیرابه لندفیل تعیین کرده اند (جدول شماره ۳)، و بدنبال ان جهت حذف آلاینده های مقاوم موجـود در شـیرابه روش هـای مختلفی از تصفیه اتخاذ گردیده است[۴].

جدول شماره ۳ : ماکزیمم استاندارد COD و $NH_3 - N$ موجود در خروجی شیرابه لندفیل در کشورهای گوناگون[۳]

پارامترها	امریکا (mg/l)	آلمان (mg/l)	فرانسه (mg/l)	هنگ کنگ (mg/l)	کره جنوبی (mg/l)
COD	موجود نیست	۲۰۰	۱۲۰	۲۰۰	۵۰
$NH_3 - N$	موجود نیست	موجود نیست	موجود نیست	۵	۵۰

از جمله این روش ها استفاده از فرایند بیولوژیکی است که به دلیل مقرون بصرفه بودن رایج ترین روش میباشـد و اغلـب در تصفیه شیرابه جوان بکار می‌رود، اما این روش با افزایش سن شیرابه، به دلیـل تغییراتـی کـه در ترکیـب و خصوصـیات آن بوجود می آید، دیگر روشی موثر برای حذف نمی باشد[۵]. از انجا که هدف این پروژه تصفیه آلاینده هـای موجـود در شـیرابه تثبیت شده حاصل از فرایندهای صنعتی است، روش‌های کاربردی جهت تصفیه این شیرابه بررسی میگردد.

یکـی از روش هـای مناسـب حـذف آلاینـده هـای مقـاوم موجـود در شـیرابه تثبیـت شـده اسـتفاده از روش تصـفیه فیزیکی- شیمیایی است. معمولاً به عنوان یک پیش تصفیه جهت تجزیه کامـل بیلـوژیکی آلاینـده اسـتفاده مـی شـود و دارای مزایایی چون سادگی، حساسیت به تغییرات دما و بکارگیری آسان فرایند است که این ویژگیها بر مشکلاتی چون هزینـه هـای بالای عملیاتی به دلیل مصرف مواد شیمیایی، هزینه‌های انرژی و هزینه های مربوط به دفع لجن ایجاد شده که بکارگیری ایـن روش ایجاد میکند، غالب است. که این روش فرایندهایی چون انعقاد و لخته سازی، ترسیب شیمیایی، عریـان سـازی آمونیـوم، فیلتراسیون غشایی، روش جذب سطحی با اسـتفاده از کـربن فعـال، و روش هـای گونـاگونی چـون تصـفیه الکتروشـیمیایی و

www.SID.ir

Archive of SID

اکسیداسیون پیشرفته را شامل میشود[۳]. در ادامه به بررسی حذف میزان COD و نیتروژن آمونیاکی NH_3-N (که بـه عنـوان یکی از سموم عمده شناسایی شده برای موجودات زنده است) موجود در شیرابه تثبیت شده لندفیل با دو روش کاربردی جذب سطحی با استفاده از کربن فعال و اکسیداسیون پیشرفته پرداخته و در نهایت نتایج حاصـل بـا نتیجـه بدسـت آمـدن از روش ترکیبی جذب سطحی و اکسیداسیون پیشرفته مقایسه میگردد.

۲- بررسی روش های تصفیه

۲-۱- جذب سطحی کربن فعال

روش جذب سطحی به عنوان یکی از روش های پرطرفدار ، جهت تصفیه آلاینده های موجود در شیرابه های تثبیت شده، در سراسر جهان مطرح است. جذب سطحی فرایند انتقال جرم است که طی آن ماده از فاز مایع به سطح جامد منتقل شده و بر روی سطح آن دچار فعل و انفعالات فیزیکی و یا شیمیایی می‌گردد. فرایند جذب سطحی به عواملی چون خصوصیات فیزیکـی، مساحت ظاهری بالا، ساختار متخلخل میکروبی، ظرفیت جذب بالا و واکنش پذیری سطحی جاذب وابسـته اسـت . در سـالهای اخیر جاذب‌هایی چون کربن فعال گرانولی (GAC) و پـودر کـربن فعـال(PAC) بـرای حـذف آلاینـده هـای آلـی و معـدنی از پساب های آلوده بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته اند. جدول شماره ۴ میزان حـذف COD و موجـود در شـیرابه تثبیـت شـده لندفیل های گوناگون را نشان میدهد.[۴].ولی به طور کلی مقایسه مقالات گوناگون نشان می دهد که بکار بردن از کربن فعـال چه به صورت پودری و چه به صورت گرانولی برای حذف مواد و آلاینده های غیر قابل تجزیه زیستی موجود در شیرابه لنـدفیل روشی موثر است ولی برای حذف NH_3-N این روش راندمان چندان بالایی ندارد و بیشتر از ٪۹۰ COD در صورتی کـه غلظـت آن در رنج mg/L ۹۴۰-۷۰۰۰ باشد از شیرابه تثبیت شده حذف می گردد[۶].

جدول شماره ۴: حذف COD و NH_3-N موجود در شیرابه لندفیل با استفاده از روش جذب سطحی[۸و۳]

نوع جاذب	مقدار جاذب (g/l)	غلظت ورودی شیرابه (mg/l)		BOD/COD	pH	درصد حذف	
		COD	$NH_۳ - N$			COD	$NH_۳ - N$
GAC	۴۲	۳۴۵۰	۱۹۰۹	۰/۳۳	۹/۷	موجود نیست	۴۰
GAC	۲۰	۵۱۰۸	۱۸۷۶	۰/۲	۷	۹۳	موجود نیست
PAC	۶	۵۶۹۰	۲۲۱۵	۰/۱	موجود نیست	۹۵	موجود نیست
GAC	۳۰	۸۰۰۰	۲۶۲۰	۰/۰۹	۸-۹	۴۳	۵۰
GAC	۴۲	۳۴۵۰	۱۹۰۹	۰/۳۳	۹/۷	موجود نیست	۴۰
GAC	۹/۱	۹۴۰	موجود نیست	موجود نیست	۷/۵	۹۱	موجود نیست

میزان سنیتیک جذب سطحی هم به نفوذ فیلمی و هم به نفوذ درون حفره ای وابسـته اسـت و در اغلـب اوقـات، ایزوتـرم تعادلی بکاررفته در تصفیه به روش جذب سطحی با استفاده از کربن فعال، ایزوترم فرندلیچ می باشد.

با استفاده از جاذب های ارزان قیمت‌تر، که از نظر میزان ظرفیت جذب سطحی نزدیـک بـه ایـن مـواد هسـتند، میتـوان مشکلات مربوط به هزینه بالای این روش را کاهش داد. از جمله این مواد می توان به باطله های کشـاورزی یـا صـنعتی اشـاره کرد که در محل های گوناگون دارای فراوانی بالایی نیز هستند. این مواد قابلیت اصـلاح شـدن دارنـد و بعـد از انجـام یکسـری عملیات جهت اصلاح شدن می توانند به عنوان یک جاذب کم هزینه مورد استفاده قرار گیرند[۷]. از مواد ارزان قیمت جایگزین کربن و پودر کربن فعال جهت تصفیه و حذف COD و NH_3-N موجود در شیرابه لندفیل زئولیت می باشد.

www.SID.ir

Archive of SID

F.Karg و همکاران در سال ۲۰۰۴ به بررسی حذف COD و NH_3-N با استفاده از دو جاذب PAC و زئولیت پرداختند. نتایج نشان می داد در غلظت اولیه COD، ۷۰۰۰ mg/L، و مقدار جاذب زئولیت و پودر کربن فعال ۵ g/L، میزان درصد حذف COD به ترتیب در PAC و زئولیت ٪۸۷ و ٪۷۷ بوده و در زمینه حذف NH_3-N با غلظت اولیه ۷۰۰۰ mg/L و میزان جاذب PAC ۱ g/L و زئولیت میزان حذف به ترتیب ٪ ۳۰ و ٪۴۰ می باشد. و این نشان دهنده این امر بود که استفاده از پودر کربن فعال جهت حذف COD دارای راندمان بالاتری نسبت به جاذب ارزان قیمت جایگزین زئولیت دارد و از طرف دیگر در جهت حذف NH_3-N جاذب زئولیت دارای راندمان بالاتری از پودر کربن فعال می باشد [۳].

۲-۲- روش اکسیداسیون پیشرفته

در میان انواع گوناگون روش های تصفیه فیزیکی- شیمیایی، فرایند اکسیداسیون پیشرفته (AOT) به عنوان یکی از قدرتمندترین روش‌ها در تجزیه مواد خطرناک موجود در شیرابه های تثبیت شده مطرح است و اغلب در طول سه دهه اخیر(۲۰۰۵-۱۹۷۶) بکار برده شده است، علت آن هم فعالیت بالای رادیکال های آزاد تولید شده در حین فرایند است که از جمله این رادیکال های آزاد می توان به رادیکال هیدروکسیل $OH^{\bullet}$ اشاره کرد که نقش اکسیدان را دارد[۸]. فرایند اکسیداسیون پیشرفته استفاده ترکیبی از اکسیدان های قوی چون (ازن، کلرین، پرمنگنات، هیدروژن پراکسید و کلسیم هیدروکلرید)، به همراه اشعه ماوراء بنفش (uv) و یا فراصوت (us)، پرتو الکترونی (EB) و یا بکارگیری از روش فتوکاتالیستی است، که باعث افزایش میزان تخریب و حذف آلاینده های موجود در پساب و شیرابه شده است[۶]. مهمترین جنبه انتخاب AOT جهت تصفیه شیرابه، خروجی تصفیه شده است که حد خروجی COD و صرفه اقتصادی NH_3-N را در پی خواهد داشت[۵]. ثابت سرعت سینتیکی واکنش های اکسیداسیون پیشرفته به غلظت رادیکال های ازاد تولید شده، غلظت مواد آلاینده و درجه حرارت محیط وابسته است. اشکال عمده این روش عدم مقبولیت اقتصادی برای اجرا در مقیاس‌های بزرگ میباشد. انواع واکنش های اکسیداسیون پیشرفته که معمولاً برای تصفیه شیرابه لندفیل ها بکار گرفته می‌شوند شامل: ازناسیون، فنتون، فتوفنتون، O_3/H_2O_2، uv/H_2O_2، $O_2/H_2O_2/uv$، uv/TiO_2، که از بین این روش های فردی اکسیداسیون پیشرفته فنتون و ازناسیون به عنوان روشهای موثر با بازدهی بالا در تصفیه پساب و تبدیل مواد خطرناک به مواد بی خطر و یا مواد با سمیت کمتر، شناخته شده اند[۸]. و به عنوان پرکاربردترین روش ها در سراسر جهان برای تصفیه شیرابه لندفیل مورد استفاده قرار می گیرند. جدول شماره ۵ حذف COD و NH_3-N موجود در شیرابه لندفیل با استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته را نشان می دهد.

www.SID.ir

Archive of SID

جدول۵: حذف **COD** و $NH_3 - N$ موجود در شیرابه لندفیل با استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته[۵و۸]

روش	نوع اکسیدان	مقدار (g/l)	غلظت ورودی شیرابه (mg/l)		BOD/COD	pH	درصد حذف	
			COD	$NH_3 - N$			COD	$NH_3 - N$
ازناسیون	O_3	۳/۶	۱۰۹۰	۴۵۵	۰/۴۴	۸/۳	۷۰	۶۷
ازناسیون	O_3	۲/۵	۱۲۰۰	۵	۰/۰۱	۷	۸۰	موجود نیست
ازناسیون	O_3	۰/۰۹	۹۲۰	۲۲۰	۰/۴	موجود نیست	۸۰	موجود نیست
فنتون	$Fe(II)SO_4 + H_2O_2$	۱+۲	۵۸۵۰	۱۳۸۰	۰/۶	۳-۴	۸۵	موجود نیست
فنتون	$Fe(II)SO_4 + H_2O_2$	۰/۸۳+۱۰/۰۰	۱۰۵۴۰	۵۲۱۰	۰/۲۲	۳	۶۰	موجود نیست
فنتون	$Fe(II)SO_4 + H_2O_2$	۱/۷۵+۱/۶۵	۱۵۰۰	۱۳۰۰	۰/۰۲	۲/۵-۴	۷۵	موجود نیست

۲-۳- واکنش ازن

به غیر از روش فنتون استفاده از روش ازناسیون اکسیداسیون پیشرفته یکی از روش ها متداول در جهت تصفیه شیرابه می باشد به ویژه در سالهای اخیر استفاده از ازن در حذف الاینده ها به عنوان یک اکسیدان قوی ، به دلیل پتانسیل بالایی که قادر به تبدیل آلاینده های آلی مقاوم موجود در شیرابه به ترکیباتی با وزن مولکولی پایین تر در زمان کوتاه دارد، بیشتر مطرح بوده است. واکنش ازناسیون به این ترتیب است که ترکیبات دارای گروههای مستعد، تحت تأثیر ازن قرار گرفته، و در حین حمله ور شدن مولکول های ازن به آن ها ترکیبات کربونیل شکل میگیرد. پارامتر کلیدی در واکنش اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از ازن انجام واکنش در محیط قلیایی است که در این شرایط راندمان بالایی از حذف حاصل میگردد. مکانیسم تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل با استفاده از این روش در معادله شماره ۱ نشان داده شده است[۵].

$$O_3 + H_2O \leftrightarrow O_2 + 2OH^{\bullet} \quad (1)$$

بکارگیری از روش ازناسیون در تصفیه شیرابه دارای مزایای زیادی میباشد، چراکه ازن علاوه بر تصفیه آلاینده های موجود در شیرابه قادر به حذف رنگ، مزه و بوی حاصل از ترکیبات آلی موجود در پساب است و به سرعت در آب حذف میگردد از اینرو استفاده از این روش فاقد اثرات نامطلوب ناشی از مواد باقی مانده در آب است. طی این فرایند تنها تبدیل مواد آلی به ترکیبات ساده با وزن مولکولی کمتر مانند اسیداستیک صورت گرفته و بر خلاف کلر هیچ آلاینده ثانویه ای در محیط زیست ایجاد نمیکند. از طرفی با وجود اینکه ازن اکسیدان قویی است، ولی با ترکیبات سمی آروماتیک غیر فعال $NH_3 - N$، به آرامی واکنش داده که در نهایت اکسیداسیون ناقصی از ترکیبات شکل میگیرد. از دیگر مشکلات استفاده از روش ازناسیون به تنهایی، مصرف بالای ازن و هزینه بر بودن این روش است. چرا که بدلیل هزینه بالایی که تولید ازن دارد بکارگیری مقادیر بالای آن از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست. از اینرو برای کاهش این هزینه ترکیب این روش با روش های دیگر امری لازم و ضروری است[۵و۹].

www.SID.ir

Archive of SID

۲-۴- واکنش فنتون Fe^{2+} / H_2O_2

استفاده از روش فنتون دارای بازدهی بالایی در حذف آلاینده های موجود در شیرابه می باشد و به عنوان یکی از بهترین گزینه های حذف و تصفیه مطرح است[۱۰]. Fe^{2+} عامل فنتون است که به عنوان یک اکسیدان عمل می کند. مکانیسم این واکنش برای تولید رادیکال هیدروکسیل $OH^{\bullet}$ به صورت معادله شماره ۲ می‌باشد[۶].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\bullet} \qquad (۲)$$

از عوامل دیگر اکسیداسیون دراین فرایند H_2O_2 است که پتانسیل کاهشی آن به مقدار ۱/۸۰ V میباشد. با این وجود H_2O_2 به تنهایی برای حذف ترکیبات مقاوم موجود در شیرابه و تصفیه ان کافی نیست از اینرو برای غلبه بر این مشکل و بالا بردن میزان اکسیداسیون آلاینده‌های مقاوم توسط H_2O_2 و کاهش COD موجود در شیرابه تثبیت شده نیاز به کاتالیستی مانند نمک های آهن دو ظرفیتی Fe (II) میباشد. در این هنگام آلاینده های مقاوم موجود در شیرابه تحت تأثیر سه فرایند قرار میگیرند، که شامل تخریب ابتدایی، تغییر در ساختار اولیه که این حالت می تواند باعث بهبود فرایند زیست تخریب پذیری شود و کاهش میزان سمیت الاینده ها را بدنبال دارد و در نهایت تخریب نهایی و تبدیل شدن به ترکیبات CO_2 و H_2O می باشد. مانند دیگر روش های اکسیداسیون پیشرفته فرایند فنتون نیز تحت تأثیر عوامل گوناگونی چون غلظت Fe(II) و H_2O_2، نسبت آلاینده به عوامل فنتون، pH و دما می باشد. فرضاً طی تحقیقاتی که توسط zhang و همکاران در سال ۲۰۰۶ انجام شد با افزایش دما از $^{\circ}$۱۳ به $^{\circ}$۳۷ میزان بازده حذف COD از ٪۹۰ به ٪۹۴ افزایش یافت که این در حالی است که غلظت اولیه COD، ۱۰۰۰ mg/L می باشد. و در مطالعه ای دیگر در همین مقدار COD اولیه میزان حذف از ٪۴۲ به ٪۵۶ با افزایش دما از $^{\circ}$۱۳ به $^{\circ}$۳۷ رسیده است[۵]. این نتایج نشان می دهد که افزایش دما نسبت حذف آلاینده های موجود در شیرابه تثبیت شده را بهبود می بخشد. همچنین افزایش عوامل Fe(II) و H_2O_2 نیز باعث بهبود روند فنتون و تخریب آلاینده ها می گردد. از طرف دیگر نتایج تحقیقات قبلی نشان دهنده کلیدی بودن پارامتر pH در این روش است و راندمان بالای حذف در محیط اسیدی صورت میگیرد. pH بهینه برای این فرایند در رنج ۳-۲/۵ است. و میزان بهینه نسبت اکسیدان به کاتالیست (w/w) ۲/۱ می باشد[۹و۵].

با وجود اینکه روش فنتون قادر به تبدیل مواد سمی به موادی با سمیت کمتر است، خاصیت زیست تجزیه پذیری مواد موجود در شیرابه را افزایش می دهد و به سبب همگن بودن ماهیت کاتالیستی آن روش ساده ای محسوب شده و منجر به کاهش مصرف انرژی می گردد. ولی دارای معایبی چون هزینه‌های بالای عملیاتی، مشکلات و هزینه مربوط به حذف لجن تولیدی و تأمین مداوم مواد شیمیایی برای جلوگیری از توقف فرایند می باشد . و از طرف دیگر روش فنتون نیز به تنهایی قادر به حذف کامل آلاینده های مقاوم موجود در شیرابه نیست و برای از بین بردن این مشکلات استفاده از روش ترکیبی توصیه میشود.

۲-۵- استفاده از روش های ترکیبی

به عنوان یک اصل کلی ترکیبی از دو روش، کار آمدتر و موثرتر از استفاده از هر روش به تنهایی است چرا که بکارگیری دو مرحله تصفیه باعث غالب شدن بر محدودیت های روش های انفرادی می گردد. در اینجا نیز با در نظر گرفتن هر یک از روش ها نتیجه میشود که حذف کامل آلاینده های موجود در شیرابه تثبیت شده با استفاده از این روش ها به طور انفرادی صورت نمیگیرد از اینرو برای بالا بردن راندمان تصفیه نیاز به ترکیب این روش ها با هم داریم تا علاوه بر بالا رفتن کیفیت حذف، هزینه های مربوط به هر یک نیز کاهش یابد[۳].

www.SID.ir

Archive of SID

۲-۶- ترکیب دو روش جذب سطحی و اکسیداسیون پیشرفته ازناسیون

طی تحقیقات گوناگون انجام شده در زمینه ترکیب ازن- جذب سطحی با استفاده از کربن فعال در تصفیه شیرابه حاصل از لندفیل نتایج امیدوار کننده ای بدست آمده است. در این فرایند کربن فعال گرانولی هم به عنوان جاذب و هم به عنوان یک عامل مهم در پیشروی بهتر فرایند تجزیه نقش بسیار مهمی را دارا می باشد و باعث افزایش نرخ فعالیت تجزیه ازن برای ایجاد رادیکال های $OH^{\bullet}$ در محلول می گردد. کربن فعال به عنوان جاذب، مواد آلی را بر روی سطح خود جذب کرده و با تشکیل رادیکال های $OH^{\bullet}$ به عنوان یک عامل مفید در پیشروی اکسیداسیون پیشرفته رفتار میکند. این رادیکال‌های $OH^{\bullet}$ به صورت کاتالیست به ازن در تخریب ترکیبات مقاومی که در کنار روند اکسیداسیون شکل گرفته و دارای اندازه های کوچکتری نسبت به ترکیبات اولیه هستند کمک می کنند. در نتیجه این مواد به طور راحت تری قابل تجزیه می گردند و کربن فعال گرانولی قادر به جذب مواد آلی که در طی روند اکسیداسیون به روش ازن تغییر نکرده‌اند و درمحلول باقیمانده اند، میباشد.

علاوه بر سطح کربن فعال، از عوامل موثر دیگر در این فرایند ، pH محلول است، که نقش بسیار مهمی را در تجزیه ازن دارد. در شرایطی که pH در رنج ۹-۸ باشد با افزایش میزان یون OH^{-} در آغاز واکنش های زنجیره ای، میزان سرعت تجزیه ازن به صورت قابل ملاحظه ای افزایش می یابد، و ازن به پیوندهای قطبی تشکیل شده بر روی سطح جاذب حمله کرده و باعث شکستن آنها می‌گردد، که به دنبال آن رادیکال های $OH^{\bullet}$ که نقش اکسیدان را دارند تشکیل شده و برای انجام واکنش در محلول آزاد میشوند. در شرایط پایه یون‌های OH^{-} باعث تسهیل در شکل‌گیری $OH^{\bullet}$ از روش غیر مستقیم میگردد. یونهای OH^{-} با ازن واکنش داده و یونهای هیدروپراکسید (HO_2^{-}) را ایجاد می کنند. که با ملکول های H_2O_2 مزدوج هستند. در pH کمتر از ۱۱/۶، HO_2^{-} به H_2O_2 تبدیل خواهد شد. از اینرو افزایش غلظت OH^{-} منجر به تشکیل H_2O_2 که منبع اصلی تولید رادیکال هیدروکسیل است میشود که این خود باعث بالا بردن راندمان حذف آلاینده میگردد. واکنش های کلی این فرایند به صورت معادلات ۳ و ۴ و ۵ بیان می گردند [۶و۴] .

$$O_3 + OH^{-} \rightarrow HO_2^{-} + O_2 \quad (۳)$$

$$HO_2^{-} + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH^{-} \quad (۴)$$

$$O_3 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (۵)$$

مکانیسم این این فرایند ترکیبی برای تولید رادیکال $OH^{\bullet}$ نیز به صورت معادله ۶ بیان می گردد.

$$O_3 + H_2O + 2e^{-} \leftrightarrow O_2 + 2OH^{-} \quad (۶)$$

که در این فرایند بعد از مرحله ازناسیون جذب سطحی بر روی موادی که تبدیل به مواد کوچکتر شده بودند صورت گرفت و در واقع می توان گفت که فرایند اکسیداسیون با ازن باعث می شود که مواد برای جذب سطحی نسبت به مواد بزرگ موجود در شیرابه مناسب تر گردند. علاوه بر این روش جذب سطحی برای حذف سایر ترکیبات آلی باقیمانده و انواع فلزات موجود در شیرابه توانا میگردد. از مزایای استفاده از این روش، علاوه بر راندمان بالا این است که کربن فعال گرانولی استفاده شده بعد از اشباع شدن با استفاده از ازن دوباره قابلیت احیاء و برگشت به واکنش را دارد که این عامل باعث مقرون به صرفه شدن روش ترکیبی میگردد. به طور کلی می توان گفت که استفاده از روش ترکیبی جذب سطحی- ازناسیون یک فرایند یکپارچه مناسب برای تصفیه شیرابه لندفیل می باشد[۵].

۲-۷- ترکیب روش جذب سطحی توسط کربن فعال و اکسیداسیون پیشرفته فنتون

از دیگر روش های ترکیبی استفاده از فرایند جذب سطحی بعد از روش فنتون است. در بررسی این روش مشاهده شده که استفاده از روش پیش تصفیه فنتون به طور قابل توجهی باعث بهبود و بالا بردن ظرفیت جذب کربن فعال در جهت حذف آلاینده می گردد . که این امر بدلیل تبدیل ترکیبات آلی تولید شده در حین واکنش اکسیداسیون به ملکولهای کوچکتر

www.SID.ir

Archive of SID

می باشد، از این رو قابلیت انتقال آنها را در منافذ میکرویی کربن فعال بهبود بخشیده است. فاکتور pH در اینجا نیز دارای اهمیت است، چرا که در pH اسیدی۴-۳، عامل فنتون بطور موثرتری مواد آلی را طی روند اکسیداسیون به مواد کوچکتر نسبت به حالت اولیه تبدیل کرده و بعد از فعالیت اکسیداسیون فنتون، کربن فعال، باقی مانده محصولات موجود در محلول را بر روی سطح خود جذب می کند[۱۱و۳]. جدول شماره ۶ حذف COD و NH_3-N موجود در شیرابه لندفیل با استفاده از روش ترکیبی جذب سطحی و اکسیداسیون پیشرفته را نشان می دهد.

جدول۶: حذف COD و NH_3-N موجود در شیرابه لندفیل با استفاده از روش ترکیبی جذب سطحی و اکسیداسیون پیشرفته[۸و۶و۵]

نوع روش ترکیبی	مقدار (g/l)	غلظت اولیه شیرابه (mg/l) COD	NH_3-N	pH	درصد حذف COD	NH_3-N
جذب سطحی + ازن	$O_3=1/5\times10^{-3}$ GAC=۵	۷۰۰	۴۹۷۰	۸-۹	۹۰	موجود نیست
جذب سطحی + ازن	$O_3=3\times10^{-3}$ در دسترس نیست=GAC	۸۰۰۰	۲۶۲۰	۸	۸۶	۹۲
جذب سطحی + ازن	دردسترس نیست=ازن GAC=۳۰	۸۰۰۰	۲۶۲۰	۸-۹	۷۵	۷۴
اکسیداسیون فنتون+ جذب سطحی	$Fe(II)SO_4=0/8$ $H_2O_2=0/5$ PAC=۰/۵	۲۰۲۰	۳۴۰۰	۴	دردسترس نیست۹۲	

۳- نتیجه گیری

در دو دهه اخیر توجه زیادی بر روی تصفیه شیرابه تثبیت شده با استفاده از انواع روشهای فیزیکی- شیمیایی چه به صورت فردی و چه به صورت ترکیبی شده است. چرا که هر چند استفاده از یک روش فیزیکی- شیمیایی برای حذف آلاینده های موجود در شیرابه مناسب است ولی گاهی استفاده از ترکیب دو یا چند روش فیزیکی - شیمیایی برای رسیدن به تصفیه بهینه شیرابه لازم می‌گردد. عوامل گوناگونی چون خصوصیات و مشخصات شیرابه و غلظت مقدار مواد آلی موجود در آن، عوامل اقتصادی (سرمایه گذاری و هزینه های عملیاتی)، و بازده فرایند تصفیه از فاکتورهای اصلی انتخاب روش مناسب درحذف آلاینده های زائد موجود در شیرابه لندفیل ها هستند. با بررسی تحقیقات انجام گرفته بر روی حذف COD و NH_3-N موجود در شیرابه تثبیت شده دیده شد که استفاده از روش فیزیکی- شیمیایی جهت تصفیه شیرابه روش نسبتاً گرانی می باشد و از آنجا که هیچ روشی به طور انفرادی نمی تواند راندمان بالایی را جهت حذف تضمین نماید، و از طرفی دیگر ترکیب روش های فیزیکی- شیمیایی و یا ترکیب روش فیزیکی- شیمیایی و بیولوژیکی باعث کاهش هزینه های کلی تصفیه و به حداکثر رساندن راندمان حذف مواد خطرناک و بهبود کیفیت پساب میگردد و در این روش ها فاکتورهای گوناگونی همچون pH دخالت دارند, در نتیجه روش تصفیه فیزیکی- شیمیایی یکی از مناسب ترین روش های پیش تصفیه است که استفاده از ان در جهت تصفیه شیرابه تثبیت شده توصیه میگردد.

www.SID.ir

Archive of SID

۴- منابع

[۱] فرهادی، مریم."بررسی و شناسایی تعاریف،طبقه بندی ها و استانداردها و قوانین موجود در زمینه مواد زائد خطرناک"، ۱۳۹۰

[2] K.Orloff,H.Falk"An international perspective on hazardous waste practices"2003,International Journal Hygiene Environmantal Health

[3] Tonni Agustiono Kurniawan, Wai-hung Lo, Gilbert YS Chan" Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate"(2006), Journal of Hazardous Materials

[4] Magda Cotmana, , Andreja Zgajnar Gotvajnb" Comparison of different physico-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate"(2010), Journal of Hazardous Materials

[5] Tonni Agustiono Kurniawan, Wai-hung Lo, G.Y.S. Chan" Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate"(2006), Chemical Engineering Journal

[6] K.Y. Foo, B.H. Hameed" An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption Process" 2009, Journal of Hazardous Materials

[7] قناعت،فریا. غالبی،امین" بررسی استفاده از جذب سطحی برای حذف فنل با استفاده از کربن فعال و جاذب‌های جایگزین دیگر" اولین همایش تصفیه پساب های صنعتی .اذر۹۱

[8] Tonni Agustiono Kurniawan,Wai-hung Lo" Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated H2O2 oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment "(2009), water research

[9] Salem S. Abu Amr, Hamidi Abdul Aziz" New treatment of stabilized leachate by ozone/Fenton in the advanced oxidation process"(2012), Waste Management

[10] A.Zgajnar Gotvajna, T. Tisler b, J. Zagorc-Kon cana" Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate"(2009), Journal of Hazardous Materials

[11] Magda Cotmana, Andreja Zgajnar Gotvajnb" Comparison of different physico-chemical methods for the removalof toxicants from landfill leachate"(2010), Journal of Hazardous Materials

www.SID.ir