

Original article

Efficiency of Combined Processes of Coagulation and Modified Activated Bentonite with Sodium Hydroxide as a Biosorbent in the Final Treatment of Leachate: Kinetics and Thermodynamics

Edris Bazarafshan¹

Shahin Ahmadi^{2*}

- 1- Professor, Department of Environmental Health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran
2- Instructor, Department of Environmental Health, Zabol University of Medical Sciences, Zabol, Iran

***Corresponding author:** Shahin Ahmadi, Department of Environmental Health, Zabol University of Medical Sciences, Zabol, Iran

Email: sh.ahmadi398@gmail.com

Received: 07 October 2017

Accepted: 16 December 2017

ABSTRACT

Introduction and purpose: Currently, leachate production and its management are major environmental problems associated with the operation of solid waste landfill. Herein, we sought to evaluate the efficiency of combined processes of coagulation and modified activated bentonite with sodium hydroxide as a biosorbent in the final treatment of leachate.

Methods: This experimental-laboratory study included chemical coagulation using polyaluminum chloride (PAC) and modified bentonite. We investigated the effect of critical operating parameters on landfill leachate treatment. These operating parameters included pH (2-10) and PAC concentration (5-25 mg/l) in chemical coagulation process, contact time (15-150 min), solution pH (2-10), bentonite concentration (0.3-1.5 g/l), and temperature (25, 35, and 45°C) in adsorption process.

Results: The overall efficiency rate of this process in removal of total chemical oxygen demand (COD) was 93%, with the optimum PAC concentration of 30 mg/L, pH=6 in the chemical coagulation phase, reaction time of 60 min during the adsorption process, bentonite concentration of 0.5 g/L, pH=6, and temperature of 25°C. The kinetics of COD adsorption on modified bentonite conformed to the pseudo-second-order model.

Conclusion: The application of combined processes of chemical coagulation and activated bentonite is highly efficient in removing major pollutants in leachate.

Keywords: Adsorption, Coagulation, Leachate, Treatment

► **Citation:** Bazarafshan E, Ahmadi Sh. Efficiency of Combined Processes of Coagulation and Modified Activated Bentonite with Sodium Hydroxide as a Biosorbent in the Final Treatment of Leachate: Kinetics and Thermodynamics. Journal of Health Research in Community. Autumn 2017;3(3): 58-69.

مقاله پژوهشی

بررسی کارایی فرآیند ترکیبی انعقاد و بنتونیت اصلاح شده با سدیم هیدروکسید به عنوان جاذب زیستی در تصفیه نهایی شیرابه زباله: بررسی سیتیکی و ترمودینامیک

چکیده

ادریس بذرافشان^۱
شهین احمدی^{۲*}

مقدمه و هدف: در حال حاضر تولید شیرابه و مدیریت آن به عنوان بزرگترین مشکل زیست محیطی مرتبط با بهره‌برداری از محل دفن پسماند شناخته می‌شود. در این راستا هدف از مطالعه حاضر ارزیابی کارایی فرآیندهای ترکیبی انعقاد شیمیایی و بنتونیت اصلاح شده با سدیم هیدروکسید می‌باشد.

روش کار: این مطالعه تجربی-آزمایشگاهی شامل مراحل انعقاد شیمیایی با استفاده از پلی‌آلومینیوم کلراید و بنتونیت اصلاح شده بود. بدین منظور اثر متغیرهای مهم بهره‌برداری شامل: pH (۲-۱۰)، pH پلی‌آلومینیوم کلراید (۵-۲۵ میلی‌گرم بر لیتر) در فرآیند انعقاد شیمیایی، زمان تماس (۱۵-۱۵۰ دقیقه)، درجه سانتی‌گراد در فرآیند جذب (۲-۲۰)، دوز بنتونیت (۱/۵-۳/۱ گرم بر لیتر) و دما (۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد) بررسی گردید.

یافته‌ها: مطابق با نتایج، بازده کلی فرآیند در حذف COD (Chemical Oxygen Demand) ۹۳ درصد با مقادیر بهینه پلی‌آلومینیوم کلراید = ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH = ۶ در مرحله انعقاد شیمیایی، مدت زمان تماس = ۶۰ دقیقه در طول فرآیند جذب سطحی، pH = ۰/۵ گرم بر لیتر و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بدست آمد. شایان ذکر است که سیتیک جذب COD روی بنتونیت اصلاح شده از مدل شبه درجه دوم تعیت می‌کند.

نتیجه‌گیری: نتایج بدست آمده از این مطالعه نشان داد که کاربرد فرآیند ترکیبی انعقاد شیمیایی و بنتونیت فعال شده در حذف آلاینده‌های موجود در شیرابه از کارایی بالایی برخوردار است.

۱. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
۲. مریم، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زابل، زابل، ایران

* نویسنده مسئول: شهین احمدی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زابل، زابل، ایران

Email: sh.ahmadi398@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۷/۱۵
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۹/۲۵

کلمات کلیدی: انعقاد، تصفیه، جذب، شیرابه

◀ استناد: بذرافشان، ادریس؛ احمدی، شهین. بررسی کارایی فرآیند ترکیبی انعقاد و بنتونیت اصلاح شده با سدیم هیدروکسید به عنوان جاذب زیستی در تصفیه نهایی شیرابه زباله: بررسی سیتیکی و ترمودینامیک. مجله تحقیقات سلامت در جامعه، پاییز ۱۳۹۶، ۳(۳): ۵۸-۶۹.

مقدمه

رشد صنایع و توسعه فناوری در چند دهه گذشته باعث افزایش تولید مواد زائد جامد شده است [۱]. دفن بهداشتی

پلیمری تأثیر بهتری بر بی ثباتی کلریدها دارند [۹، ۱۰]. شیرابه فاضلابی قوی با تجزیه پذیری بالا است که یک گزینه برای استفاده از بیوجذب می باشد؛ بنابراین برای حذف بار آلی باقیمانده پس از انعقاد (به عنوان پیش تصفیه) مورد استفاده قرار می گیرد [۱۰]. بیوجذب اساساً به عنوان یک تکنولوژی کاربردی برای جداسازی و بازیافت آلاینده ها و یون های فلزی و کاهش سمیت آن ها شناخته شده است. استفاده از بیوجاذب ها نسبت به دیگر روش های متداول تصفیه مزایای بسیاری دارد مانند: جلوگیری از سمیت خروجی پساب، بازیافت فلزات، هزینه های کم، در دسترس بودن و قابلیت استفاده مجدد از بیوجاذب ها [۱۱، ۱۲].

به طور کلی رس ها در گروه خانواده سیلیکات ها طبقه بندی می شوند؛ اما به دلیل اینکه ترکیب شیمیایی آن ها دارای اکسیژن بیشتری نسبت به Si و Mg است، این مواد معدنی می توانند به طور بحث برانگیزی به عنوان اکسیدها، هیدرو اکسیدها و سیلیکون آلومینیم یا منیزیم در نظر گرفته شوند. رس ها به کانی های با قطر ذرات کمتر از ۴ میلی متر اطلاق می شود. این مواد برخلاف زئولیت ها دارای ساختار لایه ای بوده و بار منفی دارند و عمدۀ کاتیون های تعویضی آن ها شامل: AL^{+3} , Fe^{+3} و Si^{+4} می باشد [۱۳]. جایگزینی های ایزومورفی خلاهای موجود در ساختار لایه رس سبب ایجاد یک بار لایه ای منفی در آن می شوند [۱۴]. به دلیل همین منفی بودن بار لایه ای از رس به عنوان جاذبی مناسب در حذف کاتیون ها و یون های فلزی سنگین استفاده می شود [۱۴]. بنتونیت فعال قادر به جداسازی طیف وسیعی از آلودگی های موجود در آب و پساب های صنعتی می باشد؛ به عنوان نمونه می توان به پایین آوردن میزان فلوراید، حذف رنگ ها و ترکیبات آلیاژ پساب های صنعتی اشاره نمود [۱۳، ۱۵، ۱۶]. به طور کلی هدف از مطالعه حاضر بررسی کارایی بنتونیت اصلاحی به عنوان بیوجاذب برای استفاده در تصفیه شیرابه زباله حاصل از محل دفن بهداشتی می باشد.

به عنوان یکی از اولین روش های رایج اقتصادی و قابل قبول دفع مواد زائد در اغلب کشورهای جهان شناخته شده است [۲]. تغییرات و واکنش های فیزیکی - شیمیایی و زیستی مختلفی روی دفن پسماند صورت می گیرد. در نتیجه فعل و انفعالات و تجزیه قسمت آلی پسماند و نیز نفوذ رطوبت ناشی از بارندگی به لایه ها، مایعی بسیار آلوود به نام شیرابه تولید می شود [۳]. عدم کنترل شیرابه و انتشار گاز در مرکز دفن مواد زاید جامد، اثرات زیست محیطی را به همراه دارد. شیرابه تولید شده در مرکز دفن زباله شهری شامل مقادیر عظیمی از آلودگی در دو نوع مواد آلی (مانند اسید های چرب و الکل ها) و غیر آلی (مانند فلزات و نیتروژن آمونیومی) می باشد [۴، ۳]. نفوذ شیرابه به داخل خاک و رسیدن آن به سفره های آب زیرزمینی به دلیل وجود آلودگی نظیر هیدروکربورها، فلزات سنگین و نظایر آن ها باعث آلودگی خاک و آب های زیرزمینی می شود [۵، ۶].

تاکنون مطالعات متعددی در جهت تصفیه شیرابه صورت گرفته است. این روش ها شامل: روش های فیزیکی و شیمیایی، فناوری غشایی، راکتورهای زیستی، فرآیندهای لجن فعال، رسوب دهی هیدروکسیدی و یا رسوب دهی شیمیایی با آلوم و یا کلورو فریک می باشند [۷، ۸]. از جمله روش های مورد استفاده برای تصفیه مقدماتی شیرابه، استفاده از منعقد کننده های رایج است که قابل دسترسی بوده و ارزان می باشند [۸].

پلی آلومینیوم کلراید با فرمول شیمیایی $\text{Al}_2\text{OHnCl}_{6-n}$ منعقد کننده پیش پلیمریزه شده ای می باشد که در سال های گذشته به طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته است. ویژگی پلی آلومینیوم کلراید این است که در کنار کلراید، بخشی از آن شامل یون های هیدروکسید می باشد. این یون های هیدروکسید باعث ایجاد مجموعه های کوچک و پلیمر از آلومینیوم در پلی آلومینیوم کلراید می شوند. بخش اصلی پلی آلومینیوم کلراید را مجموعه AL_{13}^{7+} تشکیل می دهد. به دلیل موقعیت مناسب تر باز الکتریکی نسبت به شعاع، این گونه ساختارهای

روش کار

به دست آید. سپس بنتونیت خام به مدت ۲۴ ساعت با اسید کلریدریک ۱٪ مولار در تماس قرار داده شد. به منظور تعیین اثر pH نمونه‌ها در فرآیند جذب با استفاده از اسید سولفوریک و سدیم هیدرکسید یک دهم نرمال تنظیم گردید و نمونه‌ها توسط pH متر مدل UB-10 BASIC Ultera ساخت کشور آمریکا تنظیم شدند [۱۰، ۱۴]. متغیرهای مؤثر بر جذب شامل: دوز جاذب، زمان تماس و pH می‌باشند که اثر این متغیرها بر کارایی حذف COD در مرحله تصفیه نهایی بررسی گردید. در این مطالعه کارایی حذف COD در زمان‌های ماند ۱۵۰-۱۵۵ دقیقه و دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سیلسیوس مورد بررسی قرار گرفت. در هر بار آزمایش، دوز مشخصی از جاذب بنتونیت اصلاح شده به حجم مشخصی از محلول شیرابه مورد مطالعه با غلظتی معین که واحد پیش تصفیه را گذرانده بود، اضافه شد. سوسپانسیون به دست آمده به وسیله دستگاه شیکر در دور اختلاط ۱۵۰ دور در دقیقه مخلوط گردید و پس از گذشت زمان تماس تعیین شده آن مرحله، نمونه از صافی Whatman عبور داده شد و در انتهای استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتری HACH DR/5000 (ساخت کشور انگلستان) در طول موج ۶۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد [۱۷، ۱۳]. در نهایت کارایی حذف COD از طریق رابطه ۱ محاسبه گردید [۱۹، ۱۸].

$$\text{درصد حذف} \times \frac{(C_i - C_f)}{C_i} = 100 \quad (1)$$

که در آن C_i غلظت اولیه COD بر حسب میلی گرم بر لیتر و C_f غلظت نهایی COD بر حسب میلی گرم بر لیتر است.

سینتیک‌ها

سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در مدل سینتیک مرتبه اول فرض بر این است که سرعت تغییرات برداشت

مطالعه حاضر به صورت تجربی در سیستم ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. تمام مواد مورد استفاده مانند پلی آلمینیوم کلراید، اسید کلریدریک و سود از شرکت Merck فراهم گردید. نمونه‌های شیرابه نیز از محل دفن شهر زاهدان تهیه شد. این نمونه‌ها در ظرف پلاستیکی به حجم ۲۰ لیتر جمع آوری شد و در دمای ۴ درجه سانتی گراد به آزمایشگاه منتقل گردید. سپس میزان pH (Biochemical Oxygen Demand) BOD، Electrical Conductivity (EC) و (Chemical Oxygen Demand) COD آنالیز شد. شایان ذکر است که در این مطالعه پس از انجام فرآیند انعقاد شیمیایی از بنتونیت اصلاح شده با سدیم هیدرکسید به عنوان جاذب در تصفیه شیرابه استفاده شد.

فرآیند انعقاد

نمونه‌ها در ظرف‌های مخصوص آزمایش جار جای گرفتند و میزان مشخصی از منعقد کننده پلی آلمینیوم کلراید در نظر گرفته شد. آزمایش با استفاده از دستگاه جارتست با دور تند ۱۰۰ دور در دقیقه، دور کند ۴۰ دور در دقیقه و زمان تهشیبی ۱ ساعت ادامه یافت و پس از اضافه نمودن میزان مشخصی از منعقد کننده و کنترل pH، میزان COD محاسبه گردید [۱۰].

فرآیند جذب سطحی

نمونه خاک رس که از شهر زاهدان تهیه شده بود، چندین بار با آب مقطر شسته شد و پس از خشک شدن در دمای ۵۵ درجه سانتی گراد به مدت ۶۰ دقیقه در داخل کوره قرار گرفت و خاکستر تولیدی پس از خردشدن توسط هاون چینی با کمک الک‌های مش استاندارد American (ASTM) (Society for Testing and Materials) ۲۰ و ۱۰۰ الک گردید تا قطر دانه‌های خاکستر بین ۰/۱۵ تا ۰/۸۵ میلی لیتر

به منظور مطالعه ترمودینامیکی فرآیند جذب لازم است سه پارامتر اساسی ترمودینامیکی تعیین مقدار گردند که این سه پارامتر اساسی شامل: آنتالپی استاندارد (ΔH^0)، انرژی آزاد استاندارد (ΔG^0) و آتروپوی استاندارد (ΔS^0) می‌باشند. مقادیر ΔS^0 و ΔH^0 با استفاده از روابط زیر محاسبه شد (رابطه‌های ۵ و ۶) [۲۱]:

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (5)$$

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (6)$$

که در این روابط R ثابت جهانی گازها $8/۳۱۴$ (ژول بر مول کلوین)؛ T درجه حرارت محلول بر حسب کلوین؛ ضریب توزیع k_c (L/g) نسبت مقدار COD جذب شده روی جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم به مقدار باقیمانده COD در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر است. مقادیر آنتالپی استاندارد و انرژی آزاد گیس از رسم نمودار خطی $\ln k_c$ در مقابل $1/T$ به دست می‌آید که به ترتیب شبیه و عرض از مبدأ معادله خطی نمودار مذکور می‌باشند. مقادیر ΔG^0 نیز از طریق رابطه ۷ محاسبه می‌گردد [۱۳، ۲۱]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_c \quad (7)$$

یافته‌ها

در جدول ۱ ویژگی‌های کلی شیرابه خام به صورت میانگین (دو بار تکرار آزمایش) در محل دفن زاهدان ارائه شده است. از آنجایی که هدف از این مطالعه تصفیه نهایی شیرابه است و به دلیل اینکه آلودگی شیرابه بسیار زیاد می‌باشد، جهت نیل به این هدف فرآیند تصفیه دو مرحله‌ای در نظر گرفته شد. مرحله

جسم حل شونده با زمان به طور مستقیم با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان متناسب می‌باشد. از سوی دیگر در مدل سینتیکی مرتبه دوم چنین فرض می‌شود که فرآیند جذب به وسیله جذب شیمیایی قابل کنترل است. فرم خطی سینتیک مرتبه اول، مرتبه دوم و مدل سینتیکی Richi به صورت زیر نشان داده شده است. فرم خطی سینتیک مرتبه اول بدین شکل می‌باشد

(رابطه ۲):

$$\ln(q_{eq} - q) = \ln q_{eq} - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (2)$$

q و q_{eq} (mg g⁻¹) نیز مقدار COD جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان t و در حالت تعادل است. علاوه بر این K_1 ثابت سینتیکی مرتبه اول (min⁻¹) می‌باشد. با فرض خطی بودن تغییرات، K_1 از شبیه نمودار $\ln(q_{eq} - q)$ در مقابل t تعیین می‌شود. فرم خطی سینتیک مرتبه دوم برای جذب COD روی بتنوتیت اصلاح شده به قرار زیر است (رابطه ۳) [۱۳، ۲۰].

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (3)$$

اگر معادله شبه درجه دوم قابل کاربرد باشد، نمودار $\frac{t}{q_{eq}}$ در مقابل t از معادله فوق باید یک رابطه خطی را نشان دهد. K_2 ثابت سینتیکی مرتبه دوم (g(mg.min)⁻¹) می‌باشد. q_{eq} و K_2 از طریق Richi شبیه و نقطه تقاطع نمودار تعیین می‌شوند. مدل سینتیکی به صورت زیر بیان می‌گردد (رابطه ۴) [۱۰]:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_{eq} t k_r} + \frac{1}{q_{eq}} \quad (4)$$

که در معادله فوق ثابت سرعت به همان صورت قبل تعریف می‌شود. با رسم تغییرات $\frac{1}{q_{eq}}$ بر حسب $\frac{1}{q_{eq} t}$ مقادیر q_{eq} و K_r قابل محاسبه هستند.

جدول ۱: ویژگی‌های کلی شیرابه خام محل دفن زاهدان

واحدها	حداقل	حداکثر	میانگین	ویژگی‌ها
-	۵/۹	۶/۹	۶/۴	pH
میلی گرم بر لیتر	۴۰۰	۶۰۰	۵۰۰	BOD _s
میلی گرم بر لیتر	۴۳۳	۵۹۱	۵۱۲	(Toxic Shock Syndrome) TSS
میلی گرم بر لیتر	۱۶۵۰	۱۹۵۰	۱۸۰۰	COD
میلی گرم بر لیتر	۲۱	۲۲/۵	۲۱/۷۵	(Total Kjeldahl Nitrogen) TKN
میکروزیمنس بر سانتی متر	۱۱/۸	۱۵/۴۸	۱۳/۶۴	EC
-	۰/۲۴	۰/۳۱	۰/۲۸	BOD _s /COD

جدول ۲: ویژگی‌های شیرابه در مرحله انعقاد برای تعیین pH بهینه

درصد حذف COD باقیمانده	pH	دوز PAC (میلی گرم بر لیتر)	COD اولیه (میلی گرم بر لیتر)
۲۰/۸	۲	۱۰	۱۸۰۰
۱۳/۵۵	۴	۱۰	۱۸۰۰
۲۸/۹۴	۶	۱۰	۱۸۰۰
۲۲	۸	۱۰	۱۸۰۰
۲۶/۵۵	۱۰	۱۰	۱۸۰۰

لخته‌سازی، کارایی پلی آلومینیوم کلراید در حذف pH برابر با ۶ بوده و غلظت ۳۰ میلی گرم در لیتر بیشترین مقدار می‌باشد. پس از تعیین پارامترهای شیرابه خام، شیرابه‌ای که از مرحله انعقاد گذشته است، برای انجام آزمایش‌های مرحله بعد به منظور بررسی امکان تصفیه پذیری آن با تصفیه زیستی مورد استفاده قرار گرفت. تأثیر pH های مختلف (۲ تا ۱۰) بر کارایی حذف COD بر بنتونیت اصلاح شده در زمان تماس ۶۰ دقیقه در نمودار ۱ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش pH از ۲ تا ۱۰ کارایی حذف از ۳۲/۶۶ به ۲۱/۳۳ درصد کاهش می‌یابد.

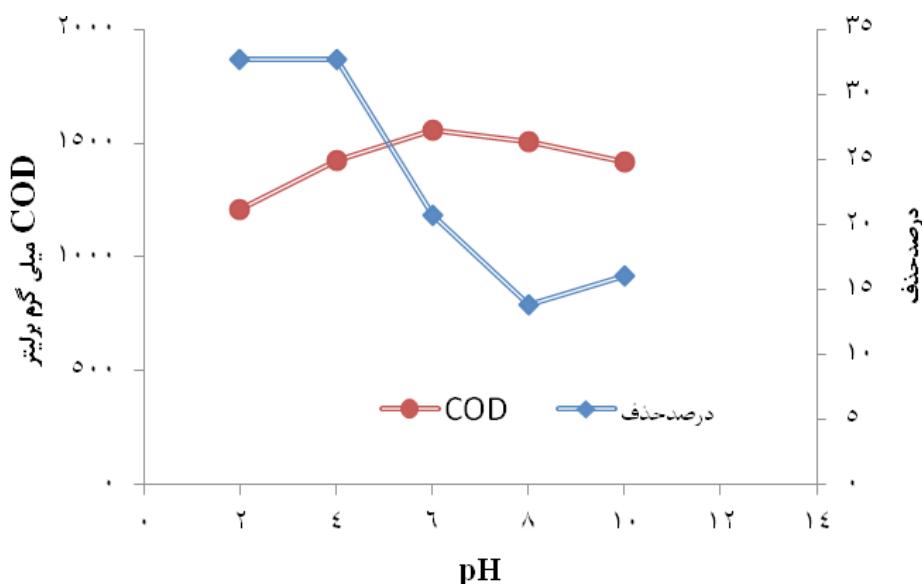
اثر دوز جاذب در آزمایشات برای مرحله تصفیه شیرابه

اول به عنوان پیش تصفیه و مرحله دوم که خروجی مرحله اول را دریافت می‌کند، به عنوان تصفیه نهایی قلمداد گردید. در جدول ۲ میزان درصد حذف COD در pH مختلف با غلظت پلی آلومینیوم ۱۰ میلی گرم بر لیتر روی شیرابه کارخانه کمپوست زاهدان نشان داده شده است. لازم به ذکر است که در مرحله اول، pH بهینه مربوط به منعقد کننده برابر با ۶ به دست آمد.

در مرحله دوم مقدار ماده منعقد کننده بهینه مربوط به منعقد کننده تعیین گردید (جدول ۳). مقدار pH بهینه در این مرحله ثابت و معادل ۶ بود. نتایج نشان داد که در مرحله انعقاد و

جدول ۳: ویژگی‌های شیرابه در مرحله انعقاد برای تعیین دوز منعقدکننده بهینه

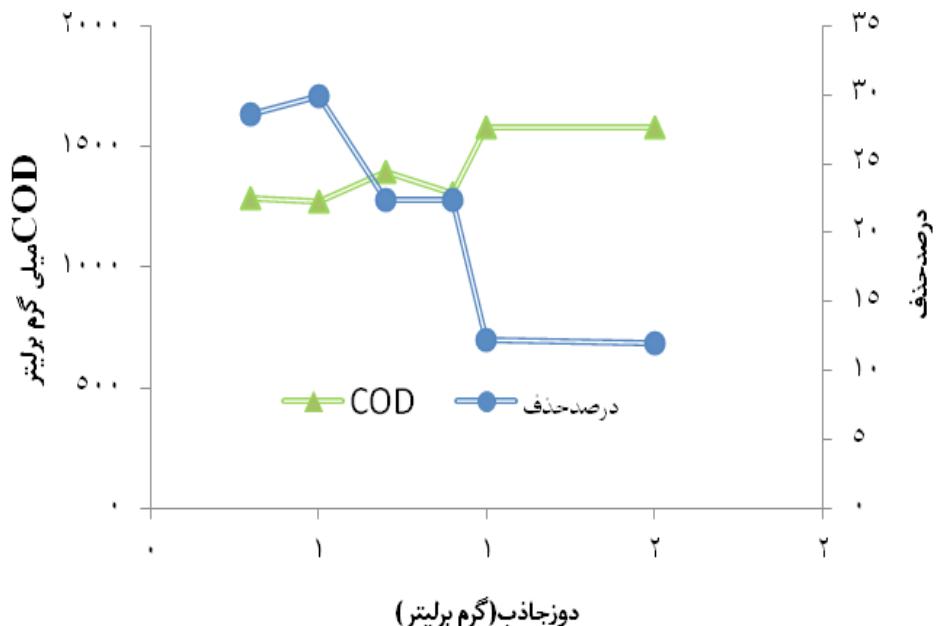
دوز پلی‌آلومینیوم کلراید (میلی‌گرم بر لیتر)	pH	COD (میلی‌گرم بر لیتر)		درصد حذف
		نمونه خام	پس از انعقاد	
۱۰	۶	۱۸۰۰	۱۰۹۰	۳۹/۴۴
۱۵	۶	۱۸۰۰	۱۰۷۵	۴۰/۲۷
۲۰	۶	۱۸۰۰	۹۲۵	۴۸/۶
۲۵	۶	۱۸۰۰	۹۰۵	۴۹/۷
۳۰	۶	۱۸۰۰	۸۲۲	۵۲/۷۷



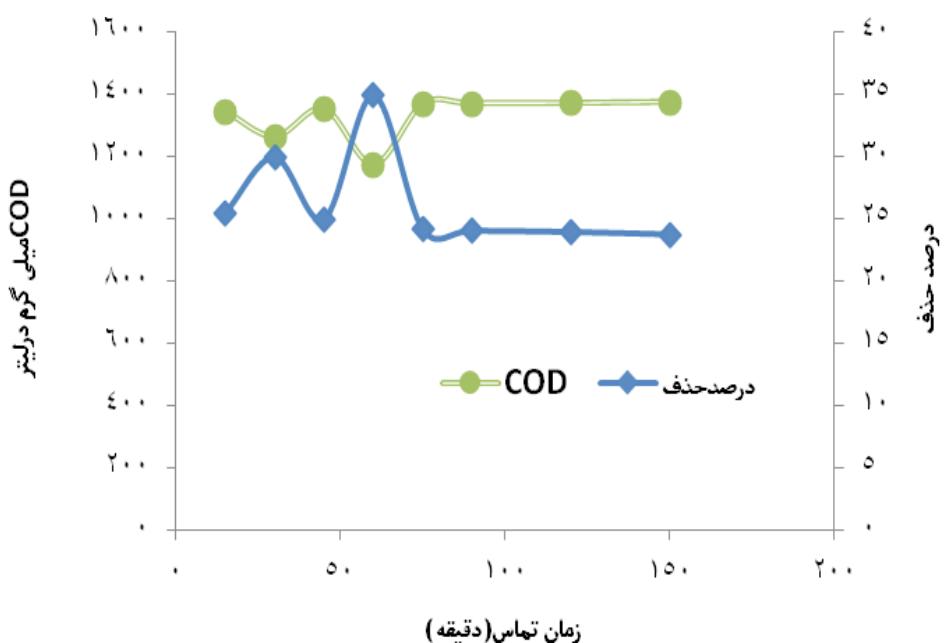
نمودار ۱: اثر pH در تصفیه شیرابه کارخانه کمپوست (زمان تماس ۶۰ دقیقه، دوز جاذب $۰/۳$ گرم در لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد)

نمودار ۳ تأثیر زمان تماس در جذب سطحی بتونیت اصلاح شده در شیرابه در pH بهینه و دوز جاذب بهینه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس از ۱۰ تا ۶۰ دقیقه، میزان حذف COD نیز بیشتر می‌شود و در زمان ۶۰ دقیقه، کارایی حذف معادل $۳۴/۹$ درصد می‌باشد.

کارخانه کمپوست در نمودار ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود کارایی حذف با افزایش مقدار جاذب افزایش یافته و سپس روند کاهشی داشته است؛ به طوری که با افزایش pH برای حذف بهینه $۰/۵$ گرم در لیتر مقدار جاذب از $۰/۳$ به $۰/۵$ گرم در لیتر می‌شود و در $۲۸/۶$ به $۲۹/۹$ درصد افزایش یافته است.



نمودار ۲: اثر دوز جاذب اصلاح شده در تصفیه شیرابه کارخانه کمپوست (زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH بهینه ۶، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد)



نمودار ۳: اثر زمان تماس در تصفیه شیرابه کارخانه کمپوست (زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH بهینه ۶، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد)

جدول ۴: نتایج حاصل از بررسی سینتیک‌های مورد مطالعه

سینتیک درجه اول			سینتیک درجه دوم			Richi		
q_e	k_1	ضریب همبستگی	q_e	K_2	ضریب همبستگی	q_e	K_r	ضریب همبستگی
۳/۶۶	۰/۰۰۷	۰/۶۲۵۴	۱۲/۸	۰/۰۰۶	۰/۹۸۱۳	۷۳/۵	۵/۵	۰/۷۵۷

جدول ۵: مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی جذب COD در شرایط بهینه

دما (کلوین)	ΔG° (کیلوژول بر مول)	ΔH° (کیلوژول بر مول)	ΔS° (کیلوژول بر مول.کلوین)
۲۹۸	۵/۴۵	۵/۱۲	-۰/۰۱۵
۳۰۸	۲/۳۳		
۳۱۸	۱/۹۳		

مقادیر ΔH° مثبت بوده و برابر با ۵/۱ کیلوژول بر مول است.

مقادیر ΔG° نیز برای هر سه دما مثبت می‌باشد.

بحث و نتیجه‌گیری

محدوده pH مطلوب مواد شیمیایی منعقد کننده محدوده‌ای است که در آن عمل انعقاد و لخته‌سازی در کوتاه‌ترین زمان انجام شود [۱۹]. با توجه به اینکه پلی‌آلومینیوم کلراید یکی از منعقد کننده‌های جدید و با کارایی بالایی است که از طریق پل‌سازی بین ذرات و فشرده نمودن لایه دوگانه الکتریکی باعث ناپایدارنمودن ذرات کلوئیدی می‌شود، این امر منجر به بهبود و پیشرفت عمل ناپایدارسازی می‌گردد [۱۸]. بر مبنای مطالعات پلی‌آلومینیوم کلراید در غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر دارای ییشترین کارایی حذف می‌باشد که علت آن تشکیل فلوکت‌های مناسب و مستحکم است؛ اما این روند در غلظت‌های بالا کاهشی می‌باشد که علت آن شکننده بودن فلوک‌های تشکیل شده است [۱۸]. مقدار pH محلول یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر فرآیند جذب

و پس میزان حذف به دلیل کامل شدن ظرفیت جاذب ثابت می‌ماند.

با توجه به ضرایب سینتیکی دریافت می‌شود که داده‌های به دست آمده از جدول ۴ بیشتر از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کنند و این مدل بهترین مدل برای تعیین سرعت واکنش می‌باشد. این جدول بیانگر آن است که ضریب رگرسیون در مدل سینتیکی شبیه درجه دوم بسیار بیشتر از مدل شبیه درجه اول و Richi بوده و برابر با ۰/۹۸۱۳ می‌باشد. همچنین مقادیر محاسباتی ظرفیت جذب (q_e) در مدل درجه دوم (۱۲/۸) میلی‌گرم در گرم نسبت به درجه اول (۳/۶۶ میلی‌گرم بر گرم) بیشتر است.

در جدول ۵ مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی واکنش جذب COD روی بنتونیت اصلاح شده ارائه شده است. براساس این جدول مقادیر مربوط به پارامترهای ΔG° و ΔH° مثبت بوده و مقادیر به دست آمده برای ΔS° منفی می‌باشد. سه پارامتر ترمودینامیکی جذب COD روی بنتونیت اصلاح شده در جدول نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود

گرمای زمینه، نتایج مطالعه Sun و همکاران در ارتباط با تصفیه شیرابه مواد زائد جامد نشان داد که با افزایش دما از ۲۰ به ۴۵ درجه سانتی گراد، بازده حذف COD ۲/۱۵ درصد کاهش یافته است [۲۴، ۲۵]. همچنین منفی بودن میزان آنتروپوی استاندارد حاکی از کاهش کارایی واکنش با افزایش دما می‌باشد [۲۱]. در این مطالعه کارایی فرآیند ترکیبی انعقاد شیمیایی و جذب سطحی در تصفیه و حذف COD شیرابه محل دفن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن بود که بهترین کارایی حذف در شرایط بهینه دوز معقد کننده ۳۰ میلی گرم بر لیتر pH برابر با ۶ در فرآیند انعقاد شیمیایی حاصل شده است؛ به طوری که کارایی حذف برای COD معادل ۵۳/۷۷ درصد به دست آمد. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که بنتونیت اصلاح شده با سود از قابلیت خوبی در حذف COD برخوردار است. همچنین نتایج یانگر آن بود که بنتونیت اصلاح شده به دلیل عملکرد بازی می‌تواند عملکرد مطلوبی در حذف آلاینده‌های شیرابه داشته باشد. از سوی دیگر داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده از این مطالعه با سه مدل سینتیک اول، دوم و Richi برآژش داده شدند که مقادیر ضریب تعیین به دست آمده حکایت از مناسب بودن مدل سینتیک درجه دوم در مقایسه با مدل‌های دیگر داشت [۲۵، ۲۶]. با توجه به نتایج می‌توان گفت که با افزایش دما کارایی فرآیند در حذف COD کاهش یافته است و بهترین بازده حذف در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به دست آمده است [۲۷، ۲۸].

قدرتانی

بدین وسیله از کارشناسان محترم مجموعه آزمایشگاهی بهداشت محیط دانشگاه زاهدان برای همکاری‌های صمیمانه‌ای که داشتند تقدیر و تشکر می‌شود. ذکر این نکته ضرورت دارد که نتایج این مطالعه با منافع نویسنده‌گان در تعارض نمی‌باشد.

سطحی و حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی می‌باشد [۲۰، ۲۲]. همان‌طور که در نمودار ۱ مشاهده می‌شود، بازده حذف COD از شیرابه در pH برابر با ۶ حداکثر بود و به عنوان pH بهینه انتخاب شد. در این راستا، نتایج مشابه توسط بندرافشان و همکاران در جذب شیرابه با بنتونیت اصلاح شده گزارش شده است [۱۳]. مطابق با نمودار ۲ بازده حذف COD با افزایش غلظت دوز جاذب از ۰/۳ تا ۰/۵ گرم بر لیتر افزایش یافت؛ اما پس از آن با افزایش بیشتر غلظت، بازده حذف سیرنزولی را طی نمود؛ بنابراین دوز بهینه ۰/۵ گرم بر لیتر انتخاب گردید. دلیل کاهش بازده با افزایش دوز جاذب می‌تواند ایجاد کدورت بالا باشد. شایان ذکر است که درصد حذف با افزایش زمان واکنش افزایش یافت؛ اما پس از گذشت ۷۵ دقیقه از آغاز واکنش، روند افزایش بازده حذف تقریباً متوقف شد؛ از این رو، زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب گردید. باید توجه داشت که دلیل واکنش پذیری کمتر با طولانی شدن زمان ممکن است وجود محصولات میانی مانند آلدئیدها، کتون‌ها و اسیدهای آلی باشد. همچنین این احتمال وجود دارد که به دلیل وجود ترکیبات آلی مقاوم به تجزیه، سرعت واکنش‌ها ثابت باقی بماند [۲۳].

ثابت سرعت معادله شبه درجه اول، شبه درجه دوم و Richi در جدول ۴ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار ضریب همبستگی در این مدل برای بنتونیت اصلاح شده بالا می‌باشد. در این مدل ضریب همبستگی (R^2) مدل شبه درجه اول و Richi پایین است که نشان‌دهنده همبستگی کم آن می‌باشد؛ بنابراین مدل سینتیک شبه درجه دوم از همبستگی خوبی برای جذب آلاینده‌های شیرابه با بنتونیت اصلاح شده برخوردار است [۱۶]. با توجه به نتایج به دست آمده از جدول ۵ مشخص می‌شود که با افزایش دما، کارایی فرآیند در حذف COD کاهش پیدا کرده و بهترین بازده حذف در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد حاصل شده است؛ از این رو می‌توان نتیجه گرفت که تجزیه زیستی با شیرابه، یک واکنش

References

1. Rivas FJ, Beltrán F, Carvalho F, Acedo B, Gimeno O. Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation+ chemical oxidation process. *J Hazardous Mater* 2004; 116(1):95-102.
2. Quresi-II TI, Kimb HT, Young-Ju KI. UV-catalytic treatment of municipal solid-waste landfill leachate with hydrogen peroxide and ozone oxidation. *TOG* 2002; 146:5.
3. De Morais JL, Zamora PP. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *J Hazardous Mater* 2005; 123(1):181-6.
4. Zhang H, Choi HJ, Huang CP. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. *J Hazardous Mater* 2006; 136(3):618-23.
5. Li R. Management of landfill leachate. [Master Thesis]. Finland: Degree Programme of Environmental Engineering, TAMK University of Applied Sciences; 2009.
6. Reinhart D, Berge N, Batarseh E. Long-term treatment and disposal of landfill leachate. Florida: Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, Report; 2007.
7. Mohtashami SR, Karimie A, Bidokhti T. Performance of anaerobic baffled reactor (ABR) in landfill leachate treatment. *J Water Wastewater* 2008; 66:10-8 (Persian).
8. Jorfi S, Rezaei Kalantary R, Hashempur Y. Leachate treatment by batch decant activated sludge process and powdered activated carbon addition. *Iran J Health Environ* 2009; 2(1):16-27 (Persian).
9. Ahmadi S, Kord Mostafapour F, Bazrafshan E, Kashitarash Esfahani Z, Rakhsh Khorshid A. Investigating the efficiency of dissolved air flotation process for aniline removal from aquatic environments. *J Water Wastewater* 2017; 28(3):64-73 (Persian).
10. Ahmadi S, Mostafapour FK. Survey of efficiency of dissolved air flotation in removal penicillin G potassium from aqueous solutions. *Br J Pharm Res* 2017; 15(3):1-11.
11. Elizalde-Gonza'lez MP, Pela'ez-Cid AA. Removal of textile dyes from aqueous solutions by adsorption on perlite. *Environ Technol* 2003; 24(7):821-29.
12. Chakrabarti S, Dutta BK. On the adsorption and diffusion of methylene blue in glass fibers. *J Colloid Interface Sci* 2005; 286(2):807-11.
13. Ahmadi S, Bazrafshan E, Kord Mostafapour F. Treatment of landfill leachate using a combined Coagulation and modify bentonite adsorption processes. *J Sci Engin Res* 2017; 4(2):58-64.
14. Amarasinghe BM, Williams RA. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chem Engin J* 2007; 132(1):299-309.
15. Liu P, Zhang L. Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents. *Separat Purificat Technol* 2007; 58(1):32-9.
16. Shen YH. Removal of phenol from water by adsorption-flocculation using organobentonite. *Water Res* 2002; 36(5):1107-14.
17. Ahmadi S, Kord Mostafapour F. Treatment of textile wastewater using a combined Coagulation and DAF processes, Iran, 2016. *Arch Hyg Sci* 2017; 6(3):229-34.
18. Kord Mostafapour F, Ahmadi S, Balarak DA, Rahdar SO. Comparison of dissolved air flotation process for aniline and penicillin G removal from aqueous solutions. *Avicenna J Clin Med* 2017; 23(4):360-9 (Persian).
19. Ahmadi S, Kord Mostafapour F, Bazrafshan E. Removal of aniline and from aqueous solutions by coagulation/flocculation-flotation. *Chem Sci Int J* 2017; 18(3):1-10.
20. Sh A, Kord Mostafapour F. Adsorptive removal of aniline from aqueous solutions by Pistacia atlantica (Baneh) shells: isotherm and kinetic studies. *J Sci Technol Environ Inform* 2017; 5(1):327-35.
21. Rahdar S, Ahmadi S, Shahraki Zadeh H. Adsorptive removal of aniline from aqueous solutions using prunus dulcis (Almond): equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Int J Innovat Sci Engin Technol* 2017; 4(5):56-65.
22. Samadi MT, Kashitarash EZ, Ahangari F, Ahmadi S, Jafari SJ. Nickel Removal from aqueous environments using carbon nanotubes. *J Water Wastewater* 2013; 24:38-44.
23. Maghsoudi Z, Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Tavasoli P, Balarak D. Landfill leachate treatment by combined processes of chemical coagulation, ozonation, and advanced oxidation using UV-activated oxone. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 27(147):339-57 (Persian).

24. Sun J, Song M, Feng J, Pi Y. Highly efficient degradation of ofloxacin by UV/Oxone/Co²⁺ oxidation process. Environ Sci Pollut Res 2012; 19(5):1536-43.
25. Ahmadi S, Banachb A, Mostafapourc F, Balarakc D. Study survey of cupric oxide nanoparticles in removal efficiency of ciprofloxacin antibiotic from aqueous solution: adsorption isotherm study. Desalination Water Treatment 2017; 89:297-303.
26. Khoshnamvand N, Ahmadi S, Mostafapour FK. Kinetic and isotherm studies on ciprofloxacin an adsorption using magnesium oxide nanoparticles. J Appl Pharmaceut Sci 2017; 7(11):79-83.
27. Ahmadi S. Removal COD of landfill leachate using coagulation and activated tea waste (ZnCL₂) adsorption. Int J Innovat Sci Engin Technol 2017; 4(4):339-47.
28. Rahdar S, Ahmadi Sh. Removal of phenol and aniline from aqueous solutions by using adsorption on to pistacia terebinthus: study of adsorption isotherm and kinetics. J Health Res Commun Winter 2016; 2(4):35-45.