

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 سینتیکی و ترمودینامیک

چکیده

ادریس بذرافشان^۱
شهین احمدی^{۲*}

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

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 (۱۰-۲) و غلظت پلی‌آلومینیوم کلراید (۲۵-۵ میلی گرم بر لیتر) در فرآیند انعقاد شیمیایی، زمان تماس (۱۵۰-۱۵ دقیقه)، pH (۱۰-۲)، دوز بنتونیت (۱/۵-۰/۳ گرم بر لیتر) و دما (۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد) در فرآیند جذب بررسی گردید.

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

نتیجه‌گیری: نتایج به دست 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.

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 سینتیکی و ترمودینامیک. مجله تحقیقات سلامت در جامعه، پاییز ۱۳۹۶؛ ۳(۳): ۶۹-۵۸.

مقدمه

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

مجله تحقیقات سلامت در جامعه، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، پاییز ۱۳۹۶، دوره ۳، شماره ۳، ۶۹-۵۸

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 آلوده به نام شیرابه تولید می شود [۳]. عدم کنترل شیرابه و انتشار گاز در مراکز 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 اسیدهای چرب و الکل ها) و غیر آلی (مانند فلزات و نیتروژن آمونیومی) می باشد [۳، ۴]. نفوذ شیرابه به داخل خاک و رسیدن آن به سفره های آب زیرزمینی به دلیل وجود آلاینده هایی 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 کلورفریک 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 Al_2OHnCl_{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 بار الکتریکی نسبت به شعاع، این گونه ساختارهای

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 باقی مانده 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، دردسترس 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، Al و Mg است، این مواد معدنی می توانند به طور بحث برانگیزی به عنوان اکسیدها، هیدرواکسیدها 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 عمده کاتیون های تعویضی آن ها شامل: Fe^{+3} ، Al^{+3} و Si^{+4} می باشد [۱۳]. جایگزینی های ایزومورفی خلأ های موجود در ساختار لایه رس سبب ایجاد یک بار لایه ای منفی در آن می شوند [۱۳، 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.

روش کار

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

فرآیند انعقاد

نمونه ها در ظرف های مخصوص آزمایش جار جای گرفتند و میزان مشخصی از منعقد کننده پلی آلومینیوم 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 ته نشینی 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 ۵۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶۰ دقیقه در داخل کوره قرار گرفت و خاکستر تولیدی پس از خرد شدن توسط هاون چینی با کمک الک های مش استاندارد ASTM (American Society for Testing and Materials) ۲۰ و ۱۰۰ الک گردید تا قطر دانه های خاکستر بین ۰/۱۵ تا ۰/۸۵ میلی لیتر

به دست آید. سپس بنتونیت خام به مدت ۲۴ ساعت با اسید کلریدریک ۰/۱ مولار در تماس قرار داده شد. به منظور تعیین اثر pH نمونه ها در فرآیند جذب با استفاده از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید یک دهم نرمال تنظیم گردید و نمونه ها توسط pH متر مدل Ultera BASIC UB-10 ساخت کشور آمریکا تنظیم شدند [۱۴، ۱۰]. متغیرهای مؤثر بر جذب شامل: دوز جاذب، زمان تماس و pH می باشند که اثر این متغیرها بر کارایی حذف COD در مرحله تصفیه نهایی بررسی گردید. در این مطالعه کارایی حذف COD در زمان های ماند ۱۵-۱۵۰ دقیقه و دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس 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 انتها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری HACH DR/5000 (ساخت کشور انگلستان) در طول موج ۶۰۰ نانومتر اندازه گیری شد [۱۷، ۱۳]. در نهایت کارایی حذف COD از طریق رابطه ۱ محاسبه گردید [۱۹، ۱۸].

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

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.

سینتیک ها

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

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 آنتروپی استاندارد (ΔS^0) می باشند. مقادیر ΔH^0 و ΔS^0 با استفاده از روابط زیر محاسبه شد (رابطه های 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 ۸/۳۱۴ (ژول بر مول کلوین)؛ T درجه حرارت محلول بر حسب کلوین؛ ضریب توزیع (L/g) k_c نسبت مقدار COD جذب شده روی جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم به مقدار باقی مانده 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 می آید که به ترتیب شیب و عرض از مبدأ معادله خطی نمودار مذکور می باشند. مقادیر ΔG^0 نیز از طریق رابطه ۷ محاسبه می گردد [۱۳، ۲۱]:

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

یافته ها

در جدول ۱ ویژگی های 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 می باشد، جهت نیل به این هدف فرآیند تصفیه دو مرحله ای 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 می باشد. از سوی دیگر در مدل سینتیکی مرتبه دوم چنین فرض می شود 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 می باشد (رابطه ۲) [۲۰]:

$$\ln(q_{eq} - q) = \ln q_{eq} - \frac{k_2 t}{2.303} \quad (2)$$

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 سینتیک مرتبه اول (min^{-1}) می باشد. با فرض خطی بودن تغییرات، k_1 از شیب نمودار $\ln(q_{eq} - q)$ در مقابل t تعیین می شود. فرم خطی سینتیک مرتبه دوم برای جذب COD روی بنتونیت 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 سینتیک مرتبه دوم ($g(mg.min)^{-1}$) می باشد. q_{eq} و k_2 از طریق شیب و نقطه تقاطع نمودار تعیین می شوند. مدل سینتیکی Richi به صورت زیر بیان می گردد (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 می شود. با رسم تغییرات $\frac{1}{q_{eq}}$ بر حسب $\frac{1}{t}$ مقادیر q_{eq} و K_r قابل محاسبه هستند.

جدول ۱: ویژگی‌های کلی شیرابه خام محل دفن زاهدان

ویژگی‌ها	میانگین	حداکثر	حداقل	واحد
pH	۶/۴	۶/۹	۵/۹	-
BOD ₅	۵۰۰	۶۰۰	۴۰۰	میلی گرم بر لیتر
TSS (Toxic Shock Syndrome)	۵۱۲	۵۹۱	۴۳۳	میلی گرم بر لیتر
COD	۱۸۰۰	۱۹۵۰	۱۶۵۰	میلی گرم بر لیتر
TKN (Total Kjeldahl Nitrogen)	۲۱/۷۵	۲۲/۵	۲۱	میلی گرم بر لیتر
EC	۱۳/۶۴	۱۵/۴۸	۱۱/۸	میکروزیمنس بر سانتی متر
BOD ₅ /COD	۰/۲۸	۰/۳۱	۰/۲۴	-

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

درصد حذف	COD باقی مانده	pH	دوز PAC (Powder Activated Carbon) (میلی گرم بر لیتر)	COD اولیه (میلی گرم بر لیتر)
۲۰/۸	۱۴۲۵	۲	۱۰	۱۸۰۰
۱۳/۵۵	۱۵۵۶	۴	۱۰	۱۸۰۰
۲۸/۹۴	۱۲۷۹	۶	۱۰	۱۸۰۰
۲۲	۱۴۰۲	۸	۱۰	۱۸۰۰
۲۶/۵۵	۱۳۲۲	۱۰	۱۰	۱۸۰۰

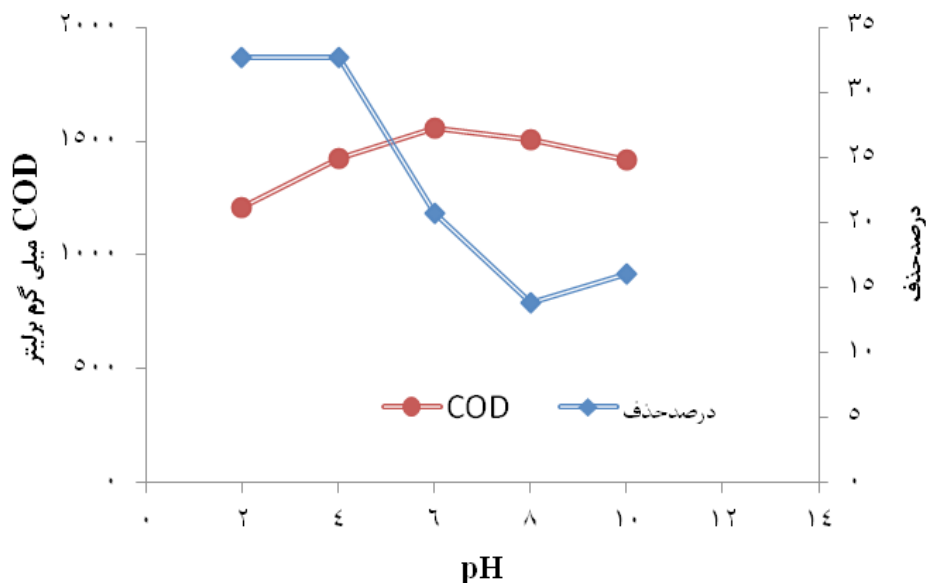
لخته‌سازی، کارایی پلی‌آلومینیوم کلراید در حذف pH برابر با ۶ بوده و غلظت ۳۰ میلی گرم در لیتر بیشترین مقدار می‌باشد. پس از تعیین پارامترهای شیرابه خام، شیرابه‌ای که از مرحله انعقاد گذشته است، برای انجام آزمایش‌های مرحله بعد به منظور بررسی امکان تصفیه‌پذیری آن با تصفیه زیستی مورد استفاده قرار گرفت. تأثیر pH های مختلف (۲ تا ۱۰) بر کارایی حذف COD بر بتونیت 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 پلی‌آلومینیوم کلراید 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 منعقدکننده برابر با ۶ به دست آمد.

در مرحله دوم مقدار ماده منعقدکننده بهینه مربوط به منعقدکننده 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

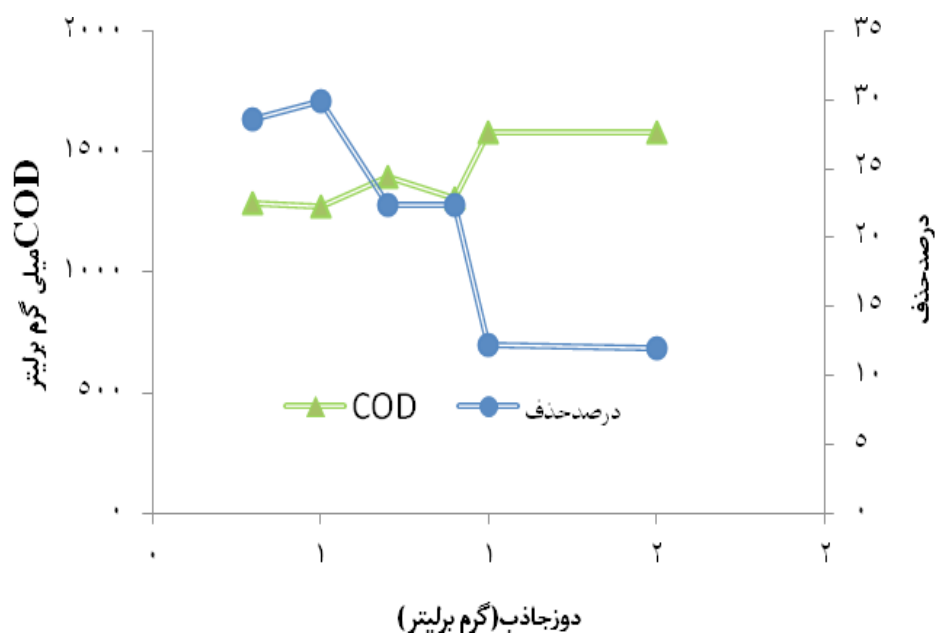
درصد حذف	COD (میلی گرم بر لیتر)		pH	دوز پلی آلومینیوم کلراید (میلی گرم بر لیتر)
	پس از انعقاد	نمونه خام		
۳۹/۴۴	۱۰۹۰	۱۸۰۰	۶	۱۰
۴۰/۲۷	۱۰۷۵	۱۸۰۰	۶	۱۵
۴۸/۶	۹۲۵	۱۸۰۰	۶	۲۰
۴۹/۷	۹۰۵	۱۸۰۰	۶	۲۵
۵۳/۷۷	۸۳۲	۱۸۰۰	۶	۳۰



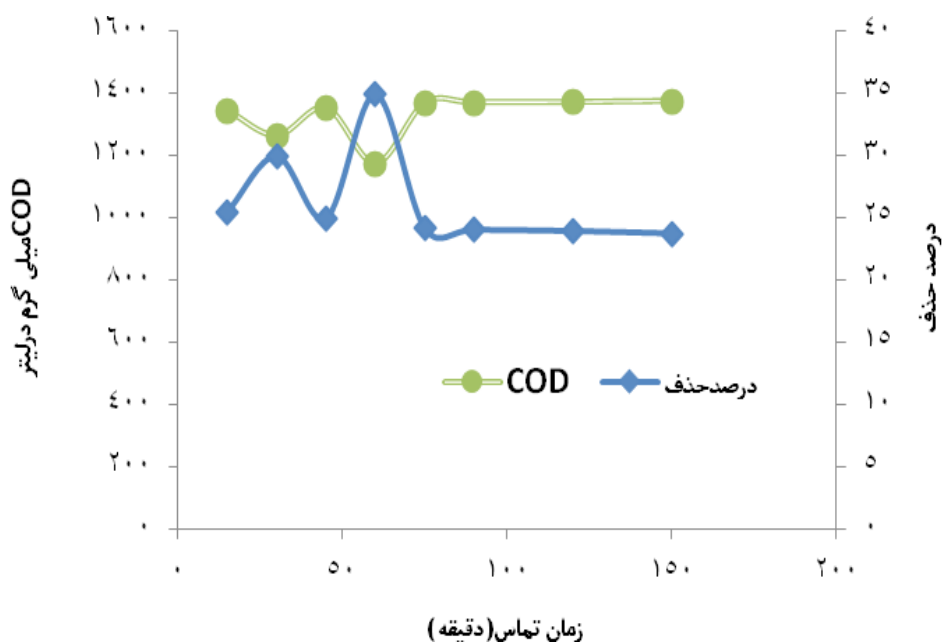
نمودار ۱: اثر pH در تصفیه شیرابه کارخانه کمپوست (زمان تماس ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۳ گرم در لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد)

نمودار ۳ تأثیر زمان تماس در جذب سطحی بنتونیت 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؛ به‌طوری که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۳ به ۰/۵ گرم در لیتر برای pH بهینه ۶ از 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

ΔS^0 (کیلوژول بر مول. کلوین)	ΔH^0 (کیلوژول بر مول)	ΔG^0 (کیلوژول بر مول)	دما (کلوین)
-۰/۰۱۵	۵/۱۲	۵/۴۵	۲۹۸
		۲/۳۳	۳۰۸
		۱/۹۳	۳۱۸

مقادیر ΔH^0 مثبت بوده و برابر با ۵/۱ کیلوژول بر مول است. مقادیر ΔG^0 نیز برای هر سه دما مثبت می‌باشد.

بحث و نتیجه‌گیری

محدوده pH مطلوب مواد شیمیایی منعقدکننده محدوده‌ای است که در آن عمل انعقاد و لخته‌سازی در کوتاه‌ترین زمان انجام شود [۱۹]. با توجه به اینکه پلی‌آلومینیوم کلراید یکی از منعقدکننده‌های جدید و با کارایی بالایی است که از طریق پل‌سازی بین ذرات و فشرده‌نمودن 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 میلی گرم بر لیتر دارای بیشترین کارایی حذف می‌باشد که علت آن تشکیل فلوک‌های مناسب و مستحکم است؛ اما این روند در غلظت‌های بالا کاهش می‌یابد که علت آن شکننده‌بودن 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 به‌دست 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 شبه درجه دوم بسیار بیشتر از مدل شبه درجه اول و Richi بوده و برابر با ۰/۹۸۱۳ می‌باشد. همچنین مقادیر محاسباتی ظرفیت جذب ($q_{e\text{ cal}}$) در مدل درجه دوم (۱۲/۸ میلی گرم در گرم) نسبت به درجه اول (۳/۶۶ میلی گرم 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 ΔH^0 و ΔG^0 مثبت بوده و مقادیر به‌دست آمده برای ΔS^0 منفی می‌باشد. سه پارامتر ترمودینامیکی جذب COD روی بنتونیت اصلاح شده در جدول نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود

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 به‌عنوان pH بهینه انتخاب شد. در این راستا، نتایج مشابه توسط بذرافشان و همکاران در جذب شیرابه با بنتونیت اصلاح‌شده 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 سیر نزولی 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 به‌عنوان زمان بهینه انتخاب گردید. باید توجه داشت که دلیل واکنش‌پذیری کمتر با طولانی‌شدن زمان ممکن است وجود محصولات میانی مانند آلدئیدها، کتون‌ها و اسیدهای آلی باشد. همچنین این احتمال وجود دارد که به‌دلیل 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 اصلاح‌شده 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 اصلاح‌شده برخوردار است [۱۶]. با توجه به نتایج به‌دست 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 سانتی‌گراد حاصل شده است؛ از این رو می‌توان نتیجه گرفت که تجزیه زیستی با شیرابه، یک واکنش

گرم‌مازا می‌باشد. در این 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 سانتی‌گراد، بازده حذف ۲/۱۵ درصد کاهش یافته است [۲۴، ۲۵]. همچنین منفی بودن میزان آنتروپی 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 منعقدکننده ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH برابر با ۶ در فرآیند انعقاد شیمیایی حاصل شده است؛ به‌طوری که کارایی حذف برای COD معادل ۵۳/۷۷ درصد به‌دست آمد. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که بنتونیت اصلاح‌شده با سود از قابلیت خوبی در حذف COD برخوردار است. همچنین نتایج بیانگر آن بود که بنتونیت اصلاح‌شده به‌دلیل عملکرد بازی می‌تواند عملکرد مطلوبی در حذف آلاینده‌های شیرابه داشته باشد. از سوی دیگر داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده از این مطالعه با سه مدل سینتیک اول، دوم و Richi برازش داده شدند که مقادیر ضریب تعیین به‌دست 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 سانتی‌گراد به‌دست آمده است [۲۷، ۲۸].

قردردانی

بدین‌وسیله 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 نویسندگان در تعارض نمی‌باشد.

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-González 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 Mostafapoor 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 Mostafapoor 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, Mostafapour F, Balarak D. Study survey of cupric oxide nanoparticles in removal efficiency of ciprofloxacin antibiotic from aqueous solution: adsorption isotherm study. *Desalinat 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.