دانشکده مهندسی عمران

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد عمران-محیط زیست

تعیین پارامتر های بهینه در تصفیه شیرابه مراکز دفن به روش فتوفنتون و به کمک رویه پاسخ سطح (مطالعه موردی: مرکز دفن آراد کوه تهران)

توسط:

الناز غفاری

۸۹۰۱۴۵۴

استاد راهنما: دکتر محمد رضا صبور

استاد مشاور: دکتر مهدی قنبرزاده لک

زمستان ۹۱

بسم الله الرحمن الرحیم

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

با سپاس و قدردانی بسیار از استاد بزرگوارم جناب آقای

دکتر محمدرضا صبور

که مرا از راهنمایی‌های گرانبهای خود در طول دوران تحصیل محروم نساختند.

و با سپاس تشکر بسیار از جناب آقای

دکتر مهدی قنبرزاره لک

که در طول انجام این پایان نامه مرا از تحلیل‌های کارشناسانه خود بی نصیب نگذاشتند.

و با تشکر بسیار از آقای **مهندس الهیار امیری** که در انجام این پایان نامه مرا یاری نمودند.

تعیین پارامتر های بهینه در تصفیه شیرابه مراکز دفن به روش فتوفنتون و به کمک رویه پاسخ سطح (مطالعه موردی: مرکز دفن آراد کوه تهران)

چکیده:

هدف از این تحقیق بررسی امکان استفاده از فرآیند فتوفنتون جهت تصفیه شیرآبه مراکز دفن بوده است. ارزیابی عملکرد فرآیند فتوفنتون توسط راندمان حذف *COD* در مقایسه با فنتون انجام پذیرفت.

نتایج نشان داد که *COD* حذف شده توسط فرآیند فتوفنتون به مقدار ۸۲٪ میزان *COD* اولیه (۱۷۲۰۰ *mg/L*) بوده، که این مقدار حذف با استفاده از میزان غلظت آهن ۶۵۸۴۱ *mg/L* و نسبت مولی۱۸/۵= $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ و با شرایط راهبری بهینه، *pH* اکسیداسیون ۴/۶ زمان اکسیداسیون ۳۰ دقیقه، *pH* لخته‌سازی ۸ و زمان لخته سازی ۲۵ دقیقه حاصل گردید.

در این تحقیق جهت بررسی میزان تاثیر پارامتر شدت (*EE/O*) همزمان با آزمایشات فتوفنتون، آزمایشات فنتون با تمام مشخصات یکسان انجام شد و مشخص گردید که با افزودن نور *UV* به آزمایشات فنتون (فتوفنتون) می‌توان با صرف هزینه کمتر از نظر (میزان واکنشگرهای مصرفی) به راندمان بالاتری رسید.

همچنین در انجام این تحقیق از روش *RSM(Response Surface Methodology)* جهت تعیین پارامترهای بهینه استفاده گردیده است.

کلمات کلیدی: اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند فتوفنتون، شیرآبه مرکز دفن، طرح رویه پاسخ سطح

فهرست مطالب

فصل اول

مقدمه ۱

۱-۱- تشریح موضوع ۳

۱-۲- فرآیند فتوفنتون ۴

۱-۳- اهداف ویژه ۵

۱-۴- فصل بندی پایان نامه ۵

فصل دوم

مبانی تئوری و مروری بر کارهای پیشین ۶

۲-۱- مقدمه ۷

۲-۲- تعریفات و کلیات ۷

۲-۲-۱- شیرآبه ۷

۲-۲-۲- سیستم جمع آوری شیرابه ۹

۲-۲-۳- روشهای مدیریت شیرابه ۹

۲-۲-۴- کنترل حرکت شیرابه : ۱۰

۲-۲-۵- عوامل تاثیر گذار بر ترکیب و کیفیت شیرآبه ۱۰

۲-۲-۶- خواص شیمیایی شیرآبه ۱۳

۲-۲-۷- خواص میکروبولوژیکی شیرآبه ۱۴

۲-۳- تصفیه شیرآبه ۱۵

۲-۳-۱- هدف از تصفیه شیرآبه ۱۵

۲-۳-۲- روش های مختلف تصفیه شیرآبه ۱۶

۲-۳-۲-۱- تصفیه بیولوژیکی ۱۶

۲-۳-۲-۱-۱- انتقال شیرآبه ۱۶

۲-۳-۲-۱-۱-۱- تصفیه بر روی زمین ۱۶

۲-۳-۲-۱-۱-۲- تصفیه مخلوط با فاضلاب خانگی ۱۶

۲-۳-۲-۱-۱-۳- بازگردش شیرآبه ۱۷

۲-۳-۲-۱-۲- تصفیه بیولوژیکی هوازی ۱۷
۲-۳-۲-۱-۳- تصفیه بیولوژیکی بی هوازی ۱۸
۲-۳-۲-۲- تصفیه فیزیکی-شیمیایی ۱۹
۲-۳-۲-۲-۱- شناورسازی ۲۰
۲-۳-۲-۲-۲-انعقاد و لخته سازی ۲۰
۲-۳-۲-۲-۳- ترسیب شیمیایی ۲۱
۲-۳-۲-۲-۴- جذب سطحی ۲۱
۲-۳-۲-۲-۴-۱- جذب با کربن فعال ۲۱
۲-۳-۲-۲-۵- اکسیداسیون شیمیایی ۲۲
۲-۳-۲-۲-۵-۱- فرآیندهای غشائی ۲۴
۲-۳-۲-۲-۵-۲- روش فنتون ۲۵
۲-۳-۲-۲-۵-۳- روش فتوفنتون ۳۰
۲-۴- استفاده از روش‌های آماری ۳۳
۲-۴-۱- روش طراحی آزمایش ۳۳
۲-۴-۲- کاربردهای طراحی آزمایش ۳۵
۲-۴-۳- ارزیابی آماری داده‌ها ۳۵
۲-۴-۴- مراحل طراحی آزمایش ۳۶
۲-۴-۵- بهینه سازی فرآیند ۳۷
۲-۴-۶- طراحی آزمایش به روش طرح مرکب مرکزی(CCD) ۴۷
۲-۵- مروری بر مطالعات انجام شده ۳۹
۲-۵-۱- مطالعات انجام شده در ایران برای تصفیه شیرآبه ۴۹
۲-۵-۲- تصفیه شیرآبه در کشورهای دیگر ۴۲

فصل ۳

روش تحقیق ۵۴
۳-۱- فرضیات حاکم بر آزمایشات این تحقیق: ۵۵
۳-۲- طراحی آزمایشات ۵۵
۳-۲-۱- RSM ۶۷

۳-۲-۲- طراحی ۸۰
۳-۳- مواد..... ۷۳
۳-۳-۱- نمونه شیرآبه مورد آزمایش..... ۸۳
۳-۳-۲- مواد شمیایی ۷۴
۳-۴- تجهیزات مورد نیاز..... ۷۷
۳-۴-۱- رآکتور اکسیداسیون و لخته‌سازی ۷۷
۳-۴-۲- رآکتور ته نشینی..... ۷۷
۳-۴-۳- دستگاه همزن مغناطیسی ۷۸
۳-۴-۴- دستگاه جارتست..... ۷۸
۳-۴-۵- ترازوی الکتریکی ۷۹
۳-۴-۶- دستگاه اسپکتروفتومتر و رآکتور..... ۷۹
۳-۴-۷- دستگاه pH متر ۹۱
۳-۴-۸- لامپ UV ۸۱
۳-۴-۹- دستگاه $Temprature/TDS/EC$ متر..... ۸۳
۳-۴-۱۰- لوازم آزمایشگاهی ۸۴
۳-۵- آزمایشات صورت گرفته جهت تعیین پارامترها..... ۸۴
۳-۵-۱- آزمایش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی COD و روش انجام آن ۸۴
۳-۵-۲- اکسیژن مورد نیاز بیو شیمیایی پنج روزه (BOD_5)..... ۸۵
۳-۵-۳- آزمایش قلیائیت..... ۸۵
۳-۵-۴- آزمایش جامدات کل(TS)..... ۸۵
۳-۵-۵- آزمایشات $Temprature/TDS/EC$..... ۸۶
۳-۵-۶- pH..... ۸۶
۳-۶- روش انجام آزمایشات..... ۸۶
۳-۶-۱ آزمایشات فتو فنتون و فنتون..... ۸۷

فصل ۴

نتایج و آنالیز آن‌ها..... ۹۲
۴-۱- مدل سازی فرآیند فتوفنتون..... ۹۳

۴-۱-۱- انتخاب پارامترها، محدوده و سطوح آنها ۹۳
۴-۱-۲- بررسی اعتبارمدل ۹۵
۴-۱-۲-۱- جدول تحلیل واریانس ۹۵
۴-۱-۲-۲- ضریب همبستگی ۹۷
۴-۱-۲-۳- نمودارهای تحلیل خطای مانده (*Residuual Plots*) ۹۷
۴-۱-۳- بررسی راندمان حذف COD توسط روش پاسخ سطح ۱۰۰
۴-۱-۴-تعیین نقطه بهینه راندمان حذف COD در فرآیند فنتون در روش پاسخ سطح. ۱۰۵
۴-۲- مدل سازی فرآیند فنتون ۱۰۵
۴-۲-۱- انتخاب پارامترها، محدوده و سطوح آنها ۱۰۵
۴-۲-۲- بررسی اعتبارمدل ۱۰۷
۴-۲-۲-۱- جدول تحلیل واریانس ۱۰۷
۴-۲-۲-۲- ضریب همبستگی ۱۰۹
۴-۲-۲-۳- نمودارهای تحلیل خطای مانده (*Residuual Plots*) ۱۰۹
۴-۲-۳- بررسی راندمان حذف COD توسط روش پاسخ سطح ۱۱۲
۴-۲-۴-تعیین نقطه بهینه راندمان حذف COD در روش پاسخ سطح ۱۱۶
۴-۳- مقایسه نتایج مربوط به آزمایشات فتوفنتون و فنتون ۱۱۷

فصل پنجم

نتیجه گیری و پیشنهادات ۱۲۰
۵-۱- مقدمه ۱۲۱
۵-۲- نتیجه‌گیری ۱۲۱
۵-۳- پیشنهادات ۱۲۳
منابع و مآخذ ۱۲۵

فهرست اشکال

شکل ۱-۲فرآیند اسمز ۲۵
شکل ۲-۲ طرح کلی فرآیند فنتون *[26]* ۲۶
شکل ۲-۳ مسیرهای واکنش فرآیند فتوفنتون *[35]* ۳۱
شکل ۲-۴ رآکتور مورد استفاده در آزمایش*Zhang [23]* ۴۴
شکل ۲-۵ شمایی از دیاگرام طرح شده جهت تصفیه شیرآبهصنعتی در آزمایش *Petruzzel [45]* ۴۵
شکل ۳-۱ظرف ۲۰ لیتری جهت نگهداری شیرآبه در یخچال ۷۴
شکل ۳-۲اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید (*MERCK*) ۷۵
شکل ۳-۳ (الف) سولفات آهن (ب) پراکسید هیدروژن ۷۶
شکل ۳-۴ *COD Vario* ۷۷
شکل ۳-۵ همزن مغناطیسی*RH basic 2 IKAMAG®* ۷۸
شکل ۳-۶ دستگاه جارتست جهت اختلاط سریع و آرام ۷۸
شکل ۳-۷ ترازوی شرکت *AND* مورد استفاده جهت توزین مواد شیمیایی ۷۹
شکل ۳-۸ دستگاه اسپکتروفتومتر و رآکتور *Lovibond* جهت تعیین *COD* ۸۰
شکل ۳-۹دستگاه *pH* متر *WTW* ۸۱
شکل ۳-۱۰ لامپ *OSRAM 400W* ۸۲
شکل ۳-۱۱ تابلو برق به همراه تایمر دوزمانه ۸۲
شکل ۳-۱۲دستگاه *Martini instrument* مدل *MI805*جهت اندازه‌گیری *Temprature/TDS/EC* ۸۳
شکل ۳-۱۳ لوازم آزمایشگاهی ۸۴
شکل ۳-۱۴ *Experimental set-up [62]* ۸۶
شکل ۳-۱۵ سیستم خنک کننده آزمایشات فتوفنتون ۸۷
شکل ۳-۱۶لامپ *UV* داخل ظرف کوارتز ۸۸
شکل ۳-۱۷ رآکتور اکسیداسیون با ۲ پوشش آلومینیومی ضخیم و مقوای تیره جهت کاهش اثرات سوء ناشی از لامپ *UV* مورد استفاده در آزمایش ۸۸
شکل ۳-۱۸ الف) اندازه گیری دمای شیرابه پس از اتمام واکنش اکسیداسیون ب) افزایش *pH* شیرآبه جهت فرآیند لخته سازی ۸۹
شکل ۳-۱۹ *Hot Plate* جهت گرم نگه داشتن آب در دمای ۵۰ درجه ۹۰
شکل ۳-۲۰ رآکتور ته‌نشینی ۹۰
شکل ۳-۲۱ آزمایش فنتون توسط دستگاه جارتست ۹۱
شکل ۴-۱ مانده‌ها در مقابل داده‌های ترتیبی ۹۸
شکل۴-۲ نمودار هیستوگرام ۹۹
شکل ۴-۳ نمودار توزیع نرمال مانده‌ها..... ۱۰۰
شکل ۴-۴ نمودار مانده‌ها در مقابل مقادیر برازش شده ۱۰۰
شکل ۴-۵ الف و ب نمودارهای کنتور و رویه پاسخ، اثر *pH* اولیه و نسبت مولی *$[H_2O_2]/[Fe]$* را بر بازدهی حذف *COD*..... ۱۰۲
شکل ۴-۶ الف و ب نودارهای کنتور رویه پاسخ، اثر *pH* اکسیداسیون و غلظت *Fe^{2+}* بر بازدهی حذف *COD* ۱۰۳
شکل ۴-۷ نمودار کنتور رویه پاسخ، اثر غلظت مولی *Fe^{2+}* و نسبت مولی *$[H_2O_2]/[Fe]$* را بر بازدهی حذف *COD* ۱۰۴

شکل ۸-۴ نمودار مانده‌ها در مقابل داده‌های ترتیبی ۱۱۰
شکل ۹-۴ هیستوگرام (نمودار مستطیلی شکل) مانده‌ها..... ۱۱۰
شکل ۱۰-۴ نمودار توزیع نرمال مانده‌ها..... ۱۱۱
شکل ۱۱-۴ نمودار مانده‌ها در مقابل مقادیر برازش شده ۱۱۲
شکل ۱۲-۴ الف و ب، نمودار کنتور رویه پاسخ، اثر pH اولیه و نسبت مولی $[H_2O_2]/[Fe]$ را بر بازدهی حذف ۱۱۳
شکل ۱۳-۴ الف و ب، نمودار کنور رویه پاسخ، اثر pH اکسیداسیون و غلظت مولی Fe^{2+} بر بازدهی حذف COD ۱۱۵
شکل ۱۴-۴ الف و ب، نمودار کنتور رویه پاسخ، اثر غلظت مولی Fe^{2+} و نسبت مولی $[H_2O_2]/[Fe]$ را بر بازدهی حذف COD..... ۱۱۶
شکل ۱۵-۴ مقایسه نتایج فنتون و فتوفنتون ۱۱۷
شکل ۱۶-۴ مقایسه فرآیند فتوفنتون با فرآیند فنتون در تغییرات pH اکسیداسیون با نسبت مولی $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ ثابت ۱۵ و غلظت مولی Fe^{2+} ثابت ۲۰۰ ..... ۱۱۸
شکل ۱۷-۴ مقایسه فرآیند فتوفنتون با فرآیند فنتون در تغییرات غلظت مولی Fe^{2+}با نسبت مولی $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ ثابت ۱۵ و pH اکسیداسیون ثابت ۴/۵ ..... ۱۱۸
شکل ۱۸-۴ مقایسه فرآیند فتوفنتون با فرآیند فنتون در تغییرات نسبت مولی $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ با غلظت مولی Fe^{2+} ثابت ۲۰۰ و pH اکسیداسیون ثابت ۴/۵ ..... ۱۱۸

فهرست جداول

جدول ۱-۲ اطلاعات مربوط به ترکیب شیرابه مواد زاید جامد درمحل های دفن جدید وقدیم [۴] ۷
جدول ۲-۲ مقایسه اکسیدکنندکی انواع اکسیدکننده‌ها *[17]* ۲۲
جدول ۳-۲ مشخصات شیرآبه مورد آزمایش*Lopez [2]* ۴۵
جدول ۴-۲ خصوصیات شیرآبه مورد استفاده در تحقیق *Lau [47]* ۴۷
جدول ۵-۲ تحقیقات انجام شده بر روی فرآیند فتوفنتون برای کاهش بار آلی انواع مختلف فاضلاب ۵۲
جدول ۶ -۲ تحقیقات انجام شده بر روی فرآیند فنتون برای کاهش بار آلی انواع مختلف فاضلاب ۵۳
جدول ۱-۳ تدوین مساله مورد آزمایشات فنتون و فتوفنتون ۵۶
جدول ۲-۳ داده‌ها در رگرسیون چندگانه خطی ۵۹
جدول ۳-۳ دامنه تغییر عوامل مؤثر بر فرآیند ۷۰
جدول ۴-۳ مقادیر کد بندی‌شده پارامترها..... ۷۱
جدول ۵-۳ مشخصات شیرآبه مرکز دفن آرادکود..... ۷۳
جدول ۶-۳ مشخصات فنی لامپ مورد استفاده ۸۱
جدول ۷-۳ مشخصات ابعادی لامپ مورد استفاده ۸۱
جدول ۸-۳ مشخصات فنی *Martini instrument* مدل *MI805* ۸۳
جدول ۱-۴ نتایج آزمایشات مربوط به فتوفنتون ۹۳
جدول ۲-۴ مقادیر کد بندی شده جهت محاسبات رگرسیون و آنالیز واریانس ۹۴
جدول ۳-۴ *Analysis of Variance (ANOVA)* ۹۶
جدول ۴-۴ ارزش هر کدام از متغیرها در مدل رگرسیون.....۹۶
جدول ۵-۴ مقادیر بهینه متغیرهای آزمایش برای بازدهی حذف ۱۰۵
جدول ۶-۴ نتایج آزمایشات مربوط به فنتون ۱۰۶
جدول ۷-۴ مقادیر کد بندی شده جهت محاسبات رگرسیون و آنالیز واریانس:.....۱۰۶
جدول ۸-۴ *Analysis of Variance (ANOVA)* ۱۰۸
جدول ۹-۴ ارزش هر کدام از متغیرها در مدل رگرسیون.....۱۰۸
جدول ۱۰-۴ مقادیر بهینه متغیرهای آزمایش برای بازدهی حذف ۱۱۶

فصل اول

مقدمه

افزایش سریع جمعیت، توسعه و پیشرفت تکنولوژی و تمایل بشر به افزایش مواد مصرفی و در نتیجه ازدیاد مواد زاید از جمله مسائلی است که اخیراً در جوامع بشری بحران‌های عظیمی را بوجود آورده‌است. از پیچیده‌ترین دشواری‌ها در مدیریت شهرهای بزرگ چگونگی برخورد با پسماندهای شهری است. به طور میانگین رطوبت اولیه زباله‌های خانگی در کشور ایران بالغ بر ۶۰ درصد برآورد شده است. در محل دفن زباله یکی از مشکلات اساسی زیست محیطی غلبه بر حجم بالای شیرآبه‌ای است که هم‌زمان و پس از دفن زباله در این محل به وجود می‌آید. جلوگیری از نفوذ این شیرآبه به بستر محل دفن و ارائه‌ی روشی جهت جمع‌آوری، نگهداری و در پایان از بین بردن آن از آغاز به عنوان یک مشکل فنی مطرح بوده که هنوز در ایران روش قطعی و عملی برای حل آن ارائه نشده است. آمار منتشر شده از سوی سازمان بازیافت و تبدیل مواد شهرداری تهران نشان می‌دهد ایران از نظر تولید زباله در رتبه دهم جهان قرار دارد.

زمانی که در اثر تجزیه مواد زاید، شیرابه از داخل آن‌ها به خارج تراوش می کند، تمامی مواد بیولوژیکی وشیمیایی موجود در مواد زاید را همراه دارد. شیرابه محل دفن، یکی از آلوده‌ترین انواع فاضلاب‌ها می‌باشد که به دلیل استفاده وسیع از لندفیل‌های شهری برای دفع نهایی پسماندها، نگرانی‌های بهداشتی و زیست محیطی فراوانی را ایجاد نموده است. یکی از عوامل مهم در شیرابه زباله، فلزات سنگین محلول در آن می‌باشند. به طورکلی خصوصیات شیرابه به عوامل مختلفی از قبیل ترکیبات پسماند، میزان تثبیت پسماند، هیدرولوژی سایت دفن، درصد رطوبت، تغییرات آب و هوایی و سن لندفیل بستگی دارد.

با توجه به سختگیرانه‌تر شدن استانداردهای زیست محیطی، روش‌های مرسوم تصفیه شیرآبه (مانند روش‌های بیولوژیکی) پاسخگوی استانداردها نبوده و ضرورت معرفی و توصعه روش‌های نوین با کارایی بالا، بیش از بیش مشخص می‌گردد. از فرآیندهای مختلف فیزیکی- شیمیایی در سال‌های اخیر، برای تصفیه شیرآبه استفاده شده‌است که از میان آن‌ها، مطالعات زیادی بر روی فرآیندهای پیشرفته اکسیداسیون (AOP[1])، صورت گرفته است. روش‌های اکسیداسیون پیشرفته بر مبنای تولید یک ترکیب بسیار فعال رادیکال هیدروکسیل (OH) می‌باشد که گستره وسیعی از آلودگی‌های آلی را به سرعت اکسید می‌نماید *[1]*.در این روش‌ها که با استفاده از ازن، پراکسید هیدروژن و پرتوهای ماوراء بنفش و مافوق صوت انجام می‌شود، با استفاده از قدرت اکسیداسیون شدید رادیکال هیدروکسیل، دسترسی به دو هدف عمده امکان پذیر می‌گردد. نخست آنکه میزان بار آلی پساب تا بیشترین حد ممکن کاهش داده می‌شود که در نتیجه، استفاده از فرآیندهای بیولوژیکی را امکان پذیر می‌نماید *[2]*.از میان فرآیندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته، استفاده از فرآیند فتوفنتون($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$)، به دلیل سهولت اجرا، امکان به کارگیری آن در مقیاس‌های مختلف و ملاحظات اقتصادی، موردی مناسب می‌باشد. در این فرآیند تصفیه، آهن و پراکسید هیدروژن و اشعه UV سه عامل اصلی تعیین

[1] *Advanced Oxidation Process*

کننده راندمان و هزینه تصفیه می‌باشند، لذا جهت شناسایی بهتر و ارتقاء این فرآیند، به بررسی شرایط بهینه جهت انجام این واکنش پرداخته می‌شود *[3]*.

۱-۱- تشریح موضوع

دفع زباله‌های خانگی و صنعتی در مرکز دفن، نیازمند فعالیت‌های بسیاری است و قسمت مهمی از سیستم مدیریت زباله در سطح جهانی را تشکیل می‌دهد. یکی از مهمترین مشکلات محیط زیستِ وابسته به محل دفن، ساماندهی شیرآبه در طی فرآیند تجزیه به وسیله بارش باران، در بین لایه‌های زباله در محل دفن و فرآیندهای شیمیایی و زیستی در سلول‌های زباله می‌باشد. شیرآبه یک سیال خطرناک است که شامل، ذرات آلی، آمونیا نیتروژن، نمک‌های غیر آلی و فلزات سنگین است. یکی از موضوع‌های مهمی که در حال حاضر باید مورد بررسی قرار بگیرد جمع آوری، نگه داری و تصفیه مناسب شیرآبه مرکز دفع است.

تصفیه‌های بیلوژیکی معمولا برای حذف ترکیبات حجیم آلی زیست تجزیه پذیر به دلیل هزینه و بهره‌وری مناسب مورد استفاده قرار می‌گیرند. ولی به هر حال این فرآیندها به مقدار کافی برای شیرآبه با نسبت پایین BOD_5/COD یا ترکیبات سمی، مناسب نیستند. این خاصیت مقاومت درمقابل تجریه بیولوژیکی ضرورت گسترش تکنیک‌های جایگزین را برای کاهش این آلاینده‌ها ایجاد می‌کند. بنابراین رسوب و انعقاد شیمیایی، اکسیداسیون شیمیایی، جذب کربن فعال یا فرآیندهای غشائی لازم خواهد شد.

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته(*AOPs*) برای نوآوری تکنولوژی‌های مناسب جهت از بین بردن ترکیبات آلی و آمونیاک نیتروژن، یا برای بالابردن توانایی تجزیه پذیری زیستی فاضلاب نشان داده شده‌اند. این فرآیندها می‌توانند ترکیبات آلی سخت را به اجزاء بی‌ضرر تبدیل کنند و در نهایت محصول نهایی را به حالت معدنی مثل دی‌اکسید کربن و آب در بیاورند. بنابراین، این فرآیندها جایگزین مفیدی برای تصفیه شیرآبه با حجم بالایی از مواد آلی خواهند بود.

این فرآیندها رادیکال هیدروکسیل را که پتانسیل اکسیدکنندگی بسیار بالایی دارد و تقریبا توانایی اکسید کردن تمامی آلاینده‌های آلی را دارد، تولید می‌کنند.

بیشتر این فرآیندها با یک اکسیدکننده قوی مثل ازن، اکسیژن یا پراکسید هیدروژن و همراه کاتالیزورهایی مانند فلزات واسطه، آهن، جامدات نیمه رسانا، تابش یا فراصوت استفاده می‌شود. نمونه‌هایی از *AOPs* عبارتند از: H_2O_2/UV, O_3/UV, TiO_2/UV, H_2O_2/Fe^{2+} و $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$.

واکنشگر فنتون همراه با پراکسید هیدروژن و نمک‌های آهنی، به طور گسترده قادر به کاهش مرتبه‌ی آلاینده‌های آلی در انواع جریان‌های فاضلاب و خاک‌ها می‌باشد. این واکنشگرها به آسانی قابل دسترس و نگهداری و نسبتا بی‌خطر برای استفاده هستند. استفاده از فرآیند فنتون جهت کاهش BOD_5[1] و COD[2] شیرآبه محل دفن قبلا گزارش شده است.

---

[1] *The five-day biochemical oxygen demand*
[2] *Chemical Oxygen Demand*

یک ترکیب از پراکسید هیدروژن و تابش فرابنفش با آهن *(FeII)*، فرآیند فتوفنتون نامیده می‌شود که در مقایسه با روش فنتون معمولی و فتولیسیس[1]، رادیکال هیدروکسیل بیشتری تولید می‌کند بنابراین سبب کاهش مقدار بیشتری از آلاینده‌های آلی می‌شود. تولید بالای هیدروکسیل به دلیل ترکیب شدن اجزاء اکسیدکننده و کاتالیزورهای فلزی در حضور تابش فرابنفش و پتانسیل قابل اجرا بودن نور خورشید به عنوان منبع نور فرابنفش برخی از مزیت های جذاب این سیستم می‌باشد.

با توجه به گزارش‌ها و تحقیقات انجام شده فرآیند فتوفنتون برای تصفیه شیرآبه محل دفن قابل اجراء و مناسب می‌باشد.

اگرچه این تکنولوژی‌ها بسیار مؤثر می‌باشند ولی به عنوان تنها فرآیند تصفیه هزینه بالایی خواهد داشت و به صرفه نیست بنابراین برای رسیدن به بالاترین مقدار حذف اجزاء سخت، انتخاب روشی که با توجه به شرایط بهترین عملکرد را داشته باشد، نیاز خواهد شد. در بسیاری از حالت‌ها اکسیداسیون شیمیایی به عنوان پیش تصفیه برای تجزیه اشیاء آلی سخت تجزیه پذیر، به کار گرفته می‌شود و قابلیت تصفیه بیولوژیکی فاضلاب را بالا می‌برند.

علی رغم تلاش بسیار برای تصفیه شیرآبه محل دفن به نظر می‌رسد که هیچ توصیه کلی که اعتبار جهانی داشته باشد برای آن وجود ندارد. تمامی شیرآبه‌های محل‌های دفن دارای ترکیبات و مشخصات شیمیایی خاصی می‌باشند که مطالعه هر حالت را مهم می‌کند*[4]* .

۱-۲- فرآیند فتوفنتون

فرآیند فنتون باعث کاهش بار آلی و ترکیبات سمی می‌شود و قابلیت تجزیه بیولوژیکی را بالا می‌برد. طبق گزارش‌ها، محدوده بازده حذف *COD* از ۴۵ تا ۸۵ درصد می‌باشد که به مشخصات شیرآبه و مقدار آهن مصرفی به عنوان واکنشگر بستگی دارد. یکی از مشخصات حیاتی در فرآیند فنتون حضور *PH* در بازه اسیدی است که باعث افزایش اکسیداسیون می‌شود. مقدار *PH* در فرآیند فنتون برای شیرآبه لندفیل بین ۲ تا ۶/۵ گزارش شده است. فرآیند فتوفنتون، یک واکنش بین واکنشگر فنتون (نمک آهنی و پراکسید هیدروژن) با تابش اشعه *UV* می‌باشد. فتوفنتون به توانایی داشتن در بالابردن کارایی فنتون تیره به وسیله برهم‌کنش تابش با فنتون شناخته شده است. رادیکال‌های هیدروکسیل ($OH^{\bullet}$) به وسیله تجزیه پراکسید هیدروژن، وقتی که با یون های آهنی در حضور اشعه *UV* واکنش می‌دهند، تولید می‌شوند. افزایش غلظت رادیکال های $OH^{\bullet}$ به مسیر اضافی برای تولید رادیکال‌های آزاد بستگی دارد. بنابراین می‌تواند برای افزایش تبدیل Fe^{3+} به Fe^{2+} و آغاز تولید رادیکال‌های $OH^{\bullet}$ در طی واکنش *Photolysis* مورد استفاده قرار بگیرد، بنابراین Fe^{2+} کمتری مورد نیاز خواهد شد. در این فرآیند، برای تعیین مقدارهای بهینه باید هر دو حالت نسبت مطلق و نسبی $H_2O_2/\ Fe^{2+}$ در نظر گرفته شود. عموماً، حذف مواد آلی با افزایش غلظت نمک آهن (Fe^{2+}) افزایش می‌یابد. نمک آهن اضافی سبب افزایش مقدار لجن آهن که خود نیاز به تصفیه دارد می‌شود.

[1] *Photolysis:* تجزیه شیمیایی بر اثر نیروی تابشی

همچنین مقدار H_2O_2 اضافی باعث شناوری لجن آهن خواهد شد که به دلیل آزاد شدن گاز O_2 می‌باشد، که نتیجه تجزیه شیمیایی H_2O_2 اضافی است *[5]*.

۱-۳- اهداف ویژه

- بکارگیری روشی نوین جهت تصویه شیرآبه برای رسیدن به بازدهی بالای ۸۰ درصد
- استفاده از روش آماری سطح پاسخ در راستای بهینه‌سازی پارامترهای موثر در فرآیند فتوفنتون
- مقایسه روش فنتون و فتوفنتون جهت بررسی میزان تاثیر نور *UV*

۱-۴- فصل بندی پایان نامه

برای ایجاد ساختاری منسجم جهت گردآوری، تحلیل و نتیجه گیری، این پایان نامه در ۵ فصل تنظیم و ارائه شده است.

در فصل نخست (مقدمه) که پیش روست، شیرابه ناشی از محل دفن پسماندهای شهری تعریف گردیده و خطرات زیست محیطی و اهمیت تصفیه و مدیریت آن توضیح داده شده است.

در فصل دوم، تعریف مختصری از کلیات مربوط به تحقیق نظیر مفهوم شیرابه، خطرات زیست محیطی، ترکیبات و نحوه شکل گیری آن و نیز مفاهیم اولیه در زمینه آهن عنصری ارائه شده است . همچنین پیرامون روش‌های مختلف تصفیه شیرابه و مطالعات صورت گرفته در داخل کشور و نیز تجارب کشورهای دیگر در این مقوله، مطالبی تنظیم گردیده است ومطالعات و تحقیقات صورت گرفته مرتبط با این پژوهش نیز در فصل دوم گردآوری شده است.

در فصل سوم، به شرح روش‌ها و مواد استفاده شده به منظور نیل به اهداف تحقیق، پرداخته شده است.

ارائه و بررسی نتایج به دست آمده و بحث و مقایسه آنها با نتایج سایر تحقیقات (در صورت لزوم)، در فصل چهارم گنجانده شده است.

فصل پنجم، به بیان نتیجه گیری کلی و به دنبال آن ارائه پیشنهادهایی برای تکمیل و توسعه پروژه حاضر، اختصاص یافته است.

در نهایت نیز مراجع و منابع مورد استفاده، ذکر گردیده است.

فصل دوم

مبانی تئوری و مروری بر کارهای پیشین

۲-۱- مقدمه

در این بخش ابتدا به شرح مختصری از مفاهیم و کلیاتی از شیرآبه، به عنوان یک آلاینده زیست محیطی پرداخته می‌شود و مطالبی در زمینه خطرات زیست محیطی، ترکیبات و نحوه شکل‌گیری آن ارائه می‌گردد.

به بیان روش‌های مختلف تصفیه شیرآبه پرداخته شده و در این میان با تمرکز بر روش فتوفنتون، جنبه‌های مختلف این فرآیند بررسی می‌گردد. پس از آن، مروری مختصر بر مطالعات انجام شده در ایران برای تصفیه شیرآبه با روش‌های مذکور ارائه می‌شود و در پایان نیز وضعیت شیرآبه در کشورهای دیگر مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. و در انتها به بررسی روش رویه پاسخ پرداخته می‌شود.

۲-۲- تعریفات و کلیات

۲-۲-۱- شیرآبه

تعریف [1]شیرابه : عبارت است از مایعی بد بو به رنگ قهوه‌ای تیره که از داخل مواد زاید به خارج تراوش کرده و حاوی مواد محلول و معلق می‌باشد. دراغلب زمین‌های دفن، شیرابه از تجزیه مواد آلی و مایعی که ممکن است از منابع خارجی مثل زهکشی آب‌های سطحی، آب باران، آب‌های زیرزمینی، آب‌های ناشی ازمنابع زیرزمینی که وارد مواد زاید شده باشد، ناشی شود.

ترکیب شیرابه : زمانی که دراثر تجزیه مواد، شیرابه از داخل آن‌ها به خارج تراوش می کند، تمامی مواد بیولوژیکی، شیمیایی موجود در مواد زاید را همراه دارد. جدول زیر ترکیب شیرابه مواد زاید درمحل دفن جدید وقدیم را نشان می دهد *[6]*.

جدول۱-۲ اطلاعات مربوط به ترکیب شیرابه مواد زاید جامد درمحل های دفن جدید وقدیم [۴]

اجزاء ترکیبی	محل دفن جدید (کمتراز۲سال) *mg/l*		محل دفن قدیم بیش از۱۰ سال *mg/l*
	دامنه	متداول	
BOD_5	۲۰۰۰-۳۰۰۰۰	۱۰۰۰۰	۱۰۰-۲۰۰
TOC	۱۵۰۰-۲۰۰۰۰	۶۰۰۰	۸۰-۱۶۰
COD	۶۰۰۰۰-۳۰۰۰	۱۸۰۰۰	۱۰۰-۵۰۰
کل جامدات معلقTSS	۲۰۰-۲۰۰۰	۵۰۰	۱۰۰-۴۰۰
ازت آلی	۱۰-۸۰۰	۲۰۰	۸۰-۱۲۰
ازت آمونیاکی	۱۰-۸۰۰	۲۰۰	۲۰-۴۰
نیترات	۵-۴۰	۲۵	۵-۱۰
فسفر کل	۵-۱۰	۳۰	۵-۱۰
ارتوفسفات	۴-۸۰	۲۰	۴-۸

[1] *leachate*

اجزاء ترکیبی	محل دفن جدید (کمتراز۲سال) *mg/l*		محل دفن قدیم بیش از۱۰ سال *mg/l*
	دامنه	متداول	
قلیائیت بر حسب $CaCO_3$[1]	۱۰۰۰-۱۰۰۰۰	۳۰۰۰	۵۰۰-۵۰۰۰
کلسیم	۲۰۰-۳۰۰۰	۲۰۰	۱۰۰-۴۰۰
منیزیم	۵۰-۱۵۰۰	۲۵۰	۵۰-۲۰۰
پتاسیم	۲۰۰-۱۰۰۰	۲۰۰	۵۰-۴۰۰
سدیم	۲۰۰-۲۵۰۰	۵۰۰	۱۰۰-۲۰۰
کلر	۲۰۰-۳۰۰۰	۵۰۰	۱۰۰-۴۰۰
سولفات	۵۰-۱۰۰۰	۳۰۰	۲۰-۵۰

مکانیزم‌هایی که باعث انتقال جرم از مواد زاید جامد شده و در نتیجه شیرابه تولید می‌شود به سه دسته تقسیم می‌گردد:

الف) هیدرولیز مواد زاید جامد و تجزیه بیولوژیکی

ب) حلالیت نمک‌های محلول موجود در مواد زاید

ج)لایروبی مواد ذره‌ای

که دو دسته اول بیشترین تأثیر را درکیفیت شیرآبه تولیدی از محل دفن دارد *[7]*.

مقدار شیرآبه تولیدی در محل دفن زباله شهری را می‌توان از طریق معادله ۲-۱ محاسبه کرد:

$$LP=P-(R+\Delta U+ET+\Delta U_w) \qquad ۱-۲$$

که در این معادله:

LP مقدار تولید شیرآبه، P میزان بارش، R :رواناب سطحی، ΔU: تغییر در رطوبت ذخیره خاک، ET: تبخیر از سطح خاک/تبخیر از سطح گیاهان و ΔU_w: تغییر در رطوبت اجزاء زباله می‌باشد.

میزان شیرآبه تولیدی همچنین می‌تواند از معادله ساده شده ۲-۲ محاسبه شود.

$$Q=P-R-E\ [mm/m^2] \qquad ۲-۲$$

که Q :مقدار شیرآبه، P :میانگین ارتفاع بارش سالانه محاسبه شده در لندفیل، R :رواناب سطحی در واحد سطح لندفیل و E :تبخیر به عنوان بخشی از بارش محاسبه شده در واحد سطح لندفیل می‌باشد *[8]*.

تجزیه‌پذیری بیولوژیکی با زمان متفاوت است. تغییرات تجزیه‌پذیری بیولوژیکی شیرابه بواسطه تعیین نسبت BOD_5/COD پایش می‌شود. درابتدا این نسبت حدود ۰/۵ یا بیشتر می باشد. نسبت

[1] *Calcium Carbonate*