

# Removal of High Concentrations of Sulfate from Wastewater: Evaluating Different Methods and Proposing the Best Option

Leila Davarpanah<sup>1\*</sup>, Soma Taherian<sup>2</sup>, Elham Abdollahzadeh Sharghi<sup>1</sup>

1. Assistant Professor, Environmental Group, Energy Department, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

2. MSc Graduate of Renewable Energy Engineering, Energy department, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

\* E-mail: [Ldavarpanah@merc.ac.ir](mailto:Ldavarpanah@merc.ac.ir)

Received: 25 Jul 2018 ; Accepted: 21 Nov 2018

## ABSTRACT

**Background and Objectives:** Industrial wastewaters containing high amounts of compounds such as sulfate can cause serious risks to human health and environment. Therefore, proposing practical solutions with the lowest cost and the highest efficiency for pollutants removal is of special importance. The purpose of this study is to find a suitable method for treatment wastewater containing very high amounts of sulfate.

**Methods:** This research is an experimental-research study in which four different practical methods have been investigated for treatment of sulfate containing wastewater including chemical precipitation with lime, electrocoagulation, biological degradation and thermal distillation.

**Results:** After examining the performance of different methods and considering the special characteristics of wastewater, the results showed that the methods of chemical precipitation (removal efficiency of 5%) and electrocoagulation (removal efficiency of 7%) were less efficient. The distillation process also showed an acceptable performance in removing TDS and sulfate from this wastewater (removal efficiency of 98.7%) and the biological method could function well after wastewater dilution (the removal percentage of sulfate in the first 24 hours for wastewater with dilutions of 10, 25 and 50%, are about 55, 40 and 17%, respectively).

**Conclusion:** According to the results obtained from this study, methods of chemical precipitation and electrocoagulation are proposed only as a pre-treatment method and biological treatment can be used as a supplementary treatment after pre-treatment. Distillation is also not recommended as a practical method due to high cost and energy consumption.

**Keywords:** Sulfate removal, Wastewater, Chemical precipitation, Electrocoagulation, Biological reduction, Distillation

## حذف سولفات با غلظت بالا از فاضلاب: ارزیابی روش‌های مختلف و پیشنهاد گزینه برتر

لیلا داورپناه<sup>۱\*</sup>، سوما طاهریان<sup>۲</sup>، الهام عبدالله زاده شرقی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> استادیار گروه محیط زیست، پژوهشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

<sup>۲</sup> دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی انرژی‌های تجدیدپذیر، پژوهشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۵/۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۸/۳۰

### چکیده

زمینه و هدف: فاضلاب‌های حاصل از صنایعی که حاوی مقادیر بالا از ترکیباتی مانند سولفات هستند سبب ایجاد خطرات جدی بر سلامت انسان و محیط‌زیست می‌شوند. از این رو ارائه راهکارهای عملی با کمترین هزینه و بالاترین راندمان برای حذف آن‌ها از اهمیت خاصی برخوردار است. هدف از این مطالعه یافتن روش مناسب تصفیه پساب حاوی مقادیر خیلی بالا از سولفات می‌باشد.

مواد و روش‌ها: این تحقیق یک بررسی تجربی پژوهشی بوده است که در آن چهار روش مختلف کاربردی در تصفیه فاضلاب حاوی سولفات مورد بررسی قرار است که شامل ترسیب شیمیایی با آهک، انعقاد الکتریکی، تجزیه بیولوژیکی و تقطیر حرارتی می‌باشد؛ و در نهایت میزان حذف سولفات در روش‌های مختلف با هم مقایسه شده است.

یافته‌ها: پس از بررسی عملکرد روش‌های متفاوت با توجه به ویژگیه بودن خصوصیات فاضلاب مورد بررسی نتایج نشان داد روش‌های ترسیب شیمیایی (بازده حذف ۵٪) و انعقاد الکتریکی دارای بازده پایین‌تری (بازده حذف ۷٪) می‌باشند. روش تقطیر نیز در حذف TDS و سولفات از این فاضلاب عملکرد قابل قبولی (بازده حذف ۹۸/۷٪) از خود نشان داد؛ و روش بیولوژیکی پس از رقیق‌سازی فاضلاب توانست به خوبی عمل کند (درصدهای حذف سولفات در ۲۴ ساعت اول برای فاضلاب با رقیق‌سازی‌های ۱۰، ۲۵ و ۵۰٪، بترتیب حدود ۵۵، ۴۰ و ۱۷٪ می‌باشند).

نتیجه‌گیری: طبق نتایج به دست آمده از این پژوهش روش‌های ترسیب شیمیایی و انعقاد الکتریکی تنها به‌عنوان یک روش پیش تصفیه پیشنهاد می‌شوند و روش بیولوژیکی را به‌عنوان یک مرحله تکمیلی پس از پیش تصفیه می‌توان به کار برد. روش تقطیر نیز به دلیل هزینه و مصرف انرژی بالا به‌عنوان یک روش کاربردی پیشنهاد نمی‌شود.

**کلمات کلیدی:** حذف سولفات، فاضلاب، ترسیب شیمیایی، انعقاد الکتریکی، کاهش بیولوژیکی، تقطیر

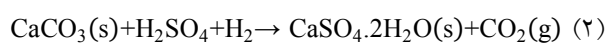
## مقدمه

داشتن منابع آب سالم برای حفظ کیفیت محیط‌زیست و رشد و توسعه اقتصادی، سیاسی، اجتماعی و فرهنگی بسیار ضروری است. رشد سریع صنایع کشور که اغلب بدون توجه به کفایت منابع آب صورت می‌پذیرد، مشکلات عدیده‌ای را در تخصیص آب کافی به نقاط مختلف جهت مصرف ایجاد کرده و فشار بیشتری بر منابع آب زیرزمینی در بسیاری از دشت‌های کشور وارد نموده است.<sup>۱</sup> مقابله با مشکلات ناشی از افت کمی و کیفی منابع آب، بدون طرح‌ریزی و اجرای برنامه‌های عملی کاهش مصرف، تصفیه فاضلاب و استفاده مجدد از آن امکان‌پذیر نخواهد بود. در این میان بخش صنعت نقش عمده‌ای در آلودگی ذخایر آب شیرین داشته و در مقابل بیشترین پتانسیل را برای کاهش مصرف و اجرای برنامه‌های مدیریتی آب و فاضلاب دارا است.<sup>۲</sup> سولفات ( $SO_4^{2-}$ ) یک ترکیب متداول و غیر سمی است که بطور طبیعی در آب و فاضلاب یافت می‌شود و در فاضلاب‌های صنعتی همچون معدن، متالورژی، نساجی، شیرابه دفنگاه، تولید کود و فاضلاب گازسوزها (Flue gas desulfurization) (FGD) با غلظت بالا موجود است.<sup>۳</sup> وجود غلظت‌های بالا از سولفات باعث معدنی‌سازی آب، خوردگی تجهیزات فلزی، آسیب به موجودات زنده، تولید سم و گاز هیدروژن سولفید در سیستم‌های فاضلاب می‌شود.<sup>۴</sup> حذف سولفات از محیط‌های آبی را می‌توان به کمک روش‌های تصفیه بیولوژیکی، فیلتراسیون، تبادل یونی/جذب و ترسیب شیمیایی انجام داد.<sup>۳</sup> به دلیل اینکه یون‌های سولفات دارای حلالیت و پایداری در محلول هستند حذف آن‌ها از پساب مشکل است بنابراین، این روش‌ها به تنهایی زیاد پربازده نمی‌باشند.<sup>۵</sup> با توجه به وجود غلظت بالای سولفات در پساب برخی صنایع خاص و لزوم کاهش آن به منظور عدم تأثیر ثانویه بر سیستم‌های تصفیه

فاضلاب و آلودگی منابع آبی، لزوم نیل به استانداردهای زیست‌محیطی آلاینده سولفات جهت خروج فاضلاب تصفیه‌شده و همچنین ناکافی بودن اطلاعات متون علمی در خصوص مدیریت این آلاینده، نگاهی جامع بر روش‌های ممکن جهت کاهش سولفات و انجام مطالعات آزمایشگاهی بیش‌ازپیش احساس می‌شود. از این‌رو، هدف اصلی در این مطالعه دستیابی به دانش فنی و انتخاب روش تصفیه‌ای مناسب جهت تصفیه فاضلاب حاوی سولفات با غلظت بالا همراه با قابلیت اجرا از لحاظ فنی و اقتصادی به گونه‌ای که کمترین اثرات مخرب زیست‌محیطی را به همراه داشته باشد، خواهد بود. روش‌هایی که برای حذف سولفات در این مطالعه بررسی و مقایسه شده است عبارت‌اند از ترسیب شیمیایی با آهک/سنگ‌آهک، فرایند انعقاد الکتریکی، احیاء بیولوژیکی و تقطیر که در ادامه اصول هر روش به اختصار توضیح داده شده است. لازم به ذکر است رویکرد مطرح شده با توجه به بررسی‌های مولفین مقاله از نوآوری ویژه‌ای برخوردار است و تا بحال مطالعه جامعی در خصوص ارزیابی روش‌های حذف سولفات با غلظت بالا در متون علمی انجام نشده است..

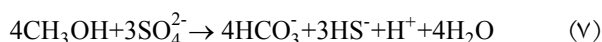
## فرآیند ترسیب شیمیایی با آهک

آهک  $Ca(OH)_2$  و سنگ‌آهک  $CaCO_3$  به‌طور معمول برای خثی‌سازی استفاده می‌شوند، همچنین می‌توان از این مواد برای حذف سولفات توسط ایجاد یک رسوب گچی  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  طبق معادلات ۱ و ۲ کمک گرفت:

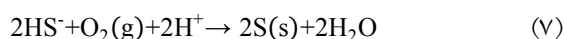


سطح غلظت سولفات توسط محلول گچی کاهش داده می‌شود که وابسته به ترکیبات و قدرت یونی محلول است. با در نظر داشتن سطح نسبی بالای سولفات باقیمانده در آب تصفیه‌شده بعد از واکنش با آهک یا سنگ‌آهک، ممکن است

هیدروژن سولفید (H<sub>2</sub>S) استوار است. در حقیقت کاهش بیولوژیکی سولفات در دو گام رخ می‌دهد. گام اول کاهش سولفات توسط احیای واپاشی توسط باکتری‌های کاهنده سولفات (SRB) طبق معادله ۷ انجام می‌شود:



سپس در مرحله دوم سولفید تولید شده طی مرحله اول توسط باکتری‌های کموتروف (Chemotrophic bacteria) (باکتری‌های بدون رنگ سولفور) و یا فتوتروف‌ها (Phototrophic bacteria) (باکتری‌های بنفش و سبز سولفوری) به سولفور عنصری (S) بر اساس معادله ۷ اکسید می‌شود:



یا



در شرایط کمبود اکسیژن (اکسیژن محلول کمتر از mg/L ۰/۱)، گوگرد جامد (S) مهم‌ترین فراورده اکسیداسیون سولفید است، درحالی‌که سولفات تحت شرایط کمبود سولفید تشکیل می‌شود. حذف سولفید بعد از گام اول با ته‌نشینی سولفید آهن فلزی (MeS) و عاری سازی H<sub>2</sub>S نیز می‌تواند انجام شود. در حضور سولفات، باکتری‌های استات‌ساز و متان‌ساز با باکتری‌های SRB برای مصرف سوبسترا رقابت می‌کنند. SRB ها به‌طور مؤثری با متان‌سازها برای سوبستراهای معمول (گاز هیدروژن و استات) رقابت می‌کنند.

### روش تقطیر

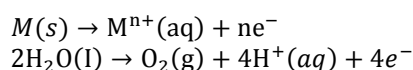
فرآیند تبخیر-تبلور یک فرآیند جداسازی شناخته‌شده است، این فرآیند به همراه فرآیند آب‌شیرین‌کن برای پساب‌هایی که دارای مواد مختلف با غلظت‌های متفاوت هستند، استفاده می‌شود. با تبخیر آب، غلظت نمک‌های معدنی محلول مانند سولفات و کلراید قلیایی افزایش می‌یابد و پس از این فرآیند تبلور آغاز می‌شود. این سیستم را می‌توان

لازم باشد که این فرآیند به‌عنوان یک مرحله پیش‌تصفیه برای فاضلاب‌هایی با غلظت بالای سولفات در نظر گرفته شود (۶).

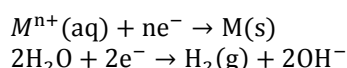
### انعقاد الکتریکی (EC) (Electrocoagulation)

فرآیند انعقاد الکتریکی یک نوع خاص از فرآیند تصفیه هست که در آن عمل انعقاد از طریق انحلال الکتروود فلزی آند که با اعمال جریان به الکتروودهای آند-کاتد انجام می‌شود، صورت می‌گیرد<sup>۷</sup>. در مقایسه با روش‌های متداول انعقاد شیمیایی، انعقاد الکتریکی دارای مزایای از جمله: میزان کمتر یون‌های منعقدکننده مورد نیاز، میزان بیشتر حذف آلاینده، عدم نیاز به اضافه کردن مواد شیمیایی و در نتیجه جلوگیری از ایجاد آلودگی ثانویه و کاهش میزان لجن تولیدی که نیازمند دفع است، زمان واکنش کم و بنابراین اندازه کوچکتر راکتور، بهره‌برداری و نگهداری ساده، قابلیت انتخاب، انعطاف‌پذیری، سازگاری با محیط زیست، ایمنی و مقرون‌به‌صرفه بودن از نظر اقتصادی است<sup>۸</sup>. در این روش نیازی به استفاده از مواد شیمیایی به‌عنوان منعقدکننده نیست و یون‌های فلزی حاصل از عبور جریان مستقیم از سلول الکتروشیمیایی، هیدرولیز گردیده و یون‌های فلزی هیدروکسید تولید می‌کنند. میزان حلالیت ترکیبات هیدروکسید فلزی به pH محلول و قدرت یونی آن وابسته است<sup>۹</sup>. بطور کلی مکانیسم‌های ذیل می‌توانند بیانگر فرآیند انعقاد الکتریکی باشند. در این معادلات M بیانگر فلز مورد استفاده به‌عنوان الکتروود است<sup>۱۰</sup> (معادلات ۳ تا ۶):

در آند (۳ و ۴):



در کاتد (۵ و ۶):



### حذف سولفات توسط فرآیند کاهش بیولوژیکی<sup>۱۱</sup>

سیستم‌های حذف بیولوژیکی سولفات بر پایه کاربرد سولفات به‌عنوان اکسید شونده و در نتیجه کاهش آن به

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود پساب مورد مطالعه، با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی که دارد (pH بسیار پایین و مقادیر سولفات بسیار بالا) در دسته پساب‌های خاص قرار می‌گیرد که تصفیه آن لزوماً نیاز به مراحل متعددی دارد. لازم به ذکر است مطالعات آزمایشگاهی با هدف حذف سولفات از این فاضلاب انجام گرفت و حذف COD در دستور کار نبود.

### روش انعقاد شیمیایی (آهک زنی)

جهت انجام تست‌های انعقاد شیمیایی محلول آهکی به غلظت ۲۰ گرم بر لیتر آماده گردید<sup>۴</sup>، سپس در مدت‌زمان ۲ دقیقه با دور ۱۵۰ rpm در دستگاه جار عمل اختلاط انجام شد. پس از آن ۳۰ سی‌سی از محلول آماده‌شده به یک لیتر از پساب مذکور اضافه‌شده و به مدت ۲۰ دقیقه با دور ۳۰ rpm عمل اختلاط صورت گرفت.

برای پساب‌هایی که دارای غلظت بالایی از نمک‌ها هستند استفاده کرد<sup>۱۲</sup>. تبخیر توسط برخی از پارامترها نظیر غلظت اولیه نمک‌ها و مواد آلی تحت تأثیر قرار می‌گیرد. تقطیر در خلأ نوعی از فناوری می‌باشد که توسط این روش می‌توان پساب را در دمایی کمتر تبخیر کرد<sup>۱۳</sup>.

همان‌طور که در ادامه بیان خواهد شد، نمونه فاضلاب تهیه شده جهت مطالعه حاوی مقادیر بسیار بالایی از سولفات می‌باشد. بنابراین در این مقاله هدف یافتن روشی مناسب جهت کاهش غلظت سولفات در اینگونه فاضلاب‌های ویژه است.

### مواد و روش‌ها

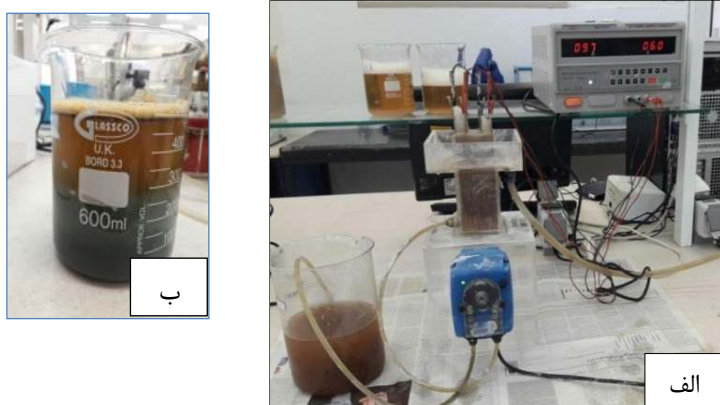
نمونه فاضلاب مورد استفاده از واحد اسید اویل یکی از کارخانه‌های تولید و تصفیه روغن خوراکی تهران تهیه گردید و پس از حمل به آزمایشگاه در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری گردید. مشخصات فاضلاب مورد نظر در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: خصوصیات فاضلاب خروجی بخش اسید اویل

واحد	غلظت	پارامتر
---	۲/۵۶	pH
mS/cm	۶۰/۶	هدایت
g/L	۴۲	TDS
%	۴۰/۳	شوری
mg/l	۱۶۱۰۰	COD
NTU	۴۳۷/۵	کدورت
mg/l	۵۷۰۰۰	سولفات
mg/l	۱۴۱۷۰	فسفات
mg/l	۴۲/۵	کلراید
mg/l	۱۱۶	نیتрат
g/L	۲/۵۵	TSS

جدول ۲: شرایط آزمایشات انعقاد الکتریکی

pH	شدت جریان (A)	تعداد الکتروود	نوع الکتروود
۸	۱۰	۴	استیل



شکل ۱: شماتیک فرایند تصفیه فاضلاب حاوی سولفات توسط سیستم انعقاد الکتریکی (الف) و فاضلاب خروجی از سیستم با الکتروود آهن (ب)

### روش انعقاد الکتریکی

در این تحقیق بررسی حذف سولفات به کمک فرایند انعقاد الکتریکی در یک راکتور آزمایشگاهی انجام گردید. جهت تنظیم pH پساب مورد استفاده از NaOH ۱۲/۵ مولار استفاده شد. برای انجام آزمایشات انعقاد الکتریکی، از یک راکتور پیوسته EC به حجم ۵۰۰ میلی لیتر استفاده گردید (شکل ۱). به منظور تأمین جریان الکتریسیته مورد نظر از منبع تغذیه (MASTECH-HY36010MR-China) استفاده شد. در این سیستم از ۴ عدد الکتروود از جنس استیل و آهن با ابعاد ۱۲×۵/۵ سانتی متر و به ضخامت ۱ mm استفاده گردید. ناخالصی های سطح الکتروودها قبل از استفاده در راکتور به وسیله سنباده تمیز و سپس با اسید هیدروکلریک یک نرمال و آب مقطر شستشو داده شد. شرایط آزمایشات انجام شده در جدول ۲ ارائه شده است.

### روش بیولوژیکی

در این روش به منظور بررسی حذف بیولوژیکی سولفات در ابتدا با تهیه یک مجموعه ای از ظروف شیشه ای ۱۱۰ میلی لیتری (با حجم مفید ۱۰۰ میلی لیتر)، خوراک دهی مناسب به آنها و تنظیم دما و pH نمونه ها، شرایط لازم برای

باکتری های احیا کننده سولفات از مخلوط میکروبی گرفته شده از قسمت لجن برگشتی تصفیه خانه یکی از کشتارگاه های دام و طیور در جنوب تهران فراهم گردید. به علت غلظت بالای سولفات موجود در فاضلاب، طراحی آزمایشات با رقیق سازی های مختلف به صورت ۱۰٪ (۱۰٪ پساب + ۹۰٪ آب)، ۲۵٪ (۲۵٪ پساب + ۷۵٪ آب)، ۵۰٪ (۵۰٪ پساب + ۵۰٪ آب) و خالص (بدون آب) و با دو بار تکرار انجام گردید. سرم باتل ها با دمیدن گاز نیتروژن بی هوازی شد و درب آنها محکم بسته شد. سپس نمونه ها در شیکر انکوباتر (Korea-WiseCube) با دور rpm ۱۷۰ و در دمای محیط قرار داده شدند. شکل ۲ تصاویر نمونه ها را نشان می دهد.



استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (UV/VIS Spectrometer) مورد ارزیابی قرار گرفت ۱۶۱۵.

## یافته‌ها

تأثیر اضافه نمودن محلول ۲۰ گرم بر لیتر آهک به پساب باعث حذف ۵ درصدی سولفات بوده است (حذف سولفات به میزان ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر). با توجه به غلظت اولیه بالای سولفات، پساب مذکور یک پساب خاص تلقی می‌شود بنابراین فرآیند آهک زنی که جزو فرآیندهای شیمیایی متداول به‌منظور انعقاد و لخته‌سازی محسوب می‌شود در اینجا به‌تنهایی برای حذف مقادیر بالای سولفات جوابگو نیست. از اینرو در مرحله بعد آزمایشات انعقاد الکتریکی با آهک زنی اولیه انجام گرفت. نتایج حاکی از آن بود که تأثیر فرآیند انعقاد الکتریکی بر حذف سولفات از محیط آبی در جریان اعمالی  $23 \text{ mA/cm}^2$  و  $\text{pH}=8$  بسیار ناچیز است (در حد  $4000-2000 \text{ mg/L}$  کاهش ۷ درصدی)، بطوریکه، اگر کاهش قابل توجه یون سولفات مدنظر باشد برای این فاضلاب با خصوصیات ویژه این روش به‌تنهایی پاسخگو نخواهد بود. در جدول ۳ شرایط انجام آزمایشات ترسیب شیمیایی و انعقاد الکتریکی نشان داده شده است. همچنین در شکل ۴ که در ادامه نیز ارائه شده است، شرایط موجود در جدول ۳ و نتایج آزمایشات به صورت نمودار ستونی رسم شده است.

## نتایج میزان غلظت سولفات و TDS نهایی در آزمایشات

تقطیر فاضلاب مورد مطالعه در طی سه مرحله نیز به ترتیب در شکل ۵ و ۶ آورده شده است. همانطور که از نمودار استنباط می‌شود، پس از ۳ بار تقطیر درصد حذف

شکل ۲: شماتیک سرم باتل‌ها با رقیق‌سازی متفاوت



شکل ۳: شماتیک سیستم تقطیر آزمایشگاهی

## روش تقطیر

در این روش به کمک یک دستگاه مبرد آزمایشگاهی و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد عمل تقطیر جهت جداسازی یون سولفات انجام گردید (تصویر ۳). برای دستیابی به حذف بیشتر عمل تقطیر طی سه مرحله تکرار گردید. تصویر سیستم تقطیر مورد استفاده در شکل ۳ نشان داده شده است. در پایان هر مرحله از آزمایشات مقدار TDS نمونه‌های تقطیرشده به‌وسیله دستگاه مولتی‌پارامتر (HACK-HQ40d, USA) اندازه گرفته شد.

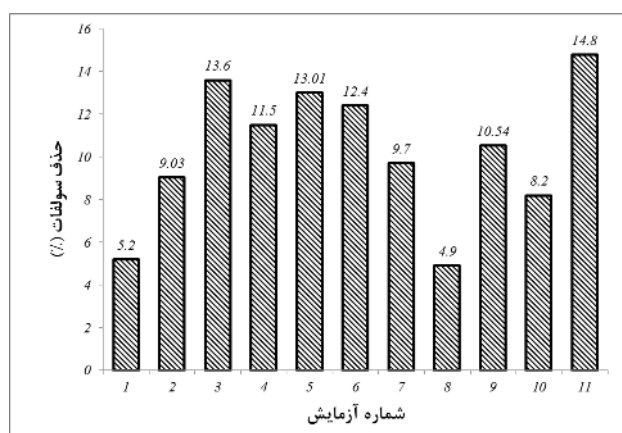
جهت سنجش میزان حذف سولفات از پساب، روش توربیدیمتری (Method 9038-EPA) با استفاده از محلول بافر سولفات و کلرید باریم استفاده گردید. در این روش ۱۰ میلی‌لیتر نمونه را در داخل ارلن ۲۵ میلی‌لیتری ریخته و سپس ۲ میلی‌لیتر بافر سولفات (Conditioning reagent) (۳۰ mL) HCl، ۳۰۰ mL آب دیونیزه، ۷۵ g NaCl، ۱۰۰ mL اتانول ۹۵٪ و ۵۰ mL گلیسرول) به آن اضافه گردید. سپس نمونه‌ها با استفاده از استریر توسط مگنت مخلوط شدند. در هنگام مخلوط کردن به مقدار ۰/۱ میلی‌گرم کلرید باریم به نمونه اضافه شد و به مدت یک دقیقه در سرعت ثابت هم زده شدند. سپس جذب نوری نمونه در طول موج ۴۲۰ نانومتر با

سولفات به ۹۸/۷٪ می‌رسد که نشانگر موثرتر بودن این روش

نسبت به سایر روش‌ها می‌باشد.

**جدول ۳:** نتایج آزمایشات ترسیب شیمیایی و انعقاد الکتریکی بر نمونه فاضلاب

شماره آزمایش در نمودار ۴	شرایط انجام آزمایشات انعقاد الکتریکی
۱	آهک زنی (۲۰ g/l)
۲	آهک زنی بعد از EC، استفاده از کمک منعقد کننده کاتیونی، pH=۲/۵
۳	آهک زنی بعد از EC، pH=۲/۵
۴	آهک زنی قبل از EC، pH=۲/۵
۵	آهک زنی قبل از EC، استفاده از کمک منعقد کننده کاتیونی، pH=۲/۵
۶	آهک زنی قبل از EC، استفاده از کمک منعقد کننده کاتیونی، pH=۸
۷	آهک زنی (۱ g/l) قبل از EC، کمک منعقد کننده کاتیونی pH=۸، الکتروود استیل
۸	بدون آهک، pH=۷ الکتروود استیل
۹	آهک زنی (۲۰ g/l) قبل از EC، استفاده از کمک منعقد کننده کاتیونی، pH=۸، الکتروود استیل
۱۰	بدون آهک، pH=۲/۵، الکتروود استیل
۱۱	آهک زنی (۴۰ g/l) قبل از EC، استفاده از کمک منعقد کننده کاتیونی، pH=۷، الکتروود استیل

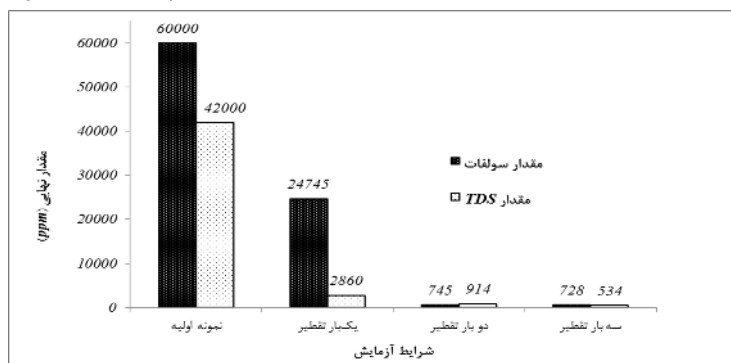


**شکل ۴:** نتایج درصد حذف سولفات به کمک روش انعقاد الکتریکی



حذف سولفات با غلظت بالا از فاضلاب: ارزیابی روش‌های مختلف و پیشنهاد گزینه برتر

شکل ۵: تصاویر رنگ فاضلاب تصفیه شده طی فرایند تقطیر (از راست به چپ به ترتیب مراحل ۱ تا ۳).



شکل ۶: نتایج تصفیه به کمک روش تقطیر

در جریان است و خوراک ورودی به سیستم نیز با نرخ  $M_f$  از دمای ورودی  $T_f$  تا نقطه جوش  $T_b$  افزایش دما پیدا می‌کند. بنابراین میزان انرژی حرارتی طی فرآیند تبخیر از فرمول ۹ قابل محاسبه است:

$$Q = M_f C_p (T_b - T_f) + M_d \lambda_V = M_S \lambda_S \quad (9)$$

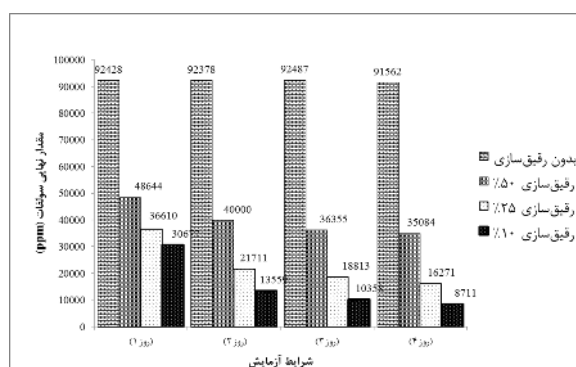
که در معادله فوق  $Q$  میزان انرژی گرمایی،  $C_p$  میزان ظرفیت گرمایی خوراک (فاضلاب)،  $M_d$  نرخ جرمی بخار و  $\lambda$  گرمان نهان تبخیر می باشد<sup>۱۷</sup>.

اما با توجه به اینکه در این مطالعه اطلاعات فوق برای پساب مورد مطالعه در دسترس نبوده است، محاسبه گرمای لازم برای تبخیر و در نهایت تقطیر میسر نشد. نتایج آزمایش‌های بیولوژیکی طی مدت چهار روز در شکل ۷ رسم شده است.

در شکل ۶ نتایج تصفیه به روش تقطیر بصورت نمودار ستونی مشاهده می شود.

جهت محاسبه میزان انرژی مصرف شده برای سیستم تقطیر مورد استفاده در این پژوهش می توان از توان مصرفی دستگاه مبدل حرارتی مورد استفاده در این سیستم کمک گرفت. با توجه به اینکه در این ۳ مرحله از فرایند تقطیر به طور تقریبی سیستم به مدت ۲ ساعت در حال کار بوده است، میزان انرژی مصرفی برای این مقدار سیستم  $2304 \text{ kJ}$  برآورد خواهد شد.

اگرچه میزان انرژی مصرفی جهت فرایند تقطیر را می توان با توجه به میزان انرژی حرارتی مصرفی بدست آورد اما، این میزان انرژی تحت اثر عواملی چون نوع خوراک ورودی (آب، پساب یا آب دریا)، میزان نمک، بخار تشکیل شده و حرارت بخار تشکیل شده می باشد. در سیستم تبخیر بخار با نرخ  $M_S$



**شکل ۷:** نتایج آزمایشات تصفیه به کمک روش بیولوژیکی

مرتبط با مدلسازی فرایندهای ترسیب شیمیایی می‌تواند عملکرد این فرایندها را قبل از خرید مواد شیمیایی و انجام فرایند آزمایش نماید.

در مطالعاتی که پیش‌تر انجام شده نشان‌دهنده این است که سیستم انعقاد الکتریکی برای غلظت‌های پایین از سولفات پاسبخگو می‌باشد طوری که هوشیار حسینی و همکاران در بررسی خود بر فاضلاب حاوی  $1000 \text{ mg/L}$  سولفات از فاضلاب سنتزی به حداکثر راندمان  $71\%$  دست یافتند.<sup>۲۰</sup> در مطالعه‌ای دیگر که توسط دنسمر (Densmore) بر روی آب لب شور (brackish groundwater) با غلظت  $1700 \text{ mg/L}$  سولفات و با چگالی جریان  $7 \text{ mA/cm}^2$  انجام شد، به میانگین حذف سولفات  $40\%$  گزارش شد.<sup>۱۹</sup> همچنین کاشی و همکاران در مطالعه‌ای که بر روی حذف سولفات از نمونه آبی حاوی  $100 \text{ mg/L}$  سولفات به کمک روش انعقاد الکتریکی با الکتروود مس، توانستند به بازده  $100\%$  حذف سولفات برسند.<sup>۲۱</sup> گیرسچی و کوپچ (Girczy and Kupich) بر تصفیه آب آلوده از نقاط مختلف معدن آهن با غلظت بالای سولفات (غلظت‌های  $10560 - 996 \text{ mg/L}$ ) با استفاده از سیستم الکتروشیمیایی مطالعه نموده و دریافتند که لخته هیدروکسید آلومینیوم توسط الکتروود آند آلومینیومی در شرایط بازی تولید و یون سولفات به‌صورت سولفات کلسیم در pH حدود  $11/5$  رسوب نموده است.<sup>۲۲</sup> بنابراین با توجه به مطالعات پیشین می‌توان گفت روش انعقاد الکتریکی را می‌توان در حذف سولفات جایگزین روش انعقاد شیمیایی کرد اما با توجه به pH پایین و غلظت بالای سولفات پساب مطالعه حاضر، روش انعقاد الکتریکی تنها به‌عنوان یک روش پیش تصفیه پیشنهاد می‌گردد. اگرچه روش تقطیر پساب قادر به حذف مقادیر بالایی از سولفات است اما برای حذف  $100\%$  سولفات و تولید  $3/8$  لیتر آب خالص نیاز به  $4$  ساعت حرارت دهی پساب می‌باشد که این بدان معنی است حذف کامل

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان ماند در هر چهار نمونه میزان حذف سولفات افزایش یافته است. در حدفواصل روز اول به‌روز دوم میزان حذف بالاتر از سایر روزها بوده است که نشانگر عملکرد باکتری‌های SRB موجود در لجن در  $24$  ساعت اول دارد. درصدهای حذف سولفات در  $24$  ساعت اول برای فاضلاب با رقیق‌سازی‌های  $10$ ،  $25$  و  $50\%$ ، بترتیب حدود  $55$ ،  $40$  و  $17\%$  می‌باشند.

**بحث**

طبق مطالعه‌ای که در کشور آفریقای جنوبی بر فاضلاب حاوی  $3000 \text{ mg/L}$  سولفات حاصل از صنعت معدن انجام شد، پس از فرآیند آهک زنی مقدار سولفات به  $1900 \text{ mg/L}$  کاهش یافت؛ که این بیانگر آن است که آهک زنی را می‌توان به‌عنوان یک مرحله پیش تصفیه پیشنهاد داد.<sup>۱۱</sup> رسوب گچی نامحلول یک محصول جانبی حاصل از این فرآیند شیمیایی می‌باشد که به دلیل تغییر pH که رخ می‌دهد، حاصل می‌شود.<sup>۱۸</sup> در مطالعاتی که بر روی تاثیر فرآیند آهک زنی جهت کاهش سولفات در صنایع معدن انجام گرفت، این نتیجه حاصل شد که آهک قادر به حذف غلظتی کمتر از  $1000 \text{ mg/L}$  می‌باشد.<sup>۱۹</sup> بنابراین در پساب مورد مطالعه در تحقیق حاضر همان‌طور که ذکر شد به دلیل غلظت بالای سولفات ( $50000 - 60000 \text{ mg/L}$ )، میزان حذف سولفات بسیار ناچیز مشاهده شد، همچنین حجم رسوبات گچی حاصل از فرآیند آهک‌زنی زیاد خواهد بود که می‌توان از آن علاوه بر این پساب چون حاوی روغن می‌باشد رسوب گچی خالص نخواهد بود و برای استفاده از رسوب گچی باید روغن جدا شود که این نیاز به صرف هزینه خواهد بود. همچنین ماتریس فاضلاب، pH و یون‌های موجود در آن تعیین‌کننده ترتیب واکنش‌های شیمیایی می‌باشند که بهره‌گیری از نرم‌افزارهای

سولفات نیازمند صرف انرژی زیاد و به دنبال آن صرف هزینه بالاست<sup>۲۳</sup>. بنابراین در متون علمی این روش برای مقادیر بالای حذف سولفات مورد مطالعه قرار نگرفته است. جنگ (Jong) و همکاران در یک رآکتور بی‌هوازی با جریان بالارو و با استفاده از باکتری‌های SRB میزان احیای سولفات (غلظت اولیه ۲۵۰۰ mg/L) و ترسیب فلزات سنگین را از فاضلاب صنعت معدن مورد مطالعه قراردادند و سولفات را به میزان ۸۲٪ حذف کردند<sup>۲۴</sup>. تحلیل نتایج آزمایش‌های مربوط به امکان‌سنجی حذف و کاهش یون‌های سولفات در پساب واحد ABS که توسط علیزاده و همکاران انجام شد، حاکی از آن است استفاده از روش‌های بیولوژیکی یکی از مناسب‌ترین گزینه‌ها برای کنترل پساب محتوی سولفات می‌باشد. نتایج آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی حاکی از امکان حذف بیش از ۸۶ درصد یون‌های سولفات موجود در پساب به روش بیولوژیکی غیر هوازی می‌باشد<sup>۲۵</sup>. بنابراین با توجه به مطالعات موجود و نتایج پژوهش حاضر می‌توان گفت روش بیولوژیکی عملکرد مناسبی در حذف سولفات دارد. البته بررسی‌های مقدماتی جهت نیل به بازده بالا در فرایند احیاء بیولوژیکی پیش‌نیاز طراحی می‌باشد. در بیشتر مطالعات انجام گرفته در زمینه تصفیه پساب به کمک روش تقطیر، روش مورد استفاده تقطیر غشایی یا خلا بوده است و متاسفانه منبعی در زمینه تقطیر حرارتی پساب وجود نداشته است.

## تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله حاضر از پژوهشگاه مواد و انرژی بابت حمایت مالی انجام شده تشکر و قدردانی می‌نمایند.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش روش‌های مختلف تصفیه فاضلاب حاوی سولفات مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. با توجه به مقادیر بالای سولفات موجود در پساب مورد مطالعه و دارا بودن pH اسیدی، این پساب جزو پساب‌های ویژه تلقی می‌دهد گردد، بطوریکه جهت تصفیه آن نیاز به مطالعات گسترده‌تر و بررسی‌های بیشتر است. همچنین تنها یک روش تصفیه برای این نوع پساب پاسخگو نیست. روش ترسیب شیمیایی به کمک آهک یکی از انواع روش‌های کاربردی در تصفیه فاضلاب‌های حاوی سولفات است اما با توجه به ویژه بودن این نوع پساب تنها می‌توان به‌عنوان یک روش پیش تصفیه آنرا پیشنهاد نمود. جهت مرحله نهایی تصفیه از روش بیولوژیکی میتوان استفاده کرد، در عین حال روش‌های بیولوژیکی برای حذف بیولوژیکی سولفات در غلظت‌های اولیه بالا سبب ایجاد سمیت برای باکتری‌ها می‌گردد که برای جلوگیری از مسئله، مدت‌زمان سازش زیادی را باید اعمال نمود که این موضوع از محدودیت‌های این روش محسوب می‌گردد. سایر روش‌های تصفیه‌ای مورد مطالعه دارای هزینه بالا هستند که از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نمی‌باشند؛ بنابراین برای تصفیه کامل فاضلاب با این شرایط ویژه نیاز به آنالیز کامل و بررسی سایر یون‌های موجود در پساب برای یافتن بهترین منعقد کننده و سپس سازگاری باکتری‌ها احیاکننده سولفات با فاضلاب مذکور برای تصفیه بیولوژیکی است.

## References

- Ahmedi M, Tajrishi M, Abrishamchi A. Technical and Economic comparison of conventional wastewater treatment systems in the sugar industries in Iran. J Water Wastewater 2005;53:54-61. [In Persian]
- Alavi SZ, Mojtahedzadeh H, Amin F SA. Relationship between emotional intelligence and organizational commitment in Iran's Ramin thermal power plant. Procedia. Soc Behav Sci 2013;84:815-9.
- Dou W, Zhou Z, Jiang L, Jiang A, Huang R. Sulfate removal from wastewater using ettringite precipitation : Magnesium ion inhibition and process optimization. J

- Environ Manage 2017;196:518–26.
4. Cao, W., Dang, Z., Zhou, X.Q., Yi, X.Y., Wu, P.X., Zhu, N.W., Lu GN. Removal of sulphate from aqueous solution using modified rice straw: preparation, characterization and adsorption performance. *Carbohydr Polym* 2011;85:571–7.
  5. Mamelkina MA, Cotillas S, Lacasa E, S??ez C, Tuunila R, Sillanp???? M, et al. Removal of sulfate from mining waters by electrocoagulation. *Sep Purif Technol* 2017;182:87–93.
  6. Environmental L. Treatment of Sulphate in Mine Effluents. Executive Summary, Sulphate Treatment Technoly. 2003;(October):1–129.
  7. Bazrafshan E, Kord Mostafapour F F, M, Ownagh K JMH. Application of Combined Chemical Coagulation-Electro Coagulation Process for Treatment of the Zahedan Cattle Slaughterhouse Wastewater. *Iran J Health Environ* 2012;5(3):283–94. [In Persian]
  8. Moussavi G, Majidi F FM. The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation processs. *Desalination* 2011;280(1):127–33.
  9. Daneshvar N, Oladegaragoze A D, N. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. *J Hazard Mater* 2006;129(1):116–22.
  10. C.B.Shivayogimath PK. Treatment of Tannery Effluent Using Electrocoagulation. *Int J Innov Res Sci Eng Technol* 2015;4(7):1409-15.
  11. RJ B, RJ C, J E, J C, Wood A, Barta J EP. A review of sulfate removal options for mine waters, In *Mine water. Proc Int Mine Water Assoc Symp.* 2004;2:75–91.
  12. Ma J, Ma Z, Yan J, Ni M, Cen K. Development of an evaporation crystallizer for desalination of alkaline organic wastewater before incineration. *J Zhejiang Univ Sci* 2005;6A(10):1101–6.
  13. McCabe DL, Vivona MA. Treating process wastewater employing vacuum distillation using mechanical vapor recompression. *Environ Prog* 1999;18(1):30–3.
  14. Georgiou D, Georgiou D, Aivazidis a, Aivazidis a, Hatiras J, Hatiras J, et al. Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. *Water Res* 2003;37:2248–50.
  15. Annual Book of ASTM Standards, Part 31, “Water,” Standard D516-68, Method B, p. 430 (1976).
  16. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th ed., p. 496, Method 427C, (1975).
  17. El-Dessouky HT, Ettouney HM. *Fundamentals of Salt Water Desalination* 2002. 24 p.
  18. Tahija ,D\, Huang, H-H., Flores, C., and Shi Y. On the treatment of Berkerley Pit Water. *Proceedings Mineral and Hazardous Waste Processing Symposium. Butte Mont.* 1990.
  19. Geldenhuys, A.J., Maree, J.P., de Beer, M. and Hlabela P. An integrated limestone/lime process for partial sulfate removal. *Proc Environ Responsible Min South Africa.* 2001;
  20. GM. D. *Electrocoagulation for sulfate removal.* 2015;
  21. Giti Kashi, Abbas Rezaii, Ahmad Jafari Joneydi, Alireza Khataii HM. Investigation of the removal of sulfate from drinking water by electrochemical method. In: *National Water Conference with Clean Water Approach.* 2010. [In Persian]
  22. Girczy, J. and Kupich I. Reduction of sulphate ions concentration in discharge waters from ZnPb mine. *Physicochem Probl Miner Process* 2006;40:125–34.
  23. <https://www.lenntech.com/>.
  24. Jong T PD. Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. *Water Res* 2003;37(14):3379–89.
  25. A.Alizadeh, F.Seyednajafi. Investigation of the reduction of sulfate ion concentration in the effluent unit effluent effluent Non-aerobic biological treatment. In: *First Iranian Petrochemical Conference.* 2008. [In persian]