

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

Leila Davarpanah^{1*}, Soma Taherian², Elham Abdollahzadeh Sharghi¹

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: L.davarpanah@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 بالا از فاضلاب: ارزیابی روش‌های مختلف و پیشنهاد گزینه برتر

لیلا داورپناه^{۱*}، سوما طاهریان^۱، الهام عبداللهزاده شرقی^۱

^۱ استادیار گروه محیط زیست، پژوهشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۲ دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی انرژی های 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 این‌رو 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 درنهایت میزان حذف سولفات در روش‌های مختلف باهم مقایسه شده است.

یافته‌ها: پس از بررسی عملکرد روش‌های متفاوت با توجه به ویژه بودن خصوصیات فاضلاب مورد بررسی نتایج نشان داد روش‌های ترسیب شیمیایی (بازدۀ حذف ۵٪) و انعقاد الکتریکی دارای بازده پایین‌تری (بازدۀ حذف ۷٪) می‌باشند. روش تقطیر نیز در حذف TDS و سولفات از این فاضلاب عملکرد قابل قبولی (بازدۀ حذف ۹۸٪) 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 ۴۰، ۵۵ و ۱۷٪ می‌باشند).

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

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

مقدمه

فاضلاب و آلودگی منابع آبی، لزوم نیل به استانداردهای زیست‌محیطی آلاینده سولفات‌ها جهت خروج فاضلاب تصفیه شده و همچنین ناکافی بودن اطلاعات متون علمی در خصوص مدیریت این آلاینده، نگاهی جامع بر روش‌های ممکن جهت کاهش سولفات‌ها و انجام مطالعات آزمایشگاهی بیش از پیش احساس می‌شود. از این‌رو، هدف اصلی در این مطالعه دستیابی به دانش فنی و انتخاب روش تصفیه‌ای مناسب جهت تصفیه فاضلاب حاوی سولفات‌ها با غلظت بالا همراه باقابلیت اجرا از لحاظ فنی و اقتصادی به گونه‌ای که کمترین اثرات مخرب زیست‌محیطی را به همراه داشته باشد، خواهد بود. روش‌هایی که برای حذف سولفات‌ها 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 تابحال مطالعه جامعی در خصوص ارزیابی روش‌های حذف سولفات‌ها با غلظت بالا در متون علمی انجام نشده است..

فرایند ترسیب شیمیایی با آهک

آهک ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) و سنگ‌آهک (CaCO_3) به طور معمول برای ختنی‌سازی استفاده می‌شوند، همچنین می‌توان از این مواد برای حذف سولفات‌ها توسط ایجاد یک رسوب گچی

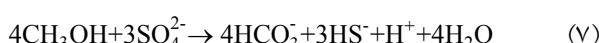
($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) طبق معادلات ۱ و ۲ کمک گرفت:



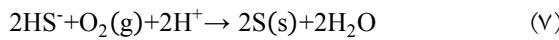
سطح غلظت سولفات‌ها توسط محلول گچی کاهش داده می‌شود که وابسته به ترکیبات و قدرت یونی محلول است. با در نظر داشتن سطح نسبی بالای سولفات‌ها باقیمانده در آب تصفیه شده بعد از واکنش با آهک یا سنگ‌آهک، ممکن است

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 کفايت منابع آب صورت می‌پذيرد، مشكلات عديده‌ای را در تخصيص آب کافي به نقاط مختلف جهت مصرف ايجاد كرده و فشار بيشتری بر منابع آب زيرزميني در بسياري از دشت‌های کشور وارد نموده است.^۱ مقابله با مشكلات ناشی از افت کمي و كيفي منابع آب، بدون طرح ريزى و اجرای برنامه‌های عملی کاهش مصرف، تصفیه فاضلاب و استفاده مجدد از آن امكان‌پذير نخواهد بود. در اين ميان بخش صنعت نقش عمده‌ای در آلودگی ذخایر آب شيرین داشته و در مقابل بيشترین پتانسيل را برای کاهش مصرف و اجرای برنامه‌های مدیريتي آب و فاضلاب دارا است.^۲ سولفات (SO_4^{2-}) يك تركيب متداول و غير سمي است که بطور طبيعى در آب و فاضلاب يافت می‌شود و در فاضلاب صناعي همچون معدن، مطالوژى، نساجى، شيرابه دفنگاه، توليد کود و فاضلاب گازسوزها (Flue gas desulfurization) (FGD) با غلظت بالا موجود است.^۳ وجود غلظت‌های بالا از سولفات‌ها باعث معادنى‌سازی آب، خوردگى تجهيزات فلزى، آسيب به موجودات زنده، توليد سم و گاز هيدروژن سولفيده در سистем‌های فاضلاب می‌شود.^۴ حذف سولفات‌ها از محیط‌های آبی را می‌توان به کمک روش‌های تصفیه بیولوژیکی، فيلتراسيون، تبادل یونی/جذب و ترسیب شیمیایی انجام داد.^۵ به دليل اينکه یون‌های سولفات دارای حلاليت و پايداري در محلول هستند حذف آن‌ها از پساب مشكل است بنابراین، اين روش‌ها به تنهائي زياد پربازده نمی‌باشنند.^۶ با توجه به وجود غلظت بالاي سولفات‌ها در پساب برخى صنایع خاص و لزوم کاهش آن بهمنظور عدم تأثير ثانويه بر سیستم‌های تصفیه

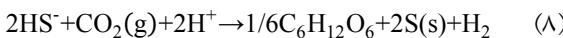
هیدروژن سولفید (H_2S) استوار است. در حقیقت کاهش بیولوژیکی سولفات در دو گام رخ می‌دهد. گام اول کاهش سولفات توسط احیای واپاشی توسط باکتری‌های کاهنده سولفات (SRB) طبق معادله ۷ انجام می‌شود:



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



یا



در شرایط کمبود اکسیژن (اکسیژن محلول کمتر از mg/L ، گوگرد جامد (S) مهم‌ترین فراورده اکسیداسیون سولفید است، در حالی‌که سولفات تحت شرایط کمبود سولفید تشکیل می‌شود. حذف سولفید بعد از گام اول با تهشیین سولفید آهن فلزی (FeS) و عاری سازی H_2S نیز می‌تواند انجام شود. در حضور سولفات، باکتری‌های استات‌ساز و متان‌ساز با SRB باکتری‌های SRB برای مصرف سوبسترا رقابت می‌کنند. هیدروژن مؤثری با متان سازها برای سوبستراها معمول (گاز هیدروژن و استات) رقابت می‌کنند.

روش تقطیر

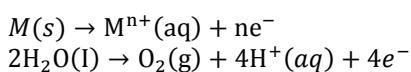
فرآیند تبخیر-تببور یک فرآیند جداسازی شناخته شده است، این فرآیند به همراه فرآیند آب‌شیرین کن برای پساب‌هایی که دارای مواد مختلف با غلظت‌های متفاوت هستند، استفاده می‌شود. با تبخیر آب، غلظت نمک‌های معدنی محلول مانند سولفات و کلراید قلیایی افزایش می‌یابد و پس از این فرآیند تبلور آغاز می‌شود. این سیستم را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

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

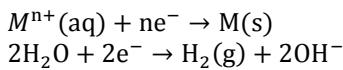
انعقاد الکتریکی (EC)

فرآیند انعقاد الکتریکی یک نوع خاص از فرآیند تصفیه هست که در آن عمل انعقاد از طریق اتحال کترود فلزی آند که با اعمال جریان به الکترودهای آند-کاتد انجام می‌شود، صورت می‌گیرد.^۷ در مقایسه با روش‌های متداول انعقاد شیمیایی، انعقاد الکتریکی دارای مزایای از جمله: میزان کمتر یون‌های منعقدکننده موردنیاز، میزان بیشتر حذف آلاند، 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 محیط‌زیست، ایمنی و مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی است.^۸ در این روش نیازی به استفاده از مواد شیمیایی به عنوان منعقد کننده نیست و یون‌های فلزی حاصل از عبور جریان مستقیم از سلول الکتروشیمیایی، هیدرولیز گردیده و یون‌های فلزی هیدروکسید تولید می‌کنند. میزان حلایت ترکیبات هیدروکسید فلزی به pH محلول و قدرت یونی آن وابسته است.^۹ بطور کلی مکانیسم‌های ذیل می‌توانند بیان‌گر فرآیند انعقاد الکتریکی باشند. در این معادلات M بیان‌گر فلز مورد استفاده به عنوان الکترود است^(۱۰) (معادلات ۳ تا ۶):

در آند (۳ و ۴):



در کاتد (۵ و ۶):



حذف سولفات توسط فرآیند کاهش بیولوژیکی^(۱۱)

سیستم‌های حذف بیولوژیکی سولفات بر پایه کاربرد سولفات به عنوان اکسید شونده و درنتیجه کاهش آن به

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود پساب موردمطالعه، 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^{۱۴}، سپس در مدت زمان ۲ دقیقه با دور ۱۵۰ rpm در دستگاه جار عمل اختلاط انجام شد. پس از آن ۳۰ سی سی از محلول آماده شده به یک لیتر از پساب مذکور اضافه شده و به مدت ۲۰ دقیقه با دور ۳۰ rpm عمل اختلاط صورت گرفت.

برای پساب‌هایی که دارای غلظت بالایی از نمک‌ها هستند استفاده کرد^{۱۵}. تبخیر توسط برخی از پارامترها نظری غلظت اولیه نمک‌ها و مواد آلی تحت تأثیر قرار می‌گیرد. تقطیر در خلاً نوعی از فناوری می‌باشد که توسط این روش می‌توان پساب را در دمایی کمتر تبخیر کرد^{۱۶}.

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 روشهای مناسب جهت کاهش غلظت سولفات در اینگونه فاضلاب‌های ویژه است.

مواد و روش‌ها

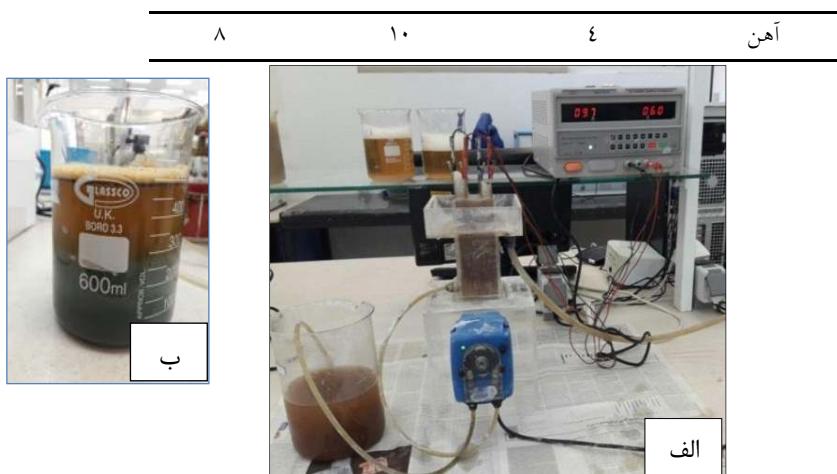
نمونه فاضلاب مورداستفاده از واحد اسید اویل یکی از کارخانه‌های تولید و تصفیه روغن خوارکی تهران تهیه گردید و پس از حمل به آزمایشگاه در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری گردید. مشخصات فاضلاب موردنظر در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: خصوصیات فاضلاب خروجی بخش اسید اویل

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

جدول ۲: شرایط آزمایشات انعقاد الکتریکی

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



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

باکتری‌های احیاکننده سولفات از مخلوط میکروبی گرفته شده از قسمت لجن برگشتی تصفیه‌خانه یکی از کشتارگاه‌های دام و طیور در جنوب تهران فراهم گردید. به علت غلظت بالای سولفات موجود در فاضلاب، طراحی آزمایشات با رقیق‌سازی‌های مختلف به صورت $10\% / 10\%$ پساب $+90\%$ آب، $25\% / 25\%$ پساب $+75\%$ آب، $50\% / 50\%$ پساب $+50\%$ آب و خالص (بدون آب) و با دو بار تکرار انجام گردید. سرم باتل‌ها با دمیدن گاز نیتروژن بی‌هوایی شد و درب آن‌ها محکم بسته شد. سپس نمونه‌ها در شیکر انکوباتر (Korea-Korea) با دور rpm ۱۷۰ در دمای محیط قرار داده شدند. شکل ۲ تصاویر نمونه‌ها را نشان می‌دهد.



روش انعقاد الکتریکی

در این تحقیق بررسی حذف سولفات به کمک فرآیند انعقاد الکتریکی در یک راکتور آزمایشگاهی انجام گردید. جهت تنظیم pH پساب مورد استفاده از $12/5\text{ NaOH}$ مولار استفاده شد. برای انجام آزمایشات انعقاد الکتریکی، از یک راکتور پیوسته EC به حجم 500 میلی‌لیتر استفاده گردید (شکل ۱). به منظور تأمین جریان الکتریسیته موردنظر از منبع تغذیه (MASTECH-HY36010MR-China) استفاده شد. در این سیستم از 4 عدد الکترود از جنس استیل و آهن با ابعاد $5/5 \times 12$ سانتی‌متر و به ضخامت 1 mm استفاده گردید. ناخالصی‌های سطح الکتروودها قبل از استفاده در راکتور به وسیله سنباده تمیز و سپس با اسید هیدروکلریک یک نرمال و آب مقطّر شستشو داده شد. شرایط آزمایشات انجام شده در جدول ۲ آرائه شده است.

روش بیولوژیکی

در این روش به منظور بررسی حذف بیولوژیکی سولفات در ابتدا با تهیه یک مجموعه‌ای از ظروف شیشه‌ای 110 میلی‌لیتری (با حجم مفید 100 میلی‌لیتر)، خوراک‌دهی مناسب به آنها و تنظیم دما و pH نمونه‌ها، شرایط لازم برای

استفاده از دستگاه اسپکتروفتو متر (UV/VIS Spectrometer) مورد ارزیابی قرار گرفت.^{۱۵}

یافته‌ها

تأثیر اضافه نمودن محلول ۲۰ گرم بر لیتر آهک به پساب باعث حذف ۵ درصدی سولفات بوده است (حذف سولفات به میزان ۱۰۰۰ میلی گرم 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 به منظور انعقاد و لخته‌سازی محسوب می‌شود در اینجا به تنها یکی 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 pH=۸ و 23 mA/cm^2 بسیار ناچیز است (در حد ۷۰۰۰–۴۰۰۰ mg/L، کاهش ۷ درصدی)، بطوریکه، اگر کاهش قابل توجه یون سولفات مدنظر باشد برای این فاضلاب با خصوصیات ویژه این روش به تنها یک 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 موردمطالعه 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.

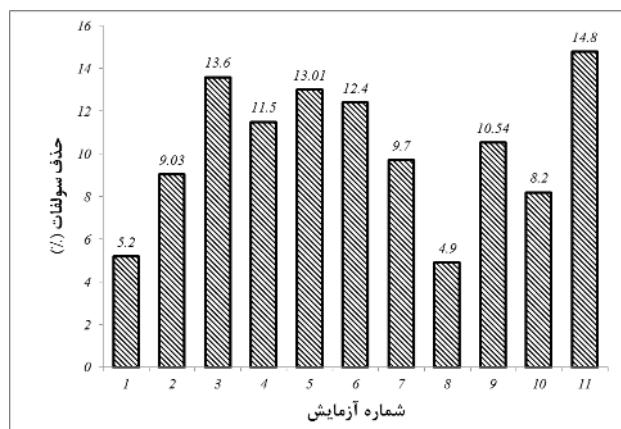
در پایان هر مرحله از آزمایشات مقدار TDS نمونه‌های تقطیرشده به وسیله دستگاه مولتی‌پارامتر (HACK⁻) (HQ40d, USA) اندازه گرفته شد.

جهت سنجش میزان حذف سولفات از پساب، روش توربیدیمتری (EPA 9038-Method) با استفاده از محلول بافر سولفات و کلرید باریم استفاده گردید. در این روش ۱۰ میلی‌لیتر نمونه را در داخل اrlen ۲۵ میلی‌لیتری ریخته و سپس ۲ میلی‌لیتر بافر سولفات (Conditioning reagent) ۳۰۰ mL HCl ۱۰۰ mL NaCl ۷۵ g آب دیونیزه و ۵۰ mL گلیسرول) به آن اضافه گردید. سپس نمونه‌ها با استفاده از استریل 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، الکترود استیل بدون آهک، pH=۷
۸	آهک زنی (۱ g/l) قبل از EC، استفاده از کمک منعقد کننده کاتیونی، pH=۸، الکترود استیل بدون آهک، pH=۲/۵
۹	آهک زنی (۱ g/l) قبل از EC، استفاده از کمک منعقد کننده کاتیونی، pH=۸، الکترود استیل بدون آهک، pH=۲/۵، الکترود استیل
۱۰	آهک زنی (۱ g/l) قبل از EC، استفاده از کمک منعقد کننده کاتیونی، pH=۷، الکترود استیل
۱۱	آهک زنی (۱ g/l) قبل از EC، استفاده از کمک منعقد کننده کاتیونی، pH=۷، الکترود استیل

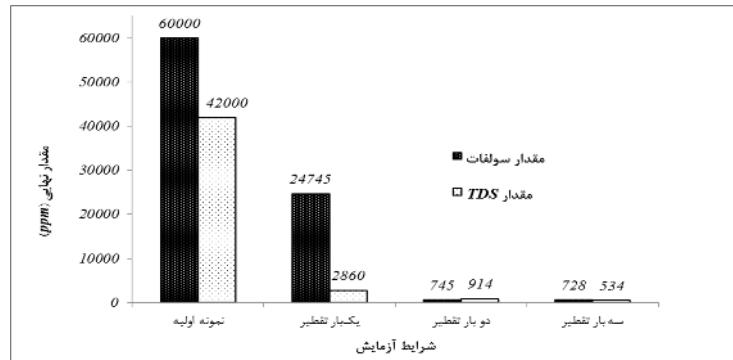


شکل ۴: نتایج درصد حذف سولفات به کمک روش انعقاد الکتریکی



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:

$$Q = M_f C_p (T_b - T_f) + M_d \lambda_v = M_s \lambda_s \quad (9)$$

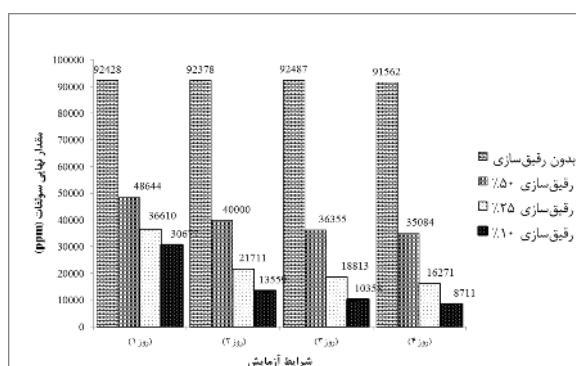
که در معادله فوق Q میزان انرژی گرمایی، C_p میزان ظرفیت گرمایی خوراک (فاضلاب)، M_d نرخ جرمی بخار و λ گرمان نهان تبخیر می‌باشد.^{۱۷}

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 می‌شود.

جهت محاسبه میزان انرژی مصرف شده برای سیستم تقطیر مورد استفاده در این پژوهش می‌توان 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 $zj = 2304$ برآورد خواهد شد.

اگرچه میزان انرژی مصرفی جهت فرایند تقطیر را می‌توان 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 می‌باشد. در سیستم تبخیر بخار با نرخ M_s



شکل ۷: نتایج آزمایشات تصفیه به کمک روش بیولوژیکی

مرتبه 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 پاسخگو می‌باشد طوری که هوشیار حسینی و همکاران در بررسی خود بر فاضلاب حاوی 1000 mg/L سولفات از فاضلاب ستزی به حداقل راندمان 71% دست یافتند.^{۲۰} در مطالعه‌ای دیگر که توسط دنسمر (Densmore) بر روی آب لب شور (brackish groundwater) با غلظت 1700 mg/L سولفات و با چگالی جریان 7 mA/cm^2 انجام شد، به میانگین حذف سولفات 40% گزارش شد.^{۱۹} همچنین کاشی و همکاران در مطالعه‌ای که بر روی حذف سولفات از نمونه آبی حاوی 100 mg/L سولفات به کمک روش انعقاد الکتریکی با الکترود مس، توانستند به بازده 100% حذف سولفات برسند.^{۲۱}

گیرسچی و کوپیچ (Girczy and Kupich) بر تصفیه آب آلووده از نقاط مختلف معدن آهن با غلظت بالای سولفات (غلظت‌های 1560 mg/L - 996 mg/L) با استفاده از سیستم الکتروشیمیایی مطالعه نموده و دریافتند که لخته هیدروکسید آلومینیوم توسط الکترود آند آلومینیومی در شرایط بازی تولید و یون سولفات به صورت سولفات کلسیم در pH حدود $11/5$ رسوب نموده است.^{۲۲} 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 به عنوان یک روش پیش‌تصفیه 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 زمان‌ماند در هر چهار نمونه میزان حذف سولفات افزایش یافته است. در حدفاصل روز اول به روز دوم میزان حذف بالاتر از سایر روزها بوده است که نشانگر عملکرد باکتری‌های SRB موجود در لجن در 24 ساعت اول دارد. درصدی‌های حذف سولفات در 24 ساعت اول برای فاضلاب با رقیق‌سازی‌های 10 ، 25 و 50% ، پرتبی حدود 40 ، 55 و 17% می‌باشند.

بحث

طبق مطالعه‌ای که در کشور آفریقای جنوبی بر فاضلاب حاوی 3000 mg/L سولفات حاصل از صنعت معدن انجام شد، پس از فرآیند آهک زنی مقدار سولفات به 1900 mg/L کاهش یافت؛ که این بیانگر آن است که آهک زنی را می‌توان به عنوان یک مرحله پیش‌تصفیه پیشنهاد داد.^{۱۱} رسوب گچی نامحلول یک محصول جانبی حاصل از این فرآیند شیمیایی می‌باشد که به دلیل تغییر pH که رخ می‌دهد، حاصل می‌شود.^{۱۸} در مطالعاتی که بر روی تاثیر فرآیند آهک زنی حجهت کاهش سولفات در صنایع معدن انجام گرفت، این نتیجه حاصل شد که آهک قادر به حذف غلظتی کمتر از 1000 mg/L می‌باشد.^{۱۹} بنابراین در پساب موردمطالعه 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 فرایند 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

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 گسترشده‌تر 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 به عنوان یک روش پیش‌تصفیه آنرا پیشنهاد نمود. جهت مرحله نهایی تصفیه از روش بیولوژیکی می‌توان استفاده کرد، در عین حال روش‌های بیولوژیکی برای حذف بیولوژیکی سولفات در غلظت‌های اوایلی بالا سبب ایجاد سمیت برای باکتری‌ها می‌گردد که برای جلوگیری از مسئله، مدت زمان 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 مقررون به صرفه 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

- Ahmadi 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, Mojtabahedzadeh H, Amin F SA. Relationship

سولفات نیازمند صرف انرژی زیاد و به دنبال آن صرف هزینه بالاست.^{۳۳} بنابراین در متون علمی این روش برای مقادیر بالای حذف سولفات مورد مطالعه قرار نگرفته است. جنگ (Jong) و همکاران در یک راکتور بی‌هوایی با جریان بالارو و با استفاده از باکتری‌های SRB میزان احیای سولفات (غلظت اولیه 2500 mg/L) و ترسیب فلزات سنگین را از فاضلاب صنعت معدن مورد مطالعه قراردادند و سولفات را به میزان ۸۲٪ حذف کردند.^{۴۴} 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 هوایی می‌باشد.^{۵۵} 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 متأسفانه منبعی در زمینه تقطیر حرارتی پساب وجود نداشته است.

تقدیر و تشکر

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

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. Enviromental L. Treatment of Sulphate in Mine Effluents. Executive Summary, Sulphate Treatment Technol. 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.Shvayogimath 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]