استفاده از گاز ازن به روش کلد پلاسما (Cold Plasma) در فاضلاب صنعتی

مقدمه

فاضلابهای صنعتی یکی از مهمترین منابع آلاینده می باشند که با توجه به نوع فاضلاب و مواد آلاینده موجود در آنها می توانند باعث ایجاد آلودگی در محیط زیست شوند. و همچنین به دلیل وجود BOD و COD موجود در فاضلاب های صنعتی ، رنگ و بوی شدید به عنوان یکی از مشکلترین پساب های صنعتی به لحاظ تصفیه مطرح می باشد

از روش های موجود جهت تصفیه هوت می توان به فرایندهای توام هوازی – بیهوازی اشاره کرد که تنها ۶ تا ۷ درصد اثر رنگ را حذف می کند و پساب حاصل از تصفیه بیولوژیکی همچنان دارای رنگ باقی می ماند. استروشهای بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی مختلفی برای تصفیه این پساب پیشنهاد شده است. روشهای فیزیکی وشیمیایی بر اساس جذب سطحی، تبادل یون، فرایند فیلتراسیون غشایی و اکسیداسیون شیمیایی استوار است. روشهای بیولوژیکی بیهوازی در مقایسه با روشهای هوازی مقرون به صرفه بوده و در سالهای اخیر توسعه زیادی یافتها ند.

از آنجایی که بار آلودگی فاضلاب صنعتی با توجه به نوع کارخانه بالا می باشد؛ لذا پساب خروجی سیستمهای بیهوازی هنوز در حد استانداردهای تخلیه پساب نمی باشند، لذا بایستی تلفیقی از روشهای تصفیه را در این نوع فاضلابها بکار برد. از جمله روشهای تلفیقی تصفیه فاضلابهای صنعتی، سیستم تصفیه فاضلاب بیولوژیکی– اکسیداسیون شیمیایی می باشد. در میان فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی، ازن زنی یکی از روشهایی است که نتایج بهتری را در اکسیداسیون آلایندههای مقاوم به تجزیه از خود نشان می دهد. ازن، ترکیبات آلی را به وسیله اکسیداسیون مستقیم، تولید رادیکالهای هیدروکسیل یا ترکیبی از این دو فرایند اکسید می نماید. تا به حال از ازن به تنهایی یا همراه با ترکیبات دیگر به منظور پیش تصفیه یا تصفیه نهایی آلایندههای موجود از فاضلابهای صنعتی استفاده شده است .

راندمان فرایند ازن زنی و کاهش هزینه های تصفیه، محققین راهکارهای متفاوتی را مورد بررسی قرار دادهاند. نحوه اختلاط و تزریق ازن به فاضلاب، کاربرد ازن همراه با اکسید کننده های دیگر مانند پراکسید هیدروژن و UV از جمله روشهای مورد استفاده در این زمینه می باشد .همچنین امروزه استفاده از روشهایی مانند کاربرد استاتیک میکسر که باعث اختلاط مؤثر و تماس بیشتر ماده اکسیدکننده در فاضلاب گردد، به عنوان یک روش نسبتا ساده و ارزان در بالا بردن کارایی فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب مورد هدف این تحقیق بررسی کارایی - توجه قرار گرفته است .

ازن مولکولی با ۳ اتم اکسیژن، گازی آبی رنگ با بوی زننده است که به دلیل دارا بودن خاصیت اکسیدکنندگی قوی به صورت یک ضدعفونی کننده در فرایند تصفیه آب و فاضلاب در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. خاصیت گندزدایی و ضدعفونی کنندگی ازن بسیار بیشتر از کلر، دی اکسید کلر، کلروآمین ها و سایر ضدعفونی کننده ها می باشد که به همین دلیل از بین برنده‌ی بسیاری از باکتری ها، ویروس ها، تخم ها و کیست های انگلی می باشد که بسته به نوع صنعت و ترکیبات فاضلاب، کاربردهای مختلفی می یابد. ازن کمک می کند تا مواد مضر، رنگ، بو و میکروارگانیسم ها مستقیما و بدون ایجاد محصولات جانبی مضر یا مواد باقی مانده از بین روند. عدم توانایی کلر در حذف کامل آلودگی های میکروبی، تغییر در کیفیت آب و اثرات مخرب زیست محیطی ناشی از استفاده از کلر، سبب گردید تا استفاده از گاز ازن بیشتر مورد توجه قرار گیرد.

پایه ی تولید ازن، هوا بوده به این صورت که از یک منبع انرژی جهت تجزیه‌ی مولکول های اکسیژن O_2 به اتم های اکسیژن O استفاده می شود که این اتم های اکسیژن بر اثر برخورد با یکدیگر و واکنش با مولکول های اکسیژن، ازن را تشکیل می دهند. نکته قابل توجه در خصوص ازن این است که این مولکول بعد از تاثیرگذاری هیچ اثری از خود بر جای نمی گذارد و به سرعت به اکسیژن دو اتمی تبدیل شده و مجدد به هوا بر می گردد.

ازن از لحاظ شیمیایی ناپایدار است و پس از تولید به سرعت به اکسیژن تجزیه میشو ؛ بنابرا ین باید در محل مصرف، تولید شود. ازن را میتوان به طرق مختلف تولید کرد. بدین منظور لازم است پیوند بین اتم های اکسیژن شکسته شود. تولید ازن به تخلیه الکتریکی ا که طی آن ولتاژی حدود ۶۰۰۰-V۲۰۰۰۰ بین دو الکترود اعمال می شود و این ولتاژ بالا یک قوس الکتریکی ایجاد می کند که در آن مولکول اکسیژن به ازن تبدیل می شود.

ازن به دو صورت مستقیم و غیرمستقیم می تواند باعث تجزیه آلاینده ها شود. در روش مستقیم، مولکول ازن به عنوان گیرنده الکترون عمل می کند و بدین ترتیب، سبب اکسید آلاینده ها می شود. در واکنش غیر مستقیم، مولکول ازن طی واکنش های زنجیره ای، به رادیکال هیدروکسیل تجزیه می شود که پتانسیل اکسایش بالاتری نسبت به ازن دارد، بنابراین با سرعت و قدرت بیشتری آلاینده ها را تجزیه می کند.

مشخصات رآکتورها و نحوه بهره برداری:

دستگاه های تولید کننده ازن به بخش ها و مدل هایی از لحاظ روش تولید تقسیم بندی می شود که امروزه دو روش کرونا دیسشارژ و کلد پلاسما به صورت مرسوم می باشد.

تولید ازن با روش Corona Discharge

روش تخلیه الکتریکی ، اثر بخش ترین و قوی ترین روش تولید گاز ازن محسوب می شود. در این روش یک قوس الکتریکی بین دوالکترود غیر همنام {کاتود و آنود} در هوا ایجاد شده و باعث تجزیه بخشی از مولکول های اکسیژن می گردد. اتم های جدا شده اکسیژن ضمن پیوند مجدد با سایر مولکول های اکسیژن، تشکیل مولکون ازن را می دهند.

الکترودهای به کار رفته در این روش، برای پخش قوس الکتریکی در هوا استفاده می شوند تا بخش بیشتری از ملکولهای اکسیژن داخل محفظه شکسته و تشکیل گاز ازن دهند.اگر بجای هوا که تنها ۲۰٪ آن را اکسیژن تشکیل داده است.

از اکسیژن خالص به عنوان ورودی دستگاه ازن ژنراتور استفاده شود، قطعاً حجم ازن تولیدی افزایش قابل توجهی خواهد داشت. نکته مهمی که در استفاده از هوا به عنوان تغذیه ازن ژنراتور می بایست در نظر گرفته شود، این است که هوای ورودی می بایست عاری از "رطوبت" بوده و به همین دلیل، در برخی موارد از دستگاه های رطوبت زدای هوا در ورودی ازن ژنراتورها استفاده می شود. جنس الکترودها معمولاً از سرامیک، شیشه و یا کوارتز بوده و شکل محفظه ها نیز بصورت صفحات تخت و یا مخروطی گرد می باشد. جنس محفظه ها نیز عمدتاً از موادی مانند استنلس استیل و یا آلومینیوم که در برابر ازن مقاوم هستند، ساخته می شوند.

تولید ازن با روش Cold Plasma

در روش پلاسما سرد تولید گاز ازن در فرکانس بالا و دمای پایین انجام می شود که به این منظور میزان راندمان تولید گاز ازن نسبت به روش تخلیه الکتریکی بیشتر بوده و همچنین میزان ماندگاری گاز ازن نیز بالاتر است.

از دیگر دلایل برتری تولید گاز ازن به روش پلاسمای سرد نسبت به رآکتور های متداول ازن زنی که از طریق کرونا دیسشارژ تولید ازن می کنند افزایش دما و همچنین عدم حذف NO_x و کارایی کم در اختلاط نسبت به این رآکتور می باشد.

مزایای استفاده از گاز ازن برای تصفیه:

۱) حذف ترکیبات شیمیایی پایدار مانند شوینده ها ، فنلها ، رنگها و ...
۲) کاهش تشکیل مواد سرطانزا مانند تری هالومتانها و پیشسازهای آنها
۳) بهبود فرآیند منعقد سازی- معلق سازی- زلال سازی و فیلتراسیون
۴) ضد عفونی و از بین بردن کلیه ویروسها،باکتریها ،انگلها، قارچها
۵) زدودن آهن، منگنز و سیر فلزات سنگین
۶) تبدیل COD به BOD و حذف BOD
۷) افزایش راندمان و طول عمر فیلترهای کربن اکتیو
۸) کنترل رشد جلبکها

ازن ویروس کش و اکسید کننده قوی است . مکانیسمی که ازن برای گندزدایی بکار می برد شامل موارد زیر است :

- اکسیداسیون یا انهدام مستقیم دیواره سلولی بطوریکه اجزای سازنده سلول به بیرون تراوش می کند.
- واکنش سلول با رادیکالهای آزاد شده از تجزیه ازن .
- آسیب رساندن به هسته یا اسید نوکلوئیک سلول .
- شکستن پیوند های کربن- نیتروژن (انجام واکنش Depolymerization)

زمانیکه ازن در آب تجزیه می شود رادیکالهای آزاد هیدروژن پر اکسی ($HO^{\circ}2$) و هیدروکسیل ($^{\circ}OH$) تشکیل می شود که خاصیت اکسید کنندگی بسیار بالایی داشته و نقش مهمی در فرآیند گندزدایی ایفا می کنند . عموما چنین تصور می شود که باکتریها بعلت اکسیداسیون پروتوپلاسم و در نتیجه تجزیه دیواره سلولی منهدم می شوند (زوال و فساد سلول) .

میزان گندزدایی به نوع میکروارگانیسم ، زمان تماس و غلظت ازن بستگی دارد . در شکل شماره یک نمودار فرآیند ازن زنی را نشان داده شده است .

یک سیستم گندزدای ازن شامل اجزاء زیر است :

- آماده سازی گاز ورودی سیستم (گاز تغذیه)

هوا یا اکسیژن خالص بعنوان منبع گاز تغذیه (گاز ورودی) استفاده می شود و این گاز در شدت جریان معینی از ژنراتور ازن عبور میکند ، انرژی مورد نیاز برای تولید ازن بوسیله تخلیه الکتریکی در یک گاز(اکسیژن) تولید می شود .

اگر چه ژنراتورهای ساخته شده توسط کارخانه های مختلف خصوصیات منحصر به فرد خود را دارند اما همگی آنها دارای برخی ساختارهای مشترک هستند .

ازن پس از تولید ، به واحد تماس دهنده ، محلی که فاضلاب برای ضد عفونی شدن قرار دارد وارد می شود هدف اصلی از واحد تماس دهنده این است که ازن را از میان حبابهای گاز به درون توده مایع در حالیکه زمان کافی برای گندزدایی ایجاد شده عبور

دهد ، انواع رایج تماس دهنده های ازن مورد استفاده عبارتند از : پمپ فشار مثبت ، پمپ فشار منفی (ونتوری)و آبیاری مکانیکی و برج فشرده و استفاده از نانو حباب ها (روش امروزه استفاده از این نانو حباب ها به علت اختلاط بیشتر نسبت به سایر روش ها می باشد.)

چون ازن سریعا تحلیل می رود(ازبین می رود) لذا باید بطور یکنواخت در نزدیکی دهانه محفظه تماس(در نزدیکترین محل جریان) با فاضلاب تماس پیدا کند .

گازهای خروجی از محفظه تماس جهت جلوگیری از رها شدن ازن باقی مانده در اتمسفر بایستی تصفیه شود بنابراین ضروریست برای بالا بردن بازده تصفیه, مطلوب ترین دوز مورد نیاز ازن تعیین و بکار گرفته شود. وقتی اکسیژن خالص به عنوان گاز تغذیه استفاده میشود گازهای خروجی از محفظه تماس دوباره می تواند به چرخه ازن وارد شده یا برای استفاده مجدد در تانک هوادهی وارد شود باقیمانده ازن که مورد استفاده قرار نمی گیرد به واحد انهدام ازن فرستاده می شود .

پارامترهای کلیدی , کنترل ، فرآیند، دوز ترکیب و زمان تماس میباشد. هدف نهایی یک سیستم گند زدای ازن حل شدن حداکثر میزان ازن در فاضلاب است چرا که میزان گندزدایی به مقدار ازن تماس یافته با فاضلاب بستگی دارد . مقدار ازن حل شده در فاضلاب در زمان ثابت به فشار گاز ازن و شدت جریان گاز تغذیه بستگی دارد .

ضروری است که کلیه سیستم های گند زدائی ازن برای اطمینان از شرایط مجاز مربوط به سایت مورد نظر ابتدا بصورت پایلوت بررسی شده و قبل از نصب کالیبره گردند .

کاربرد :

گند زدائی با ازن معمولاً در تصفیه خانه های متوسط تا بزرگ حداقل بعد از تصفیه ثانویه مورد استفاده قرار میگیرد . علاوه بر گند زدائی ، استفاده معمول دیگر از ازن در تصفیه فاضلاب برای کنترل بو می باشد . با وجود اینکه گند زدائی با ازن در اروپا بطور گسترده مورد استفاده قرار گرفته اما در ایالات متحده بصورت محدود مورد استفاده قرار گرفته است . ازن در مقایسه با کلر یا اشعه uv توانایی انجام حد بالایی از گندزدایی را دارد اگر چه هزینه های سرمایه ای مانند تعمیر و نگهداری در مقایسه با سایر گزینه ها قابل قیاس نیست ، بنابراین ازن بطور محدود و در موارد خاص ، جایی که سایر گزینه ها مؤثر نیستند مورد استفاده قرار میگیرد .

محاسن :

ازن برای انهدام ویروسها و باکتریها بسیار موثر تر از کلر است.

زمان تماس مورد نیاز برای فرایند ازوناسیون کوتاه است (تقریبا ۱۰ تا ۳۰ دقیقه)

هیچ ماده باقیمانده خطرناکی که نیاز به حذف شدن آنها باشد وجود ندارد چرا که ازن بعد از ازوناسیون سریعا تجزیه می گردد.

بعد از ازوناسیون رشد مجددی از میکروارگانیسمها وجود ندارد بجز آنهایی که توسط ذرات در جریان فاضلاب محافظت می شوند .

ازن در محل تولید شده و بنابراین مشکلات ایمنی کمتری در ارتباط با بارگیری و تخلیه آن وجود دارد.

- ازوناسیون غلظت اکسیژن حل شده (DO) در فاضلاب را بطور موثر بالا می برد .و این امر سبب حذف نیاز به هوادهی مجدد و نیز بالا رفتن سطح DO در جریان ورودی می شود .

برای مشخص کردن ازن مناسب و بهینه توصیه می شود ازآب خروجی نمونه گرفته و آزمایش ازن زنی را روی ان اعمال کرد.

از طرفی یکی از پیامدهای احتمالی استفاده از ازن بوجود آمدن مواد جهش زا است در حالی که نسبت ازن به مواد دیگر پایین است باید از تجمع مواد در پایین دست جریان جلوگیری کرد.

کاربرد ازن بعد از صافی سازی

در این حالت نیز بدلیل حذف بیشتر مواد ازن خواه در فراینهای قبلی تصفیه , میززان ازن مورد نیاز تا حد زیادی کاهش می یابد. بعلاوه در این مرحله عمل گند زدای بهتر صورت می گیرد زیرا مواد معلق موجود که به گونه ای ان خواه هستن از سیستم حذف می شوند.

البته بعد از ازن زنی مواد جانبی بوجود می آید که باعث بوجود آمدن محیطی مناسب برای رشد میکروارگانیسم ها را فراهم می کند به این منظور نیاز به یک مرحله برای حذف این مواد است.

برای تصفیه فاضلاب بهترین مکان برای عمل ازن زنی بعد از ته نشینی ثانویه می باشد. در این مرحله نیز باید توجه کافی به حوضچه های ثانویه باشد تا میزان مواد معلق و محلول به کمترین میزان برسد.

References

1. Crites, R. and G. Tchobanoglous. 1998.Small and Decentralized Wastewater Management Systems. The McGraw-Hill Companies. New York, New York.
2. . Martin, E. J. and E. T. Martin. 1991.Technologies for Small Water and Wastewater Systems. EnvironmentalEngineering Series. Van Nostrand Reinhold (now acquired by John Wiley & Sons, Inc.). New York, New York. pp. 209–213.
3. Metcalf & Eddy, Inc. 1991. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse. 3d ed. The McGraw-Hill Companies. New York, New York.
4. Rakness, K. L.; K. M. Corsaro; G. Hale; and B. D. Blank. 1993. "Wastewater
5. Disinfection with Ozone: Process Control and Operating Results." Ozone: Science and Engineering. vol. 15. no. 6. pp. 497–514.
6. Rakness, K. L.; R. C. Renner; D. B. Vornehm; and J. R. Thaxton. 1988.
7. "Start-Up and Operation of the Indianapolis Ozone Disinfection Wastewater Systems." Ozone: Science and Engineering. vol. 10. no. 3. pp. 215–240.
8. Rudd, T. and L. M. Hopkinson. December 1989. "Comparison of Disinfection Techniques for Sewage and Sewage Effluents." Journal of International Water and Environmental Management. vol. 3. pp. 612–618.
9. Task Force on Wastewater Disinfection. 1986. Wastewater Disinfection. Manual of Practice No. FD-10. Water Pollution Control Federation. Alexandria, Virginia.
10. U.S. Environmental Protection Agency (EPA). 1986. Design Manual: Municipal Wastewater Disinfection. EPA Office of
11. Andreozzi R, Caprio V, Ermellino I, Insola A, Tufano V (1996) Ind Eng Chem Res 35:1467–1471
12. Rischbieter E, Stein H, Shumpe A (2000) J Chem Eng Data 45:338–340
13. Roth JA, Sullivan DE (1981) Ind Eng Chem Fundam 20:137–140
14. Sotelo JL, Beltran FJ, Benitez FJ, Beltran-Heredia J (1989) Water Res 23:1239–1246
15. Beltran FJ, Garcيa-Araya JF, Encinar JM (1997) Ozone Sci Eng 19:281–296
16. Charpentier JC (1981) Mass-transfer rates in gas–liquid absorbers and reactors. In: Drew TB, Cokelet GR, Hoopes HW Jr, Vermeulen T (eds) Advances in chemical engineering, vol 11. Academic, New York, pp 3–133
17. Danckwerts PV (1970) Gas–liquid reactions. McGraw-Hill, New York, p 113
18. Onda K, Sada E, Kobayashi T, Fujine M (1979) Chem Eng Sci 25:761–768
19. Beltran FJ, Encinar JM, Garcيa-Araya JF, Alonso MA (1992) Ozone Sci Eng 14:303–327
20. Poling BE, Prausnitz JM, O'Connell JP (2001) The properties of gases and liquids. McGraw-Hill, New York, p 25
21. Beltrلn FJ (2004) Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. CRC, Boca Raton, pp 70–87
22. Chalmet S, Ruiz-Lٔpez M (2006) J Chem Phys 124:1945
23. Buhler RE, Staehelin S, Hoigné J (1984) J Phys Chem 88:2560–2564
24. Staehelin S, Buhler RE, Hoigné J (1984) J Phys Chem 88:5999–6004
25. Tomiyasu H, Fukutomi H, Gordon G (1985) Inorg Chem 24:2962–2966
26. Hoigné J (1998) Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozone and advanced oxidation processes. In: Handbook of environmental chemistry, vol 5, part C. Quality and treatment of drinking water II. Springer, Berlin
27. Staehelin S, Hoigné J (1983) Vom Wasser 61:337–348
28. Kasprzyk-Hordern B, Ziolek M, Nawrocki J (2003) Appl Catal B Environ 46:639–669
29. Lin J, Kawai A, Nakajima T (2002) Appl Catal B Environ 39:157–165
30. Logemann FP, Annee JHJ (1997) Water Sci Technol 35:353–360