فرایند هیبریدی شست‌وشوی خاک با ازن‌زنی در راکتور ناپیوسته متوالی در احیای خاک آلوده به آرسنیک و ترکیبات نفتی

سوگند وزیری[1]، رویا مافی غلامی[*2]، ساناز خرمی‌پور [3]

[1] دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی عمران محیط زیست، گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب
[2] دانشیار گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب
[3] استادیار گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب

دریافت: 1400/8/26، بازنگری: 1400/11/11، پذیرش: 1400/11/16، نشر آنلاین: 1400/11/16

چکیده

افزایش روز افزون فعالیت صنعتی بویژه صنایع مرتبط با ترکیبات نفتی، باعث مشکلات زیست‌محیطی عدید می‌شود. آلودگی منابع آبی، خاکی و هوا منجربه ایجاد صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست شده است. ازین‌رو، پژوهشگران به‌دنبال ارائه راهکارهایی جهت احیا و بازیابی این منابع هستند. در این مطالعه، کارایی فرایند هیبریدی شست‌وشوی خاک/ازن‌زنی/راکتور ناپیوسته متوالی در احیای خاک آلوده به آرسنیک و ترکیبات نفتی اطراف پالایشگاه نفت جنوب تهران، مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر متغیرهای pH اولیه، زمان واکنش و غلظت سورفاکتانت (Surfactant) در فرایند شست‌وشوی خاک (حالت بهینه به‌ترتیب 6/6، 100 دقیقه و 47/7 میلی‌گرم بر لیتر) و pH اولیه، زمان واکنش و غلظت گاز ازن در فرایند ازن‌زنی (حالت بهینه به‌ترتیب 2، 10 دقیقه و 5 میلی‌گرم بر لیتر) و متغیرهای زمان ماند هیدرولیکی، زمان ماند لجن و غلظت اکسیژن (حالت بهینه به‌ترتیب 30 ساعت، 6/3 روز و 3/36 میلی‌گرم بر لیتر) توسط روش‌شناسی سطح پاسخ (RSM) بهینه‌سازی شدند. نتایج مشخص کرد که فرایند شست‌وشوی خاک می‌تواند 1/7±84/3 درصد از فلز آرسنیک و 1/2±82/3 درصد از کل COD را حذف کند و از فاز خاک به فاز مایع تبدیل کند. همچنین در فرایند ازن‌زنی، حداکثر میزان حذف COD برابر با 0/8±91/0 و آرسنیک برابر با صفر درصد بود. در نهایت، فرایند SBR موفق به حذف 2/16±82 درصد آرسنیک 2/87±84/6 درصد از COD شد و غلظت نهایی آرسنیک و COD را به‌ترتیب به 5/22 و 297/4 میلی‌گرم در لیتر رسید.

واژگان کلیدی: شست‌وشوی خاک، ازن‌زنی، راکتور ناپیوسته متوالی، آلودگی خاک، آرسنیک، روش سطح پاسخ.

1- مقدمه

امروزه آلودگی خاک یکی از اصلی‌ترین مسائل نگران‌کننده آلودگی محیط زیست به‌شمار می‌آید (Mishra و همکاران، 2019). تخلیه فاضلاب شهری و صنعتی، استفاده از کودهای شیمیایی حاوی عناصر مختلف به‌ویژه فلزات سنگین، استفاده از ترکیبات آلی مقاوم به تجزیه مانند آلودگی‌های نفتی از عوامل انسانی آلوده‌کننده می‌باشند. آلودگی خاک باعث انتقال آلاینده-های آلی و غیرآلی مانند فلزات سنگین به محصولات غذایی گیاهی، حیوانی و درنهایت به زنجیره غذایی انسان می‌گردد و باعث ایجاد اثرات سو بر سلامت انسان و دیگر جانداران می‌گردد (Wu و همکاران، 2017؛ Lu و همکاران، 2015).

فلزات سنگین به گروهی از فلزات سنگین اطلاق می‌گردد که دارای وزن مخصوص بیش از 6 گرم بر سانتی‌مترمکعب یا جرم اتمی بیشتر از 50 می‌باشند (Kim و همکاران، 2015). فلزات سنگین تجزیه نمی‌شوند و به‌دلیل خاصیت تجمع‌پذیری در بافت‌های چربی، عضلات، استخوان و مفاصل انسان رسوب نموده و انباشته شده و باعث اثرات سو مانند ضعف عمومی در عضلات، کاهش اشتها، تهوع، التهاب غشاهای مخاطی چشم، بینی و حنجره و همچنین ضایعات پوستی مشکلات باروری، اختلالات روانی و عصبی و بیماری‌های قلبی، سرطان پوست، افزایش خطر ابتلا به سرطان ریه از جمله عوارض مواجهه با فلزات سنگین می‌شوند (Pourahmadi و همکاران، 2019). یکی از فلزاتی که از گذشته تا کنون مورد استفاده گسترده قرار دارند، فلز آرسنیک

ناشر: معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه تبریز شاپا الکترونیکی: 2717-4077
DOI: 10.22034/CEEJ.2022.46997.2053
* نویسنده مسئول؛ شماره تماس: 09123344749
آدرس ایمیل: s.vaziri1140@gmail.com (س. وزیری)، r.mafigholami@wtiau.ac.ir (ر. مافی غلامی)، khorami.sanaz@wtiau.ac.ir (س. خرمی‌پور).

می‌باشد. آرسنیک و ترکیبات آن در پزشکی، دامپزشکی، صنایع الکترونیک، ساخت آفت‌کش، علف‌کش، حشره‌کش و ساخت آلیاژهای مختلف در فرآیندهای صنعتی بسیاری از جمله، در تولید سموم و آفت کش‌ها، شیشه، رنگدانه‌ها، منسوجات، کاغذ، چسب‌های فلزی، نیمه هادی‌ها، مواد نگهدارنده چوب، مهمات و دارو به‌کار می‌روند. آرسنیک یکی از 10 ماده شیمیایی خطرناک است که توسط سازمان جهانی بهداشت به‌عنوان تهدیدی بر بهداشت عمومی معرفی گردیده است (Beykpour و Arghavan، 2020). از طرفی برای حذف، معدنی سازی و تخریب کامل آلاینده‌های آلی از فرایندهای مختلفی استفاده می‌شود. به‌طور مثال، اکسیدکننده‌های مختلف از جمله کلر، ازن، هیدروژن پراکساید با تشکیل عوامل اکسیدکننده مانند رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید، باعث تخریب آلاینده‌ها می‌شوند (Xiao و همکاران، 2015). مولکول ازن از طریق اکسیداسیون مستقیم (خود مولکول ازن) و اکسیداسیون غیرمستقیم (اکسیداسیون توسط رادیکال‌های اکسیدکننده مانند رادیکال هیدروکسیل) باعث تخریب آلاینده یا شکستن ترکیبات مقاوم به تجزیه بیولوژیکی می‌شود (Xiao و همکاران، 2015؛ Gomes و همکاران، 2017).

فرایندهای بیولوژیکی یکی از گزینه‌های پیش‌رو برای تصفیه آلاینده‌های آلی و غیرآلی هستند. فرایندهای بیولوژیکی اولیه که مورد استفاده قرار گرفتند شامل برکه تثبیت، لجن فعال و صافی چکنده بودند. این فرایندها در کنار مزایایی که داشتند، ایرادات اساسی داشتند که باعث می‌شد کارایی آن‌ها برای آلاینده‌های خاص، آنچنان مطلوب نباشد. از جمله ایراد اساسی این فرایندها معلق بودن جمعیت میکروبی و عدم ایجاد زمان ماند میکروبی مطلوب جهت تجزیه آلاینده‌های مقاوم بود (Wigh و همکاران، 2016).

فرایند بیولوژیکی راکتور ناپیوسته متوالی (SBR)[1] جهت تصفیه فاضلاب‌های مختلف از جمله فاضلاب شهری و صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این سیستم به‌دلیل قابلیت‌های ویژه‌ای که دارد به محبوبیت روزافزونی در سراسر دنیا به‌ویژه در اروپا، چین و ایالات متحده، در زمینه تصفیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی دست یافته است (Jafarinejad، 2017).

Feng و همکاران در سال 2020 طی مطالعه‌ای احیای خاک آلوده به فلز سنگین را توسط فرایند شست‌وشوی خاک مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه فلزات کادمیوم، سرب و روی توسط اتیلن‌دی‌آمین تترامتیلن فسفونیک اسید (EDTMP) و پلی‌اکریلیک اسید (PAA) از خاک آلوده خارج کردند. بازده مطلوب حذف کادمیوم، سرب و روی در احیای EDTMP به‌ترتیب 92/74، 96/14 و 50/76 درصد و در احیا توسط PAA به‌ترتیب 84/62، 74/24 و 41/66 درصد بود. فرآیندهای شستشوی خاک به‌طور مؤثر در دسترسی این سه عنصر در خاک را کاهش داد، بدون این‌که به‌طور قابل توجهی بر خصوصیات شیمیایی خاک تأثیر بگذارد. بنابراین، شستشوی خاک، خطر زیست‌محیطی کمی را متحمل می‌شود.

Wang و همکاران در سال 2020 طی مطالعه‌ای به بررسی فرایند شست‌وشوی خاک در حذف فلزات سنگین پرداخته‌اند. برای یافتن محلول شستشو مناسب که بتواند فلزات سنگین را به میزان قابل توجهی حذف نموده و آسیب‌رسانی به کیفیت خاک را به حداقل برساند، از شش محلول شستشو (H_3PO_4، K_2CO_3، CH_3COOK، KH_2PO_4، HNO_3 و KNO_3) در غلظت‌های مختلف برای تصفیه خاک آلوده استفاده کردند. نتایج نشان داد که محلول بهینه شستشو HNO_3 یک درصد و میزان حذف کادمیوم و سرب به‌ترتیب 75/7 و 60/6 درصد در شرایط تصفیه‌ای 35 درجه سانتی‌گراد، 90 دقیقه و نسبت جامد به مایع 1:10 بود. pH، فسفر کل، پتاسیم، فعالیت آنزیم خاک و تنوع میکروبی خاک پس از شستشو به‌طور قابل توجهی کاهش یافت. با این حال، پس از خنثی‌سازی خاک شسته شده، کلسیم، فسفر، نیتروژن کل و برخی از میکروارگانیسم‌ها در مقایسه با خاک قبل از شستشو به‌طور قابل توجهی افزایش یافت (Wang و همکاران، 2020).

سیستم SBR به دو صورت تصفیه هوازی و بی‌هوازی قابل استفاده است. در حقیقت، این سیستم، شکل ارتقایافته فرایند لجن فعال برای تصفیه فاضلاب شهری و صنعتی است که واحدهای هوادهی، ته‌نشینی و زلال‌سازی در یک واحد یکپارچه عمل تصفیه را انجام می‌دهند. اصلی‌ترین واحدی که در این سیستم حذف شده است، واحد ته‌نشینی ثانویه است که عمل زلال‌سازی را انجام می‌دهد. در این سیستم، فاضلاب به یک راکتور ناپیوسته اضافه می‌شود و پس از انجام عمل تصفیه بیولوژیکی ثانویه از قسمت بالایی حوضچه، تخلیه پساب صورت می‌گیرد (He و همکاران، 2016).

با وجود زمین‌های کشاورزی واقع در شرق و جنوب شرقی پالایشگاه، احتمال جذب این دو نوع آلودگی توسط گیاهان کشت شده بسیار زیاد است. بنابراین بررسی قابلیت کاهش آلودگی خاک‌های اطراف این پالایشگاه دارای اهمیت بسزایی است. در مطالعه‌ای که در محدوده پالایشگاه جنوب تهران انجام شد، غلظت جیوه و کروم در نمونه‌های خاک آن منطقه مشخص شد که میزان آن‌ها از حد مجاز فراتر بود. آن‌ها با استفاده از روش خاکشویی با محلول 3- مرکاپتوپروپینیک اسید، موفق به کاهش

1. Sequencing batch reactor

87/9 درصد جیوه و 75/2 درصد کروم شدند (Gholampour و همکاران، 2016).

تمام مطالعات ذکرشده سعی بر کاهش آلودگی توسط یکی از سه روش به‌کار رفته در این مطالعه داشتند، اما تعداد مطالعاتی که این سه روش را به‌صورت هیبریدی استفاده کرده‌اند بسیار محدود می‌باشد. لذا، هدف از این مطالعه تعیین کارایی فرایند هیبریدی شست‌وشوی خاک/ ازن‌زنی/ راکتور ناپیوسته متوالی در احیای خاک آلوده به آرسنیک و پایش میزان COD است.

2- روش تحقیق

2-1- تجهیزات

جهت اندازه‌گیری میزان آلودگی نفتی، غلظت COD توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر (DR5000)[2] با استفاده از روش کلرومتریک[3] انجام شد (Majdi و Mozayani، 2018). در این بخش پس از نمونه‌برداری و خالص‌سازی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ، مقدار 2 سی‌سی از نمونه داخل ویال‌های COD ریخته شد و در دستگاه هاضم قرار داده شد. پس از 120 دقیقه حرارت دادن در دمای 150 درجه سانتی‌گراد، در دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج 620 نانومتر قرائت شد. بر اساس رابطه (1) درصد کارایی تعیین شد.

$$E\ (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \qquad (1)$$

در فرمول (1)، C_0 غلظت اولیه آلاینده در زمان صفر، C_t غلظت باقی‌ملنده آلاینده در زمان t و E کارایی حذف پارامترهای مورد نظر برحسب درصد است. با استفاده از این روش، میزان COD اولیه خاک 1931 میلی‌گرم بر لیتر مشخص شد. جهت اندازه‌گیری آرسنیک، از دستگاه اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی (DV-5300, Perkin Elmeyer, ICP-MS) استفاده شد (mansouri و همکاران، 2017). میزان آلودگی اولیه آرسنیک در خاک 34/4 میلی‌گرم بر کیلوگرم شناسایی شد و نمونه‌ای شاهد که از خاک باغچه تهیه شد، دارای 6/5 میلی‌گرم بر کیلوگرم آرسنیک بود. یک میلی‌لیتر از نمونه پس از انجام فرایند توسط سانتریفیوژ خالص‌سازی و سپس مستقیماً به دستگاه تزریق شد. در ارتباط با مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه، تمامی آن‌ها گرید آزمایشگاهی بوده، از جمله اسیدسولفوریک (H_2SO_4)، هیدروکسیدسدیم (NaOH)، سورفاکتانت آنیونی سدیم اودودوسیل بنزن سولفانات ($C_{18}H_{29}NaO_3S$) که به‌دلیل خاصیت آنیونی و همچنین قابلیت بالای آن در شست‌وشوی فلزات سنگین و ترکیبات آلی انتخاب شد. برای شستشوی ظروف از آب مقطر دیونیزه استفاده شد و از ویال‌های COD برای اندازه‌گیری غلظت COD استفاده شد.

2-2- روش پژوهش

در این بخش مطالعه، نمونه‌برداری از خاک آلوده در اطراف صنایع مرتبط با نفت (پتروشیمی و پالایشگاه جنوب تهران) صورت گرفت. در این مطالعه، نمونه‌برداری به روش liu در سال 2018 انجام شد (liu، 2018). به‌طور خلاصه، از چهار سمت شمال، جنوب، شرق و غرب نمونه از عمق 10 تا 50 سانتی‌متری خاک برداشته شد. سپس نمونه‌ها در هوای اتاق آزمایشگاه به مدت 7 روز نگه داشته شده تا خشک شوند و سپس با عبور از الک نمره 18 (سایز سوراخ برابر با یک میلی‌متر) ترکیب شدند. نمونه‌های مرکب پس از ترکیب مورد آنالیز قرار گرفتند. فرایند شستشوی خاک در مطالعه liu در سال 2018 توضیح داده شده است. به‌طور خلاصه، 50 گرم از خاک آلوده در بشرهای یک لیتری به‌همراه 500 میلی‌لیتر از سورفاکتونت با غلظت‌های مختلف به آن اضافه شد. سپس ظرف‌ها به مدت 8 ساعت با سرعت 300 دور بر دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شدند. سپس به مدت 72 ساعت نمونه‌ها در آزمایشگاه در دمای اتاق ماندند تا ته‌نشینی به‌صورت کامل انجام شود. محلول مانده روی خاک از ظرف جدا شده تا هم برای آنالیز کیفی (سنجش آرسنیک و COD) و هم برای فرایند ازن‌زنی منتقل شوند. فرایند ازن‌زنی با روش malakootian و همکاران در سال 2020 انجام شد. در این مرحله از ظرف‌های 300 میلی‌لیتری که حاوی مایع حاصل از فرایند شستشوی خاک است استفاده شد و گاز ازن از طریق شلنگ سیلیکونی مقاوم به ازن انتقال به محلول انتقال گردید. غلظت‌های مختلف ازن در مدت زمان‌های مشخص، طبق نتایج طراحی آزمایش بر نمونه‌ها اعمال شدند. در ادامه، جهت فرایند SBR، یک مخزن از جنس پلکسی گلاس در ابعاد 25 در 25 در 40 سانتی‌متر و ضخامت 5 میلی‌متر و حجم مفید 20 لیتر همراه با شیر نمونه‌برداری مورد استفاده قرار گرفت. پساب حاصل از فرایند ازن‌زنی به راکتور SBR منتقل شدند، به نحوی که میزان pH آن از قبل تنظیم شده بود. هوادهی و اختلاط با استفاده از یک هواده تعبیه شده در کف مخزن تأمین گردید و هوای مورد نیاز با استفاده از یک پمپ پیستونی با ظرفیت اسمی 20 لیتر بر دقیقه تأمین شد. تغذیه راکتور با استفاده از یک پمپ تزریق صورت گرفت. همچنین برای سیستم کنترل‌کننده مخزن از یک مدار فرمان دیجیتال استفاده شد که تمامی سیکل‌های مربوط به بهره‌برداری در آن برنامه‌ریزی و با انتخاب برنامه و سیکل مورد نظر که از قبل بر روی سیستم کنترل کننده تعبیه شده، راهبری مخزن انجام گردید. برای راه‌اندازی مخزن SBR، از لجن فعال خط برگشت تصفیه خانه فاضلاب شهری استفاده شد. در این مرحله به مدت یک هفته خارج از سیکل کاری خوراک‌دهی دستی به مخزن جهت تشکیل جمعیت میکروبی صورت گرفت. بازه های

2. Spectrophotometr

3. Coulometric

زمانی برنامه‌ریزی شده برای SBR شامل تغذیه فاضلاب، زمان هوادهی، زمان ته نشینی، زمان تخلیه و استراحت راکتور می‌باشد. بعد از این مدت جمعیت میکروبی درون مخزن تشکیل شده و سیستم آماده شروع آزمایشات می‌گردد.

3-2- آنالیزها

در این آزمایش، برای بهینه‌سازی حذف آرسنیک و COD، از RSM به‌روش CCD استفاده شد. از آنجا که فرایند حذف شامل سه مرحله می‌باشد، برای هر مرحله سه فاکتور، طبق جدول (1) در پنج سطح بررسی شدند تا فرایند حذف به ماکسیمم برسد. برای مرحله اول که شستشوی خاک است، فاکتورها شامل غلظت سورفاکتونت، مدت زمان شستشو و pH می‌باشد (جدول (2)). برای مرحله دوم که ازن‌زنی است فاکتورها شامل غلظت ازن، زمان واکنش و pH (جدول (3)) و برای مرحله آخر که راکتور ناپیوسته متوالی است فاکتورها شامل زمان ماند هیدرولیکی، زمان ماند لجن و غلظت اکسیژن می‌باشد (جدول (4)). در این مرحله، هوادهی و اختلاط با استفاده از یک هواده تعبیه شده در کف پایلوت تأمین گردید و هوای مورد نیاز با استفاده از یک پمپ هوا پیستونی با ظرفیت اسمی هوای 20 لیتر بر دقیقه تأمین شد. تغذیه راکتور نیز با استفاده از یک پمپ تزریق صورت پذیرفت. این 9 متغیر مستقل توسط طراحی آزمایش به حالت پایا رسیدند و میزان حذف آرسنیک و COD متغیرهای وابسته در نظر گرفته شدند. برای تحلیل داده‌های آماری از نرم‌افزار Design Expert® (نسخه 11) استفاده شد. بازه متغیرها 10 تا 50 میلی‌گرم بر کیلوگرم برای غلظت سورفاکتونت، 20 تا 10 دقیقه برای زمان شستشوی خاک، 2 تا 10 برای میزان pH برای شستشوی خاک، 1 تا 5 میلی‌گرم بر لیتر دقیقه برای غلظت ازن، 10 تا 50 دقیقه برای زمان واکنش، 2 تا 10 برای pH مرحله ازن‌زنی، 6 تا 30 ساعت برای زمان ماند هیدرولیکی، 2 تا 10 روز برای زمان ماند سلولی و 1 تا 5 میلی‌گرم بر لیتر برای غلظت اکسیژن انتخاب شدند. طراحی فاکتوریل کامل در CCD، طبق فرمول (2)، 20 آزمایش برای هر مرحله می‌دهد که شامل 8 نقطه فاکتوریل (2^k)، 6 نقطه محوری (2k) و 6 نقطه مرکزی (N_0) می‌باشد.

$$N = 2^k + 2k + N_0 = 8 + 6 + 6 = 20 \quad (2)$$

در فرمول (2)، N نشان‌دهنده تعداد مراحل آزمایش می‌باشد و k تعداد متغیرهای مستقل. با مشخص کردن بازه متغیرها با کدهای بالا و پایین در نرم‌افزار Design Expert (±1 levels, alpha=face-centered)، شرایط مختلف آزمایشی مشخص شدند. پس از انجام 20 آزمایش برای هر مرحله، رگرسیون بین متغیرهای وابسته و مستقل از طریق فرمول (3) مشخص شدند:

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \quad (3)$$

که Y نشان‌دهنده پاسخ متغیرهای وابسته، f تابعی است که متغیرهای وابسته و مستقل را ربط می‌دهد و $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ هم n امین متغیر مستقل است که بر پاسخ تأثیر می‌گذارد. در ادامه برای به‌وجود آوردن رابطه‌ای بین متغیرهای وابسته و مستقل، یک شکلی از چند جمله‌ای دومرتبه‌ای با استفاده از فرمول (4) ارائه شد:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i^2 + \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{k} \beta_i x_i x_j \quad (4)$$

که Y پاسخ پیش‌بینی شده (میزان حذف آرسنیک و COD)، β_0 ثابت ضریب رگرسیون، β_i ضریب خطی، β_{ii} ضریب درجه دوم، β_{ij} ضریب تعادل، x_i و x_j کدهای بالا پایین متغیرهای مستقل هستند. آنالیز واریانس (ANOVA) و ضریب رگرسیون برای 95% سطح اطمینان با استفاده از نرم‌افزار Design Expert به‌دست آمد. چندین فاکتور دیگر برای آزمودن تناسب مدل ارائه شده بررسی شدند که شامل p-value، F-value، درجه آزادی، میانگین مربعات، جمع مربعات، ضریب همبستگی، ضریب تعیین، ضریب تعیین تنظیم شده و ضریب واریانس می‌باشند.

جدول 1- بازه‌های انتخابی متغیرهای مستقل در پنج سطح

		α-	کم	متوسط	بالا	α
شستشوی خاک	pH	2	4	6	8	10
	زمان شستشو (min)	20	40	60	80	100
	غلظت سورفکتانت (mg/l)	10	20	30	40	50
ازن‌زنی	pH	2	4	6	8	10
	غلظت ازن (mg/l.min)	1	2	3	4	5
	زمان واکنش (min)	10	20	30	40	50
SBR	HRT (hr)	6	12	18	24	30
	SRT (day)	2	4	6	8	10
	غلظت اکسیژن (mg/l)	1	2	3	4	5

جدول2- طراحی آزمایش RSM با روش CCD و مقادیر کاهش‌یافته واقعی و پیش‌بینی شده آرسنیک و COD در مرحله شستشوی خاک

Run	فاکتور 1	فاکتور 2	فاکتور 3	پاسخ 1		پاسخ 2	
	تمرکز سورفکتانت	زمان‌شستشوی‌خاک	pH	کاهش آرسنیک		کاهش COD	
				واقعی	پیش‌بینی شده	واقعی	پیش‌بینی شده
واحد	mg/kg	min	-	%		%	
1	10	60	6	61	57	62	58
2	20	80	8	69	69	68	65
3	40	80	4	75	75	78	78
4	30	60	6	74	71	75	71
5	20	80	4	65	68	69	74
6	30	60	6	76	71	73	71
7	30	60	10	55	53	59	60
8	30	60	6	74	71	65	71
9	20	40	4	47	53	54	55
10	30	20	6	62	54	66	62
11	40	40	8	58	62	79	76
12	40	80	8	78	78	78	74
13	30	60	6	76	71	79	71
14	40	40	4	55	61	58	62
15	50	60	6	77	75	77	79
16	30	60	2	56	53	57	55
17	20	40	8	45	51	50	56
18	30	60	6	76	71	82	84
19	30	100	6	84	86	82	71
20	30	60	6	57	71	55	71

جدول 3- طراحی آزمایش RSM با ورش CCD و مقادیر کاهش‌یافته واقعی و پیش‌بینی شده آرسنیک و COD در مرحله ازن‌زنی

Run	فاکتور 1	فاکتور 2	فاکتور 3	پاسخ 1		پاسخ 2	
	تمرکز ازن	زمان واکنش	pH	کاهش آرسنیک		کاهش COD	
				واقعی	پیش‌بینی شده	واقعی	پیش‌بینی شده
واحد	mg/l.min	min	-	%		%	
1	3	50	6	0	0	80	75
2	3	10	6	0	0	65	59
3	1	30	6	0	0	55	54
4	4	20	4	0	0	69	75
5	2	40	8	0	0	68	67
6	2	40	4	0	0	47	55
7	2	20	8	0	0	45	58
8	5	30	6	0	0	74	70
9	3	30	6	0	0	76	67
10	3	30	6	0	0	70	80
11	4	20	8	0	0	61	63
12	3	30	6	0	0	74	80
13	4	40	4	0	0	78	76
14	3	30	6	0	0	73	67
15	3	30	6	0	0	73	67
16	3	30	6	0	0	72	67
17	3	30	2	0	0	60	64
18	3	30	10	0	0	74	67
19	2	20	4	0	0	55	56
20	4	40	8	0	0	70	67

جدول 4- طراحی آزمایش RSM با ورش CCD و مقادیر کاهش یافته واقعی و پیش‌بینی شده آرسنیک و COD در مرحله SBR

	فاکتور 1	فاکتور 2	فاکتور 3	پاسخ 1		پاسخ 2	
Run	HRT	SRT	تمرکز اکسیژن	کاهش آرسنیک		کاهش COD	
				واقعی	پیش‌بینی شده	واقعی	پیش‌بینی شده
واحد	hr	day	mg/l	%		%	
1	18	6	1	72	70	85	81
2	18	6	3	80	81	92	88
3	18	6	3	82	81	95	88
4	30	6	3	85	81	91	89
5	12	4	4	62	70	70	77
6	12	8	2	64	71	71	80
7	18	2	3	66	63	67	64
8	24	4	2	75	77	80	71
9	18	6	3	80	81	90	88
10	12	4	2	65	70	70	81
11	18	6	3	86	81	86	88
12	24	8	2	75	80	78	83
13	18	10	3	73	76	80	81
14	18	6	3	85	85	89	79
15	12	8	4	63	73	70	76
16	18	6	5	80	72	94	86
17	18	6	3	83	81	90	88
18	6	6	3	84	74	89	88
19	24	4	4	73	76	80	84
20	24	8	4	75	75	80	86

3- نتایج و بحث

در مرحله نخست، ابتدا نمونه برداشته شده از اطراف پالایشگاه جنوب تهران آنالیز شدند تا مقدار آرسنیک و COD اولیه به‌دست آید. مقدار آرسنیک برابر با 34/4 میلی‌گرم در کیلوگرم و COD برابر با 2830 میلی‌گرم در لیتر شناسایی شد. در ادامه، برای شناسایی میزان کارایی سه فرایند شستشوی خاک، ازن‌زنی و SBR، به‌طور پیوسته میزان غلظت این دو آلاینده بررسی شد.

3-1- فرایند شست‌وشوی خاک

در مرحله بهینه‌سازی متغیرهای فرایند شستشوی خاک، طبق آنالیز واریانس در جدول (5)، زمان شستشوی خاک برای حذف آرسنیک (F-value=18.42) و COD (F-value=6.87) بیشترین تأثیر را داشت. به‌عبارت دیگر، میزان حذف این دو آلاینده در 80 و 100 دقیقه بیشترین کارایی را داشتند و بهینه‌ترین میزان حذف در حداکثر مدت زمان شستشو (100 دقیقه) حاصل شد. هرچند، از آنجایی که حالت بهینه توسط نرم‌افزار Design-Expert، 100 دقیقه تعیین شد، مدت زمان 80 دقیقه در این فرایند اقتصادی‌تر است. از طرفی، غلظت سورفاکتونت دومین عامل تأثیرگذار در حذف آرسنیک (F-value=6.02) و COD (F-value=6.55) بود به‌طوری که با بیشتر شدن میزان غلظت، میزان حذف نیز افزایش یافت که با توجه به نتایج حاصل از بهینه‌سازی با RSM، غلظت بهینه 47/8 میلی‌گرم بر لیتر حاصل شد. سورفکتانت‌ها، به‌عنوان افزودنی‌هایی برای افزایش حلالیت، میزان جذب ترکیبات هیدروفوبیک و فلزات سنگین از خاک و بازده استخراج این ترکیبات در فرایند شستشوی خاک مورد استفاده قرار می‌گیرند (Vu و همکاران، 2017).

در ادامه، pH کمترین میزان تأثیر را در حذف آرسنیک (F-value=0.04) و COD (F-value= 0.03) در این فرایند داشت. با توجه به مدل‌های پیشنهادی RSM، بهینه‌ترین حال حذف در زمان شستشوی 100 دقیقه، غلظت سورفاکتونت 47/7 میلی‌گرم بر لیتر و pH 6/65 به‌دست آمد که میزان حذف آرسنیک را 89 درصد و حذف COD را 85 درصد با مطلوبیت 0/75 از بین 53 مدل پیشنهادی به‌دست آمد. این در حالی است که متغیرها "در بازه" و پاسخ‌ها در "ماکسیمم" تنظیم شدند. در فرایند شست-وشوی خاک که یک فرایند فیزیکی محسوب می شود، pH دارای اثرگذاری زیادی بر نرخ شست‌وشو آلاینده است و همین امر می-تواند به‌عنوان تعیین کننده‌ترین فاکتور بر میزان کارایی فرایند باشد. از آنجا که شرایط اسیدی تفکیک یون‌های فلز یا ترکیبات آلی را تسهیل می‌کند، بازده حذف معمولاً با کاهش pH، افزایش می‌یابد (cao و همکاران، 2017).

در مطالعه Tao و همکاران در سال 2021، که بررسی حذف فنانترن از خاک توسط فرایند شست‌وشوی خاک و فوتوکاتالیتیک پرداخته‌اند، pH 6/5 را به‌عنوان pH بهینه فرایند گزارش کرده‌اند که به نتایج این مطالعه بسیار نزدیک است. Li و همکاران (2020)

در مطالعه خود در زمینه استفاده از فرایند شستشوی خاک آلوده به مواد نفتی با استفاده از SDBS، با غلظت 100 میلی‌گرم بر لیتر کارایی شستشو را به 76/96 درصد گزارش دادند که نشان می‌دهد سورفاکتونت انتخابی عملکرد خوبی در این مرحله دارد.

lópez-vizcaíno و همکاران (2012) در مطالعاتی که بر روی واجذب ترکیبات آلی از محیط خاکی انجام دادند زمان 1 ساعت و 30 دقیقه را به‌عنوان زمان تعادل استخراج ترکیبات آلی در نظر گرفتند، اما Pang و همکارانش (2011) زمان 2 ساعت را به‌عنوان زمان تعادلی در واجذب PAHs از خاک با محلول سورفکتانت Tween 80 به‌میزان 5 گرم در لیتر گزارش کردند. مدت زمانه بهینه شستشوی هر دو مطالعات ذکرشده به مطالعه حاضر نزدیک بوده و این می‌تواند صحت این مرحله از آزمایشات را تعیین کند. در اخر جهت سنجش صحت نقاط بهینه سه متغیر مستقل، سه آزمایش در بهینه‌ترین حالتی که RSM پیش‌بینی کرد انجام شد تا اختلاف مقدار واقعی با مقدار پیش‌بینی مشخص شود. بر اساس نتایج آزمایش، در فرایند شستشوی خاک، آرسنیک به‌میزان 1/7±84/3 درصد (از 34/4 به 5/4 میلی‌گرم بر کیلوگرم کاهش و مقدار باقی‌مانده 29 میلی‌گرم بر لیتر وارد مرحله ازن‌زنی شد) و COD به‌میزان 1/25±82/3 درصد بود (از 2830 به 500/9 میلی‌گرم بر لیتر کاهش و مقدار باقی‌مانده 2329/1 میلی‌گرم بر لیتر وارد مرحله ازن‌زنی شد) و که نشان می‌دهد مدل انتخابی با آزمایشات انجام شده بسیار تناسب دارد.

جدول 5- آنالیز واریانس متغیر های مستقل به‌صورت دوجمله‌ای در فرایند شستشوی خاک

	کاهش آرسنیک					کاهش COD				
منبع	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
مدل	1899/41	9	211/05	3/92	0/0222	1386/63	9	154/07	17/40	0/024
A-تمرکز سورفکتانت	324/00	1	324/00	6/02	0/0341	450/25	1	420/25	6/55	0/0284
B-زمان شستشوی خاک	992/25	1	9920/25	18/42	0/0016	441/00	1	441/00	6/87	0/0255
C-pH	2/25	1	2/25	0/0418	0/0421	25/00	1	25/00	0/3897	0/0464
AB	0/5000	1	0/5000	0/0093	0/0251	24/50	1	24/50	0/3819	0/0104
AC	2/00	1	2/00	0/0371	0/0410	84/50	1	84/50	1/32	0/0278
BC	4/50	1	4/50	0/0836	0/0384	40/50	1	40/50	0/6313	0/0453
A^2	44/44	1	44/44	0/8252	0/0150	10/18	1	10/18	0/1587	0/0987
B^2	2.73	1	2/73	0/0507	0/0264	006	1	6/00	0/0936	0/0460
C^2	556/48	1	556/48	10/33	0/0093	310/00	1	310/00	4/83	0/0426
باقی‌مانده	538/59	10	53/86			461/57	10	64/16		
عدم تناسب	257/76	5	51/55	0/9178	0/5363	146/07	5	29/21	0/2948	0/8969
خطای محض	280/83	5	56/17			495/50	5	99/10		
Cor Total	2438/00	19				2028/20	19			

3-2- فرایند ازن‌زنی

در مرحله ازن‌زنی، با بررسی متغیرها توسط RSM در جدول آنالیز واریانس (جدول (6))، بیشترین تأثیرگذاری را غلظت ازن در حذف COD داشت (F-value= 10.79). با توجه به 20 آزمون انجام شده، با افزایش میزان غلظت ازن، میزان حذف COD نیز افزایش پیدا می‌کرد که درنتیجه، بهینه‌ترین میزان غلظت این گاز، 5 میلی‌گرم در لیتر بر دقیقه مشخص شد. بر اساس نتایج به‌دست آمده کاملاً پرواضح است که کارایی فرایند رابطه مستقیمی با غلظت ازن ورودی ازن به محفظه واکنش دارد. براساس تئوری انتقال جرم، افزایش میزان دبی ورودی ازن به محفظه واکنش باعث افزایش غلظت ازن محلول در محیط می‌گردد و از آنجایی‌که ازن دارای نقش دوگانه به‌عنوان عامل تولیدکننده رادیکال‌های اکسیدکننده هیدروکسیل و اکسیداسیون مستقیم توسط خود مولکول ازن می‌باشد انتظار می‌رود با افزایش غلظت ازن ورودی به راکتور باعث افزایش کارایی فرایند شد (Cussler، 2009).

مطالعه‌ای که توسط Wang و همکارانش در سال 2013 بر روی رنگبری رنگ اسید نارنجی 2 صورت گرفته است مشخص نمود که با افزایش دبی ازن از 35 به 118 میلی‌گرم در لیتر باعث افزایش کارایی حذف از 80 به 98 درصد شد (Bakheet و همکاران، 2013). اما نکته مهم در این فرایند این است که 3 متغیر مستقل انتخابی، هیچ تأثیری در کاهش آرسنیک نداشتند و در تمامی 20 آزمون انجام شده، میزان حذف آرسنیک برابر با صفر درصد بود. بنابراین، این متغیر وابسته (حذف آرسنیک) در فرایند آماری RSM لحاظ نشد. در ادامه، مشاهده شد که زمان واکنش، دومین تأثیر را در این فرایند داشت (F-value= 4.20). به‌طوری‌که با کاهش زمان واکنش، میزان حذف COD افزایش پیدا می‌کرد و در بهینه‌ترین حالت، مینیمم زمان واکنش (10 دقیقه) انتخاب شد. در ادامه، pH کمترین کارایی را در بین

متغیرها دارد (F-value= 0.56). در این مطالعه، نتایج بیانگر نزدیک بودن کارایی فرایند در حذف آلاینده آلی در محدوده pH های انتخابی بود و می‌توان از این محدوده pH، برای حذف آلاینده آلی بهره برد. اما با افزایش pH در محیط فرایند به pH محدوده قلیایی، کارایی کاهش یافت. هرچند با کاهش میزان pH، افزایش حذف COD مشاهده شد که طبق رابطه مستقیم آن‌ها، pH 2 به‌عنوان pH بهینه انتخاب شد. درنهایت در بین 90 مدل پیشنهادی، بیشترین میزان حذف COD با pH 2، زمان واکنش 10 دقیقه و غلظت ازن 50 میلی‌گرم در لیتر بر دقیقه به‌عنوان بهینه‌ترین حالت در این فرایند انتخاب شد که طبق پیش‌بینی RSM، توانایی حذف 96/32 درصد COD را با مطلوبیت 0/93 دارد. در این بررسی، این سه متغیر مستقل "در بازه" و متغیر وابسته "ماکسیمم" تنظیم شدند. در ادامه، سه آزمایش در بهینه‌ترین حالت‌های متغیرهای مستقل پیش‌بینی شده انجام شد که طبق این سه آزمایش، میزان حذف COD، برابر با 0/82±91 بود (از 2122 به 191 میلی‌گرم بر لیتر کاهش و مقدار باقی‌مانده 1931 میلی‌گرم بر لیتر وارد مرحله SBR شد و آرسنیک با همان مقدار 29 میلی‌گرم بر لیتر، بدون کاهش وارد مرحله بعد شد) که نشان می‌دهد مدل انتخابی نسبت به نتایج آزمایشات تناسب دارد.

جدول 6- آنالیز واریانس متغیرهای مستقل به‌صورت 2FI در فرایند ازن‌زنی

	کاهش COD				
منبع	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p- value
مدل	1131/06	6	188/51	3/19	0/376
A-pH	33/06	1	33/06	0/5597	0/4677
B-تمرکز ازن	637/56	1	637/56	10/79	0/0059
C-زمان واکنش	248/06	1	248/06	4/2	0/612
AB	91/13	1	91/13	1/54	0/2362
AC	120/13	1	120/13	2/03	0/1774
BC	1/13	1	1/13	0/016	0/3924
باقی‌مانده	767/89	13	59/07		
عدم تناسب	747/89	8	93/49	23/37	0/1500
خطای محض	20	5	4		
Cor Total	1898/98	19			

3-3- فرایند SBR

در مرحله آخر که راکتور ناپیوسته متوالی است، تأثیرگذارترین فاکتور در حذف آرسنیک (F-value=2.42) و COD (F-value=1.50)، طبق آنالیز واریانس (جدول (7))، زمان ماند هیدرولیکی می‌باشد. بر اساس 20 آزمایش انجام شده، با افزایش زمان ماند هیدرولیکی، میزان حذف آرسنیک و COD نیز افزایش می‌یابد. در این رابطه، بهینه‌ترین میزان زمان ماند هیدرولیکی برای حذف آرسنیک و COD برابر با 30 ساعت می‌باشد. یکی دیگر از فاکتورهای تأثیرگذار بر کارایی فرایند بیولوژیکی، زمان ماند هیدرولیکی (HRT) است. این فاکتور بر اساس میزان خروجی جریان فاضلاب از سیستم تعیین می‌گردد. در مطالعه Gohary و همکاران در سال 2009 طی مطالعه‌ای به حذف COD و رنگبری توسط فرایند SBR از فاضلاب نساجی پرداخته‌اند. طبق این مطالعه زمان ماند هیدرولیک بهینه، پنج ساعت تعیین شد. دومین فاکتور تأثیرگذار در این فرایند برای حذف آرسنیک (F-value= 0.29) و COD (F-value= 0.55) زمان ماند لجن است.

با توجه نتایج آزمایشات انجام شده، با کاهش زمان ماند لجن میزان حذف آرسنیک و COD کاهش می‌یابد، اما با افزایش آن، میزان حذف این دو متغیر وابسته افزایش می‌یابد و پس از رسیدن به نقطه بهینه، با ادامه روند افزایش، این دو متغیر وابسته کاهش می‌یابند. به‌عبارت دیگر، میزان بهینه زمان ماند لجن 6/3 روز می‌باشد. یکی از مهم‌ترین فاکتورهای تأثیرگذار بر کارایی فرایند بیولوژیکی، زمان ماند لجن (SRT) است. این فاکتور بر اساس میزان خروجی لجن تعیین می‌گردد. با افزایش زمان ماند لجن، سیستم از فاز رشد لگاریتمی وارد فاز رشد ثابت شده و میزان تکثیر میکروارگانیسم‌ها با میزان مرگ‌ومیر تقریباً یکسان است. در بسیاری از سیستم‌های بیولوژیکی مانند لجن فعال و سیستم‌های رشد معلق، بالاترین نرخ کارایی فرایند در کاهش بار آلی گزارش شده است (Shao و همکاران، 2020).

بر اساس مطالعات مشابه صورت گرفته می‌توان به مطالعه Sathian و همکاران در سال 2014 اشاره نمود. در این مطالعه زمان ماند لجن 17 روز گزارش شد. همچنین مطالعه Regmi و همکاران در سال 2014 در جهت حذف COD و نیتریفیکاسیون/ دنیتریفیکاسیون از فرایند SBR استفاده کرده‌اند. در این مطالعه زمان ماند مناسب میکروبی 4-8 روز گزارش شده است. در آخر، میزان غلظت اکسیژن کمترین تأثیر را در حذف آرسنیک (F-value=0.11) و COD (F-value=0.32) در فرایند SBR دارد.

با توجه درهمکنش غلظت اکسیژن با زمان ماند هیدرولیکی، برای دو متغیر وابسته، با کاهش غلظت این دو متغیر نیز کاهش می‌یابد و با افزایش آن تا نقطه بهینه افزایش می‌یابد و سپس کاهش می‌یابد. اما در تقابل با زمان ماند لجن، با افزایش غلظت اکسیژن، میزان حذف این دو متغیر وابسته افزایش می‌یابد. به‌طور کلی، نقطه بهینه غلظت اکسیژن برابر با 3/37 میلی‌گرم بر لیتر مشخص شد. در نهایت از 23 حالت پیش‌بینی شده، بهینه‌ترین حالت با زمان ماند لجن 6/3 روز، زمان ماند هیدرولیکی 30 ساعت و غلظت اکسیژن 3/37 میلی‌گرم بر لیتر پیش‌بینی شد که بر اساس این مدل، توانایی حذف آرسنیک 85/49 درصد و حذف COD برابر با 89/70 درصد پیش‌بینی شد که این سه متغیر مستقل "در بازه" و دو متغیر وابسته "ماکسیمم" تنظیم شدند. اکسیژن محلول (DO) پارامتر مهمی در فرآیند لجن فعال است. DO کم معمولاً می‌تواند باعث رشد باکتری‌های رشته‌ای شده و منجر به ته‌نشینی ضعیف لجن شود، همچنین می‌تواند تولید پلیمر خارج سلولی را کاهش داده و فعالیت نیترات زایی را کاهش دهد. بنابراین به‌طور معمول DO باید بیش از 2 میلی‌گرم در لیتر در راکتور حفظ شود. طبق مطالعات Zekker و همکاران در سال 2014، سطح اکسیژن مطلوب در فرایند SBR در حذف COD از فاضلاب صنعتی را 2/1 میلی‌گرم در لیتر به‌دست آوردند. در اخر جهت سنجش صحت نقاط بهینه سه متغیر مستقل، سه آزمایش در بهینه‌ترین حالتی که RSM پیش‌بینی کرد انجام شد تا اختلاف مقدار واقعی با مقدار پیش‌بینی مشخص شود. بر اساس نتایج آزمایش، در فرایند شستشوی خاک، آرسنیک به‌میزان 2/16±82 درصد (از 29 به 5/22 میلی‌گرم بر لیتر کاهش) و COD به‌میزان 6/87±84/2 درصد (از 1931 به 297/4 میلی‌گرم بر لیتر کاهش) بود که نشان می‌دهد مدل انتخابی با آزمایشات انجام شده بسیار تناسب دارد.

جدول 7- آنالیز واریانس متغیرهای مستقل به صورت دو جمله‌ای در فرایند SBR

	کاهش آرسنیک					کاهش COD				
منبع	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	Sum of Squares	df	Mean Square	F- value	p- value
مدل	671/30	9	74/59	14/36	0/0172	850/40	9	49/49	21/35	0/0238
A-HRT	132/25	1	132/25	2/42	0/1512	105/06	1	105/06	1/50	0/2493
B-SRT	16/00	1	6/00	0/2922	0/6006	39/06	1	39/06	0/5563	0/4729
C-تمرکز اکسیژن	6/25	1	6/25	0/1142	0/7424	22/56	1	22/56	0/3213	0/5833
AB	0/5000	1	2/00	0/0091	0/9258	1/12	1	1/12	0/0160	0/9018
AC	0/5000	1	3/54	0/0091	0/9258	1/13	1	1/13	0/0160	0/9018
BC	2/00	1	427/82	0/365	0/8523	0/1250	1	0/1250	0/0018	0/9672
A^2	3/54	1	157/14	0/0646	0/8045	29/30	1	29/30	0/4173	0/5328
B^2	427/82	1	54/75	7/81	0/0189	681/05	1	681/05	9/70	0/0110
C^2	157/14	1	103/23	2/87	0/1211	36/48	1	36/48	0/5196	0/4875
باقی‌مانده	547/50	10	6/27			720/15	10	70/22		
عدم تناسب	516/17	5		0/47	0/0840	656/82	5	131/36	0/49	0/054
خطا محض	31/33	5								
Cor Total	121/80	19								

4- نتیجه‌گیری

فرایند تلفیقی شست‌وشوی خاک، ازن‌زنی و فرایند بیولوژیکی SBR به‌دلیل کارایی نسبتاً مناسب، می‌تواند برای تجزیه و معدنی-سازی آلاینده‌هایی مانند شیرابه که حاوی COD و آرسنیک بالایی هستند مورد استفاده قرار بگیرد. بر اساس نتایج ارائه شده، مشخص شد که فرایند شست‌وشوی خاک می‌تواند 1/7±84/3 درصد از فلز آرسنیک و 1/2±82/3 درصد از کل COD را حذف کند و از فاز خاک به فاز مایع تبدیل کند. همچنین در فرایند ازن‌زنی، حداکثر میزان حذف COD برابر با 0/8±91/0 بود، اما آرسنیک بدون تغییر از سیستم خارج شد. درنهایت، فرایند SBR موفق به حذف 0/16±82/2 درصد فلز آرسنیک و 2/87±84/6 درصد از COD را حذف نمود و غلظت نهایی آرسنیک و COD به‌ترتیب به 5/22 و 297/4 میلی‌گرم در لیتر رسید.

5- مراجع

Baikpour S, Arghavani Z, "Investigation of arsenic anomalies and its probable origins in maragheh plain", Journal of Environmental Science and Technology, 2020, 22 (3), 253-64. https://doi.org/10.22034/jest.2020.32651.4069

Bakheet B, Yuan S, Li Z, Wang H, Zuo J, Komarneni S, Wang Y, "Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater", Water Research, 2013,47 (16), 6234-43. https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.042

Cao Y, Zhang S, Wang G, Li T, Xu X, Deng O, Zhang Y, Pu Y, "Enhancing the soil heavy metals removal

washing and coagulation for PAH-contaminated soils treatment", Separation and purification technology, 2012, 88, 45-51. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.038

Lu Y, Song S, Wang R, Liu Z, Meng J, Sweetman AJ, Jenkins A, Ferrier RC, Li H, Lui W, Wang T, "Impacts of soil and water pollution on food safety and health risks in China", Environment international, 2015, 77, 5-15. https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.12.010

Majdi S, Mazini K, "Investigation and measurement of chemical oxygen demand (COD) by chlorometric method and comparison with titrimetric method", The First National Conference on Modern Studies and Research in The Field of Environmental and Management Sciences, Mashhad, Iran, 2018.

Mansouri T, Golchin A, Kouhestani H, "Effects of hematite nanoparticles and acrylic copolymer adsorbents on distribution of arsenic fractions in soIL", Iranian Journal of Soil Research (Formerly Soil and Water Sciences), 2017, 31 (1), 89-101. https://doi.org/10.22092/ijsr.2017.110350

Mishra P, Vinayagam S, Duraisamy K, Patil SR, Godbole J, Mohan A, Mukherjee A, Chandrasekaran A, "Distinctive impact of polystyrene nano-spherules as an emergent pollutant toward the environment", Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26 (2), 1537-1547. https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-018-3698-z

Peng S, Wu W, Chen J, "Removal of PAHs with surfactant-enhanced soil washing: influencing factors and removal effectiveness", Chemosphere, 2011, 82 (8), 1173-1177. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.076

Regmi P, Miller MW, Holgate B, Bunce R, Park H, Chandran K, Wett B, Murthy S, Bott CB, "Control of aeration, aerobic SRT and COD input for mainstream nitritation/denitritation", Water Research, 2014, 57, 162-171. https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.035

Sathian S, Rajasimman M, Rathnasabapathy C, Karthikeyan C, "Performance evaluation of SBR for the treatment of dyeing wastewater by simultaneous biological and adsorption processes", Journal of Water Process Engineering, 2014, 4, 82-90. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.09.004

Shao Y, Liu G-h, Wang Y, Zhang Y, Wang H, Qi L, Xu X, Wang J, He Y, Li Q, Fan H, Zhang J, "Sludge characteristics, system performance and microbial kinetics of ultra-short-SRT activated sludge processes", Environment International, 2020, 143, 105973. https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105973

Tao Y, Monfort O, Brigante M, Zhang H, Mailhot G, "Phenanthrene decomposition in soil washing effluents using UVB activation of hydrogen peroxide and peroxydisulfate", Chemosphere, 2021, 263, 127996. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127996

Volgar D, Lestan D, "Pilot-scale washing of metal contaminated garden soil using EDTA", Journal of efficiency by adding HPMA and PBTCA along with plant washing agents", Journal of Hazardous Materials, 2017, 339, 33-42. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.007

Cussler EL, "Diffusion: mass transfer in fluid systems", Cambridge university press, 2009.

Ebrahim Pourahmadi S, Khayatnouri M, Roufehgarinejad L, "Determination of lead, cadmium and arsenic contamination in potato chips available in Tabriz market in 2016", Innovation in Food Science and Technology (Food Science and Technology), 2019, 11 (3), 95-104.

El-Gohary F, Tawfik A, "Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process", Desalination, 2009, 249 (3), 1159-1164. https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.05.010

Feng W, Zhang S, Zhong Q, Wang G, Pan X, Xu X, Zhou W, Li T, Luo L, Zhou Y, "Soil washing remediation of heavy metal from contaminated soil with EDTMP and PAA: Properties, optimization, and risk assessment", Journal of hazardous materials, 2020, 381, 120997. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120997

Gholampour H, Gitipour S, Abdoli MA, Kardgar M, "Investigation of the effect of temperature and concentration of 3-mercaptopropanoic acid solution on the removal of mercury and chromium contaminants from contaminated soil by soil washing method (Case study: Tehran Oil Refinery area)", Environmental Science, 2016, 42 (2), 375-385. https://doi.org/10.22059/jes.2016.58739

Gomes J, Costa R, Quinta-Ferreira RM, Martins RC, "Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water", Science of The Total Environment, 2017, 586, 265-283. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.216

He Q, Zhou J, Wang H, Zhang J, Wei L, "Microbial population dynamics during sludge granulation in an A/O/A sequencing batch reactor", Bioresource technology, 2016, 214, 1-8. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.088

Jafarinejad S, "Recent developments in the application of sequencing batch reactor (SBR) technology for the petroleum industry wastewater treatment", Angewandte Chemie, 2017, 3 (3), 241. http://dx.doi.org/10.31221/osf.io/fu27y

Kim RY, Yoon JK, Kim TS, Yang JE, Owens G, Kim KR, "Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation-a critical review", Environmental geochemistry and health, 2015, 37 (6), 1041-61. https://doi.org/10.1007/s10653-015-9695-y

Li W, Wang X, Shi L, Du X, Wang Z, "Remediation of Anthracene-Contaminated Soil with Sophorolipids-SDBS-Na2SiO3 and Treatment of Eluting Wastewater", Water, 2020, 12, 2188. https://doi.org/10.3390/w12082188

Liu J, "Soil remediation using soil washing followed by ozone oxidation", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 65, 31-34. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.001

López-Vizcaíno R, Sáez C, Cañizares P, Rodrigo MA, "The use of a combined process of surfactant-aided soil

Hazardous Materials", 2012, 215-216, 32-39. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.022

Vu CT, Lin C, Hung W, Huang WY, Kaewlaoyoong A, Yotapukdee S, Chen JR, Shen YH, "Ultrasonic soil washing with fish oil extract to remove polychlorinated dibenzo-p-dioxins (pcdds), dibenzofurans (pcdfs) from highly contaminated field soils", Water, Air, and Soil Pollution, 2017, 228 (9), 343. https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-017-3534-y

Wang Z, Wang H, Wang H, Li Q, Li Y, "Effect of soil washing on heavy metal removal and soil quality: A two-sided coin", Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 203, 110981. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110981

Wigh A, Devaux A, Brosselin V, Gonzalez-Ospina A, Domenjoud B, Aït-Aïssa S, Creusot N, Gosset A, Bazin C, Bony S, "Proposal to optimize ecotoxicological evaluation of wastewater treated by conventional biological and ozonation processes", Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23 (4), 3008-3017. https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-015-5419-1

Wu H, Lai C, Zeng G, Liang J, Chen J, Xu J, Dai J, Li X, Liu J, Chen M, Lu L, Hu L, Wan J, "The interactions of composting and biochar and their implications for soil amendment and pollution remediation: a review", Critical Reviews in Biotechnology, 2017, 37 (6), 754-764. https://doi.org/10.1080/07388551.2016.1232696.

Xiao J, Xie Y, Cao H, "Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation", Chemosphere, 2015, 121, 1-17. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.072

Zekker I, Rikmann E, Tenno T, Seiman A, Loorits L, Kroon K, Tomingas M, Vabamäe P, Tenno T, "Nitritating-anammox biomass tolerant to high dissolved oxygen concentration and C/N ratio in treatment of yeast factory wastewater", Environmental Technology, 2014, 35 (12), 1565-1576. https://doi.org/10.1080/09593330.2013.874492

University of Tabriz

Journal of Civil and Environmental Engineering
Volume 54 (2024), Issue 2 (Summer), 111-121

EXTENDED ABSTRACT

Hybrid Soil Washing Process with Ozonation in a Sequencing Batch Reactor to Remediate Arsenic-Contaminated Soil and Petroleum Compounds

Sogand Vaziri, Roya Mafigholami *, Sanaz Khoramipoor

Department of Environmental Science and Engineering, Islamic Azad University West Tehran Branch, Tehran, Iran

Received: 17 November 2021**; Review:** 31 January 2022**; Accepted:** 05 February 2022

Keywords:
Soil washing process, Ozonation process, Suspended biological reactor, Soil pollution, Arsenic.

1. Introduction

Today, soil pollution is one the most concerning issues relating to environment (Mishra et al, 2019). Soil pollution leads to transfer of organic and inorganic contaminants to plants and animals and finally to human food chain which causes detrimental effects on human health (Wu et al, 2017). One of the metals that have been used by humans is Arsenic. This metal and its compounds are used in medical and dentistry purposes, electrical industry, pesticide and herbicide industry, alloy manufacturing, etc. Arsenic is one of 10 dangerous elements which is considered a threat to public health by World Health Organization (WHO; Beykpour and Arghavan, 2020)

To eliminate and mineralize organic contaminants, multiple processes have been utilized. For example, different oxidizers including Chloride or hydrogen peroxide degrade contaminants throughoxidating agents like hydroxyl and superoxide radicals (Xiao et al, 2015). Moreover, soil washing process was observed to eliminate Cadmium and lead from polluted soil (Feng et al., 2020). Furthermore, biological processes are one of the methods to remediate organic and inorganic pollutants. In this regard, sequencing batch reactor (SBR) is used to treat municipal and industrial wastewater. Due to some special features, this system has gained increasing attention in Europe, China, USA (Jafarinejad, 2017). The purpose of this study is to determine the efficiency of soil washing/ ozonation/ SBR as a hybrid process to remediate polluted soil.

2. Methodology

In this study, sampling was conducted in the vicinity of South Tehran refinery and petrochemical factories. Composite samples were mixed and analyzed. In this section, heavy metals concentration and total petroleum hydrocarbon (TPH; as COD index) was determined. To determine Arsenic concentration, Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectroscopy was used.

2.1. Experimental tests

To prepare the soil washing process, 50 g of polluted soil were mixed with 500 ml of surfactant with variant concentrations. Then the solutions were stirred at 300 rpm for 8 h. After that, solutions were kept still for 72 h to settle. Subsequently, supernatant was extracted for COD and Arsenic analysis and was transferred for

Publisher: Vice Chancellery for Research & Technology, University of Tabriz
DOI: 10.22034/CEEJ.2022.46997.2053
Online ISSN: 2717-4077
* Corresponding Author
E-mail addresses: s.vaziri1140@gmail.com (Sogand Vaziri), r.mafigholami@wtiau.ac.ir (Roya Mafigholami), khorami.sanaz@wtiau.ac.ir (Sanaz Khoramipoor).

ozonation process. In ozonation process, Ozone gas was injected by a silicone hose to the solution. Different concentration of Ozone gas were applied with a specified period according to RSM prior to analyzing COD and Arsenic. Finally, solutions were transferred for SBR process. A reactor with 20 L capacity was used. Aeration and mixing was applied by an aerator at the bottom of the reactor.

2.2. Optimization experiments

To optimize the variables in three processes, response surface methodology (RSM) was used with central composite design (CCD). pH, washing time and surfactant concentration was optimized in soil washing process. In ozonation process, variables are pH, ozone concentration and reaction time and in SBR process, pH, Sludge retention time (SRT) and hydraulic retention time (HRT) were optimized. Table 1 illustrates 5 levels of variables in three processes in CCD model. Finally, COD and Arsenic concentration were determined as response in this model.

Table 1. Variables in three process and 5 levels in CCD model

		$-\alpha$	Low	Middle	High	$+\alpha$
Soil washing	pH	2	4	6	8	10
	Washing time (min)	20	40	60	80	100
	Surfactant concentration (mg/l)	10	20	30	40	50
Ozonation	pH	2	4	6	8	10
	Ozone concentration (mg/l.min)	1	2	3	4	5
	Reaction time (min)	10	20	30	40	50
SBR	HRT (hr)	6	12	18	24	30
	SRT (day)	2	4	6	8	10
	Oxygen concentration (mg/l)	1	2	3	4	5

3. Results and discussion

In optimization in variables in soil washing, washing time was the most effective variable tin eliminating COD and Arsenic. In other words, the optimum washing time was 100min. The second effective variable was surfactant concentration which was optimized at 47.8mg/l. In ozonation process, Ozone concentration was the most effective variable in removing COD which was optimized at 5mg/l. min. in this process, Arsenic concentration remained constant. In the SBR process, the most effective variable was HRT which was optimized at 30 h.

Finally, four experiments with offered optimized variables were conducted to reach the optimum COD and Arsenic degradation in all process. According to the results of this study, the optimum Arsenic and COD removal in soil washing process is %84.3±1.7 and %82.3±1.2, respectively. Ozonation process were optimized to remove %91.0±0.8 of COD and finally in SRT process, the COD and Arsenic removal were observed to be %82±2.1 and %84.6±2.9, respectively.

4. Conclusion

Hybrid process of soil washing/ ozonation/ SBR were optimized in this study to remove COD and Arsenic of polluted soil. According to the results of this study, this hybrid process is able to mineralize and degrade contaminants like leachate which is riched with COD and Arsenic. According to the results, soil washing process was able to remove %84.3±1.7 and %82.3±.12 of COD and Arsenic, respectively. In the next process, ozonation, could remove %91.0±0.8 of COD, but had no effect in Arsenic removal. Finally, SBR process was able to remove %84.6±2.9 and %82±2.1 of COD and Arsenic, respectively. The final concentration of COD and Arsenic were reduced to 297.4 and 5.22 mg/l, respectively.

5. References

Mishra P, Vinayagam S, Duraisamy K, Patil SR, Godbole J, Mohan A, Mukherjee A, Chandrasekaran A, "Distinctive impact of polystyrene nano-spherules as an emergent pollutant toward the environment", Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26 (2), 1537-47. https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-018-3698-z

Wu H, Lai C, Zeng G, Liang J, Chen J, Xu J, Dai J, Li X, Liu J, Chen M, Lu L, Hu L, Wan J, "The interactions of composting and biochar and their implications for soil amendment and pollution remediation: a review", Critical Reviews in Biotechnology, 2017, 37 (6), 754-64. https://doi.org/10.1080/07388551.2016.1232696

Beykpour S, Arghavani Z, "Investigation of arsenic anomalies and its probable origins in maragheh plain", Journal of Environmental Science and Technology, 2020, 22 (3), 253-64.

Xiao J, Xie Y, Cao H, "Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation", Chemosphere, 2015, 121, 1-17. https://doi.org/10.22034/jest.2020.32651.4069

Feng W, Zhang S, Zhong Q, Wang G, Pan X, Xu X, Zhou W, Li T, Luo L, Zhou Y, "Soil washing remediation of heavy metal from contaminated soil with EDTMP and PAA: Properties, optimization, and risk assessment", Journal of Hazardous Materials, 2020, 381, 120997. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120997

Jafarinejad S, "Recent developments in the application of sequencing batch reactor (SBR) technology for the petroleum industry wastewater treatment", Angewandte Chemie, 2017, 3 (3), 241. http://dx.doi.org/10.31221/osf.io/fu27y