تحسين كفاءة المعالجة البيولوجية لمياة صرف منتجات الألبان بإستخدام تقنيتي الأكسدة الحفزوضوئية والهضم الهوائي

زياد عمر أحمد العفيف

المستخلص

من المعروف أن هناك تزايد في طلب منتجات الألبان يوما بعد يوم. لذلك نرى زيادة في مصانع منتجات الألبان وهذه المصانع تستخدم كمية كبيرة من المياه خلال مراحل التصنيع المختلفة. بشكل عام، ينتج لتر واحد من الحليب المعالج أربعة لترات من المياه كنفايات سائلة. تحتوي هذه النفايات السائلة على كميات كبيرة من المواد الصلبة العالقة والمواد العضوية والأملاح والزيوت والدهون والتي تعبر خلال وحدات معالجة الحليب. هذه النفايات تحتوي على زيوت وشحوم ودهون عالقة في مياه الصرف الصحي وفي كثير من الأحيان لا يُمكن إجراء عملية المعالجة البيولوجية. وبالتالي، هناك حاجة إلى معالجة مياه الصرف الصحي الخاص بمصانع الألبان عن طريق المعالجة الهوائية.

ولقد أظهرت طريقة العلاج بإستخدام المُعالجة الضوئية أو التحفيز الضوئي كفاءة عالية في التحلل غير الانتقائي للملوثات العضوية. تتمتع عملية التحفيز الضوئي بميزة تفوق التقنيات التقليدية الأخرى لأنها لا تحتاج مواد تفاعلية معقدة لإنتاج الأيونات الحرة ، لذلك تكون مجدية من الناحية الاقتصادية نسبيًا. علاوة على ذلك عادة ما يتم خلال عملية المُعالجة إنتاج ملوثات ثانوية غير سامة وبالتالي؛ توفر تقنية التحفيز الضوئي تقنية سليمة بيئياً لإزالة الملوثات العضوية من مياه الصرف. حيث يوفر إستخدام التحفيز الضوئي المرئي فوائد إضافية من خلال إنتاج العناصر الحرة الفعالة من خلال الإعتماد على ضوء الشمس المتاح مجاناً.

في هذه الدراسة تم بنجاح تحليل ثلاثة مركبات تعمل بالتحفيز الضوئي مرئي هي ($CuO-GO/TiO_2$)، و($Ni(OH)_2,/GO/TiO_2$)، و(S-rGO/ZnS)، والتي تتميز بمجموعة من الخصائص المختلفة حيث تستخدم حيود الأشعة السينية (XRD)؛ والفحص المجهري والمسح الضوئي (SEM)، التحليل الطيفي الضوئي بالأشعة السينية (XPS)، والتحليل الطيفي للإنعكاس المنتشر للأشعة فوق البنفسجية (UV-vis-DRS)، والطيف الضوئي (PL)،. بعد ذلك، تم إختبار المواد المقترحة في تطبيقات بيئية متعددة، والتي نجحت في تحليل المواد العضوية والملوثات تحت نشاط التحفيز الضوئي للمادة بإستخدام مادة كلوروفينول الثنائي كملوث نموذجي وملوث جرثومي ومعالجة مسبقة لمياه الصرف في منتجات الألبان لتحسين عملية الهضم الهوائي. كشفت النتائج التي تم التوصل لها على أن مركب ($CuO-GO\ TO_2$) أظهرقدرة على تحليل 2-CP. كما تم تحقيق نسبة ٨٦٪ إزالة. أما في حالة إستخدام مركب نانو ($Ni(OH)_2\ GO/TiO_2$) لمعالجة مياة الصرف الصناعي في مصانع الألبان فقد تمت عملية التحفيز بنشاط وصلت عملية الإزالة إلى ٨٠٪ من 2-CP من محلول مياه الصرف الصناعي تحت الضوء المرئي. ومن جهة أخرى

تمتلك المادة المركبة الثالثة (S- rGO ZnS) قدرة فائقة للتحفيز الضوئي حيث وصلت نسبة تحلل 2-CP إلى ٩٩,٣٪، في خلال أربع ساعات من التعرض للضوء الشمس. وبوجه عام، تم تحقيق ظروف التشغيل المُثلى عند درجة الحموضة ٣,٠-٦,٠. ولمدة ٢١٠-٢٤٠ دقيقة، وتركيز الملوثات يصل إلى ٢٥-٥٠ ملغم / لتر، لجميع المواد المركبة. كما أظهر إستخدام المحفزات المركبة ($Ni(OH)_2$ TiO2/ GO)، و(S- rGO/ZnS) الإزالة الفعالة للملوثات الميكروبية. كما أظهر مركب ($Ni(OH)_2$ TiO2/ GO) تقليل عدد نمو البكتريا بمقدار ٣٥٠ ± ٥٠ × $١٠^{٦}$ ملم/ مل؛ وفي حالة إستخدام مركب (S-rGO:Z.0S) أمكن تقليل نمو البكتريا إلى ٠,٦×$١٠^{٦}$ ملم/مل.

يزيد التحفيز الضوئي لمعالجة مياه الصرف الخاص بمنتجات الألبان من ذوبان المواد العضوية بنسبة تصل إلى ٢٤٪ عند إستخدام مركب(CuO_2-GO / TiO_2)، وبنسبة ٤٥,٤٪ عند إستخدام مركب (Ni $(OH)_2$ / GO TiO_2) وبنسبة ١١٣٪ عند إستخدام مركب (S-rGOZs). كما تم تسجيل زيادة في (COD) عند إستخدام المعالجة التحفيزية الضوئية والتي تعتبر أعلى بكثير من المعالجة الضوئية بدون محفز. بعد ذلك أدى إستخدام هذه المواد إلى تحسين عملية الهضم الهوائي، لمياه الصرف الخاصة بمنتجات الألبان حيث وصلت نسبة (COD) إلى ١٣٤ ملغم/لتر عند إستخدام (CuO_2-GO/TiO_2)، ٥٤ ملغم/ لتر عند إستخدام مركب ($Ni(OH)_2$/ GO TiO_2)، و٧١ ملغم/ لتر عند إستخدام مركب (rS-rGO /ZnS)، وذلك خلال فترة من (٣٠:٤٠) يومًا من عملية الهضم الهوائي.

بشكل عام، كشفت الدراسة الحالية أنه يمكن إستخدام المواد المركبة النشطة بالضوء المرئي كمحفز فعال لإزالة الملوثات العضوية السامة والميكروبات ومعالجة المخلفات السائلة الناتجة من صناعة الألبان؛ وبالتالي، يمكن تطبيقها صناعياً في محطات معالجة مياه الصرف الصحي مع الاعتماد على الضوء المرئي المتاح على نطاق واسع.

تحسين كفاءة المعالجة البيولوجية لمياة صرف منتجات الألبان بإستخدام تقنيتي الأكسدة الحفزوضوئية والهضم الهوائي

زياد عمر أحمد العفيف

الإستنتاجات والتوصيات

الإستنتاجات

تتناول هذه الدراسة ثلاثة أنواع من المحفزات الضوئية النشطة هي ($CuO- GO/TiO_2$)، و($Ni(OH)_2,/GO/TiO_2$)، و($S-rGO/ZnS$)؛ هذه المحفزات الضوئية النشطة تم تحضيرها بنجاح وتم تحليلها من أجل تقييم كفاءتها في التطبيقات المتعددة والمتعلقة بالبيئة، أي في معالجة الملوثات العضوية (٢ - الكلوروفينول) المتواجدة في الوسط المائي، وإزالة الكائنات الحية الدقيقة، وذوبان مخلفات الألبان الحقيقية من أجل تحسين عملية الهضم الهوائية بعد ذلك:

- ❖ أظهرت المحفزات الضوئية والمُصنعة من أجل تحلل الكلوروفينول الثنائي (2-chlorophenol)، إزالة فعالة للغاية للملوثات من الوسط المائي ، حيث تم تحقيق مستوى من الاستقرار وقابلية الإستخدام حتى بعد تكرار الإستخدام أكثر من مرة. تم دراسة النموذج الحركي بإستخدام صيغة لونغمير- هينشلود (Langmuir-Hinshelwood) والتي أكدت أيضًا على كفاءة النشاط التحفيزي الضوئي العالي لجميع المحفزات الضوئية للمركبات الثلاثة. أوضحت النتائج أن المواد المركبة ($CuO-GO/TiO_2$) أظهرت تحسن في التعامل مع (2- CP) وتقليلها بدرجة ملحوظة وتم التحقق من إزالة ٨٦٪. وفي حالة إستخدام المادة الثانية، مركب ($Ni(OH)_2/GO/TiO_2$) تم التأكد من فاعلية مركب النانو أو المحفز الضوئي في إزالة ٨٠٪ من (2-CP) من محلول مياه الصرف الصناعي وهذا يدل على الفاعلية الكبيرة للمركب كمحفز ضوئي يعمل تحت الضوء المرئي. أما المادة الثالثة ($S-rGO/ZnS$) فتمتلك نشاط حفاز ضوئي متفوق حيث نجحت في تحليل بنسبة ٩٩,٣٪ من الكلوروفينول الثنائي خلال أربعة ساعات من التعرض لضوء الشمس. بشكل عام، تم تحقيق ظروف التشغيل المُثلى عند رقم هيدروجيني أو درجة الحموضة (PH) تتراوح بين ٥,٠-٦,٠، ولمدة ٢١٠-٢٤٠ دقيقة وتركيز الملوثات كان من ٢٥-٥٠ ملغم / لتر لجميع المواد المركبة.
- ❖ بالإضافة إلى عملية إزالة الملوثات العضوية، أظهرت المحفزات الضوئية الذي تعمل تحت الضوء المرئي أيضًا قدرتهم على إزالة الملوثات الميكروبية الموجودة في مياه الصرف اليومية. فقد أظهرت النتائج أن عدد الصفائح الميكروبية كان منخفضاً بنسبة من ٠,٦ × ١٠^{٦}

ميكرو/ مل والكثافة البصرية ٠,٣٧ بعد ٦ ساعات فقط من العملية. وبالتالي، يمكن تطبيق هذه العملية في تطهير مياه المجاري أو المياة الملوثة.

- ❖ إستخدام المحفز الضوئي في تنقية مياه الصرف الغنية بفضلات الألبان من العمليات الجديرة بالإهتمام حيث ثبت أن هذه المكونات تؤدي لتحسين الهضم الهوائي عن طريق زيادة تكاثر البكتيريا الهوائية للمركبات العضوية وتحسين عملية التحلل. تم تحقيق الإذابة الفعالة في ٦ ساعات فقط من المعالجة التحفيزية الضوئية، وفي النهاية تم الوصول إلى مستوى(COD) النهائي بعد ٣٠-٤٠ يومًا من المعالجة الهوائية في حدود تركيز ٥٤ ملجم / لتر إلى ١٣٤,٨ ملجم/ لتر ، وهذه النسبة تم التوصل إليها من السوائل المنصرفة المسموح بها في صناعة الألبان.
- ❖ تعديل المعالجة التقليدية للمواد المترسبة وكذلك تنفيذ هذه الطريقة له عدد من الآثار الإيجابية على تقليل الرواسب وإزالة السموم وإنتاج الطاقة الحيوية.
- ❖ تم الكشف عن المحفزات الضوئية للمركبات الثالث ($CuO- GO/TiO_2$)، و($Ni(OH)_2,/GO/TiO_2$)، و(S-rGO/ZnS) والتي تعمل في الضوء بنشاط مرتفع. في حالة إستخدام مركب ($CuO- GO/TiO_2$)، أظهرت النتائج أن مركب (CuO) بالإضافة إلى مركب (GO) يمكن أن يكون خياراً واعداً لتطوير محفز مركب عند إضافته إلى مركب (TiO_2)حيث أن ذلك يُساعد على امتصاص الضوء المرئي والمساعدة في عملية تحرير شحنات مستمرة. فمن أجل الإستفادة من الخصائص الفريدة لمركب (TiO_2 $Ni(OH)_2$)، مع مركب (GO) والذي يعمل مع مركبات النانو المُخلقة؛ وبالمثل، يمكن أن يمتص مركب (S-rGO/ZnS) الضوء المرئي بشكل فعال وهذا يرجع إلى التركيب المتوازي بين المركبين (ZnS)، و(S-rGO).
- ❖ هذه الدراسة تُقدم لنا بشكل عام تطبيقاً جديداً لعملية التحفيز الضوئي الشمسي كعلاج بديل لفضلات الألبان السائلة من أجل إنشاء تحفيز ضوئي موحد وتدعيم عملية المعالجة الهوائية. علاوة على ذلك، فإن الفائدة الإضافية للمحفزات المقترحة التي تعتمد على ضوء الشمس تجعل عملية المُعالجة عملية اقتصادية للغاية من حيث التشغيل، وبالتالي توفير جدوى عالية للتطبيق التجاري والصناعي.

التوصيات

من خلال هذه الدراسة نخلص إلى التوصيات الآتية:

- ❖ عملية التحفيز الضوئي عبارة عن أسلوب عملي يمكن تطبيقه بكفاءة في علاج بيئي مختلف، وبالتالي، ينبغي السماح بتطبيقه على سبيل الاختبار على مستوى تجريبي صغير.
- ❖ من أجل معالجة الملوثات العضوية مثل الكلوروفينول والمركبات العضوية السامة الأخرى الموجودة في مياه الصرف الصحي، كذلك ينبغي تطبيق تقنية التحفيز الضوئي لخدمة الصناعات، لأن المحفزات المركبة غير سامة ومستقرة ويمكن إعادة إستخدامها عدة مرات.
- ❖ هذه المُحفزات نجحت في معالجة مياه الصرف الصحي الغني ببقايا الألبان الغنية بالدهون، بالإضافة إلى أنه يُمكن اتباع أسلوب موحد مثل التحفيز الضوئي + الهضم الهوائي، لمحطات معالجة مياه الصرف الصحي.
- ❖ عملية معالجة مياه الصرف تحتاج إلى مدخلات عالية من الطاقة في محطة معالجة مياه الصرف. يتم إجراء عملية التحفيز الضوئي التي طورت في هذه الدراسة بشكل رئيسي على ضوء الشمس المباشر، وبالتالي، يمكن التوصية بها للإستخدام التجاري والصناعي بسبب كفاءتها في إستخدام الطاقة والتكلفة المنخفضة.

- يوصى بشدة بإعادة إستخدام مخلفات الألبان المعالجة في قطاعات الزراعة والصناعة التحويلية، بدلاً من إطلاقها لتلوث البيئة.
- يمكن إستخدام المواد المركبة في تطهير وتنقية المركبات حتى تلك التي يتم تصنيفها كمسببات للأمراض والتي تُقاوم العديد من المركبات الدوائية والمضادات الحيوية بسبب إستخدامها المفرط على مدار سنوات. لذلك، فإن مياه الصرف الصحي التي تحتاج لتطهير قد يكون خيار التحفيز الضوئي هو الخيار الأفضل.
- من أجل تحسين كفاءة التحفيز الضوئي لتطوير التكنولوجيا يجب إجراء مزيد من الدراسات المستقبلية، وبالتالي قد يتم إجراء تقييم أكثر تفصيلاً لمياه الصرف الصحي والتعامل مع منتجات الألبان عند معالجتها بهذه المركبات.
- بشكل عام، هذه الدراسة تأخذنا إلى منطقة هامة من البحث العلمي وهي إختبار الجدوى الصناعية والإقتصادية لهذه المركبات.

ENHANCEMENT OF THE BIOLOGICAL TREATMENT OF DAIRY WASTEWATER BY COMBINING PHOTOCATALYSIS AND AEROBIC DIGESTION

By

Ziad Omar Ahmad Alafif

ABSTRACT

The demand of the dairy product increasing day by day. Therefore, dairy processing industries using a large volume of water for milk process. Generally, a single liter of processed milk produces four liters of water as effluent. Discharged effluents contain a large amounts of suspended solids, organic materials, salts, oils, and fats depends on the milk processing unit. The high contents of oil, grease, and fats in dairy wastewater hinder the biological treatment process. Thus, a pretreatment of dairy wastewater is needed before biological aerobic treatment.

Among various treatment methods, photocatalysis has shown efficient competence for non-selective degradation of organic contaminants. Photocatalysis has the edge over other traditional technologies as it does not require complex reaction material for production of free radicals, therefore, it is comparatively economical. Further more, non-toxic secondary pollutants are usually produced thus, photocatalysis provides an environmentally sound technology for organic contaminant removal from wastewater. Where use of visible light photocatalysis provides additional benefits by efficient free radicals production and dependency on freely available solar light.

In the present study, three novel visible light active photocatalyst composites (CuO-GO/TiO_2, S-rGO/ZnS, and $Ni(OH)_2$/GO/TiO_2) were successfully fabricated and analyzed for their various characteristics using different tools such as X-ray differaction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-vis spectroscopy, photoluminescence (PL) spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) etc. Thereafter, the materials were tested for multiple environmental applicationss, i.e. degradation of organic pollutants to analyze the photocatalytic activity of the material using the 2-chlorophenol (2-CP) as a model pollutant, microbial pollutant and Pretreatment of dairy wastewater to improve the aerobic digestion process. Results obtained revealed that the composite material (CuO-GO/TiO_2) showed improved 2-CP degradation, as 86% removal was achieved. In the case of $Ni(OH)_2$/GO/TiO_2 nano-composite, photocatalytic actively removed 80 % of the 2-CP from synthetic wastewater solution under visible light. The third composite material (S-rGO/ZnS) own superior photocatalytic activity with 99.3 % degradation of 2-CP within four hours of solar light exposure. Overall, the optimum operating conditions were achieved for pH range 5.0-6.0, duration 210-240 min, and pollutant concentration of 25-50 mg/l, for all composite materials. The use of composite catalysts $Ni(OH)_2$/TiO_2/GO and S-rGO/ZnS also revealed the efficient removal of microbial

pollutants. The $Ni(OH)_2/TiO_2/GO$ composite showed bacterial count as low as $350 \pm 50\times10^8$ cfu/ml where in case of S-rGO/ZnS plate count was only 0.6×10^6 cfu/ml.

The photocatalystic for pretreatment of dairy wastewater increases the solubilization of the organic matters up to 24% ($CuO\text{-}GO/TiO_2$), 45.4% ($Ni(OH)_2/GO/TiO_2$) and 113% (S-rGO/ZnS). An increase in soluble chemical oxygen demand (sCOD) was recorded with the photocatalytic preteratmemt which is significantly higher than photolysis (without catalyst) pretreatment. Subsequently, This improved the aerobic digestibility of dairy wastewater where total chemical oxygen demand (tCOD) was significantly lowered to 134.8 mg/L ($CuO\text{-}GO/TiO_2$), 54 mg/L ($Ni(OH)_2/GO/TiO_2$) and 71 mg/L (S-rGO/ZnS) during 30-40 days of the aerobic digestion process. Overall, the present study revealed that the visible light active composite material could be used as an efficient catalyst for the removal of toxic organic pollutants, microbes, and treatment of dairy effluent. Thus, it can be applied in wastewater treatment plants with a dependency of extensively available visible light.