

تحسين معالجة حمأة مياه الصرف ونتاج الغاز الحيوي باستخدام تقنيتي التحفيز الضوئي والهضم اللاهوائي

مزمل انجم

المرشد/المشرف العلمي

الدكتور محمد ابو الفتوح بركات حسن عبدالله

بحث تكميلي مقدم لنيل درجة الدكتوراه في العلوم البيئية



كلية الارصاد والبيئة وزراعة المناطق الجافة
جامعة الملك عبد العزيز
جدة- المملكة العربية السعودية
1439 ربيع الثاني ٥ - يناير ٢٠١٨م

المستخلص

مع النمو الصناعي والإقتصادي المتسارع. تم إنشاء عدد من محطات معالجة المخلفات السائلة يتراكم عنها كميات هائلة من الحمأة النشطة. وقد أحرز القطاع الصناعي في المملكة العربية السعودية تقدماً هاماً خلال العقود الأربعة الماضية حيث زاد عدد وحدات التشغيل من ١٩٨ إلى ٧٠٠٧ بين أعوام ١٩٧٤م إلى ٢٠١٥م. ومثل هذه الصناعات تستخدم كميات هائلة من المياه العذبة $\approx 7.1 \times 10^8 \text{ m}^3$ في السنة، مما ينتج عنه كمية ضخمة من المخلفات السائلة والحمأة النشطة ≈ ١٢٣٨ طن من الحمأة النشطة/يوم من محطات المعالجة. وكانت المعالجة الثانوية للمخلفات السائلة تمارس ضغطاً كبيراً للتخلص منها وتثبيتها. وينطوي تجهيز الحمأة والتخلص منها علي نفقات باهظة تمثل ٥٠ في المائة من إجمالي تكلفه تشغيل محطه معالجه المخلفات السائلة. وتعتبر إداره الحمأة الناتجة عن المخلفات السائلة واحده من أهم المشاكل البيئية في السيناريو الحالي.

ومن بين الطرق المختلفة للتخلص من الحمأة، يعتبر الهضم اللاهوائي خياراً مفضلاً للعلاج، وقد اجتذب الكثير من الاهتمام نظراً لانخفاض نفقاته والمردود المرتفع للطاقة الناتجة في شكل غاز حيوي. غير أن كفاءه هذه العملية قد تتأثر سلباً بسبب وجود مركبات عضويه معقده، والعوائق التي تحد من نمو المستعمرات الميكروبية، بالإضافة إلى وجود المواد البوليمرية الناتجة عن الخلايا، والمركبات السمية المختلفة. لذلك كان التفكير في تطبيق خطوه تنشيطية ما قبل المعالجة لزيادة كفاءة عمليه الهضم اللاهوائي. وتعتبر تقنية التحفيز الضوئي الأكثر فعالية وملاءمة للبيئة ضمن تقنيات الأكسدة المتقدمة والتي يمكن استخدامها كعلاج مسبق لتفكك الحمأة. وهو خيار يبشر بالخير في سياق الاحتياجات المنخفضة من الطاقة بسبب استخدام الضوء الشمسي والجدوى الاقتصادية العالية.

في هذه الدراسة تم تحضير أنواع مختلفه من مترابكات كيميائية متناهية في الصغر (نانو) لتحفيز عملية تجهيز الحمأة للهضم باستخدام الضوء المرئي. وقد تم تحضير بعض المترابكات لهذا الغرض مثل ZnO/ZnS@PANI , $\text{ZnO-ZnS/Ag}_2\text{O-Ag}_2\text{S}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}_3\text{N}_4$, $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ كما تم عمل التوصيف والتحليل المورفولوجي لها باستخدام تقنيات مختلفة مثل

FTIR, XPS, EDS, SEM, XRD. الخ، وجري تقييم كل مادة من المواد المحضرة لتطبيقات بيئية متعددة، أي لتحلل مادة ٢-كلوروفينول كملوث نموذجي للملوثات العضوية في محاليل مخلقة، ثم لتطبيقها لزيادة كفاءة تحلل الحمأة النشطة و لتحسين إنتاج الغاز الحيوي (ميثان) خلال عمليه الهضم اللاهوائي. وقد أظهرت النتائج أن المواد المترابكة قد حققت درجة عالية من تكسير مادة ٢-الكلوروفينول (أكبر من 80%) من. وقد تحققت ظروف التشغيل المثلى بالنسبة لتركيز الملوثات الذي يبلغ ٣٠-٥٠ ملغم/لتر، وجرعه من المحفز قدرها ٠,٥ غرام/لتر عند درجة أس هيدروجين 3-7 pH. وقد تحقق التحلل الفعال بسبب تشكيل المترابكات النشطة الضوئية والتي حولت فجوة الطاقة العالية إلى المنطقة المرئية. وعلاوة على ذلك، أظهر المحفز استقراراً عالياً واحتفظ بنشاطه الضوئي حتى المستوي الأقصى حتى بعد إعادة الاستخدام المتعددة.

وبالنسبة لإستخدام المترابكات في معالجة حمأة المخلفات السائلة، فقد عجلت هذه المترابكات التي تستخدم الضوء المرئي بالتحلل المائي للحمأة كما زادت نسبة وتحويل الأحتياج الكيميائي للأكسجين إلى الأحتياج الكيميائي للأكسجين المتاح بيولوجياً بما يزيد عن ٦ مرات بعد ٦ ساعات. وفي عمليه الهضم اللاهوائية اللاحقة للحمأة المعالجة المسبقة، تم التخلص بشكل كبير من المادة العضوية و الأحتياج الكيميائي للأكسجين في الحمأة المعالجة بالصورة الضوئية بالمقارنة مع الحمأة الخام. كما تم تحسين إنتاج الميثان بما يصل إلى ١,٦ ضعف اعلي بالمقارنة مع الحمأة الخام.

وعلاوة على ذلك ، فان التحفيز الضوئي يقلل من ظهور الميثان بما يصل إلى ١٢ يوما في الوقت الذي يحقق فيه معدل التحويل الأقصى للحد من السكريات إلى الأحماض العضوية (المكونات الأولية للميثان). وتشير هذه النتائج إلى ان التحفيز الضوئي يعتبر طريقة فعالة للمعالجة المسبقة وان المتراكبات النشطة في وجود الضوء المرئي يمكن ان تحلل الحمأة بكفاءة لتعزيز إنتاج الغاز الحيوي في عملية الهضم اللاهوائية. وإجمالاً ، فقد أظهرت هذه الدراسة اهمية التحفيز الضوئي لمعالجة الحمأة وإنتاج طاقة نظيفة، مع توفير مرجع مفيد لتطبيقاتها الصناعية.

**IMPROVEMENT OF WASTEWATER SLUDGE
TREATMENT AND BIOGAS PRODUCTION USING
INTEGRATED PHOTOCATALYSIS- ANAEROBIC
DIGESTION**

By

Muzammil Anjum

Supervised By

Prof. Dr. Mohamed Abu El-Fetouh Barakat

**A thesis submitted for the partial fulfillment of the requirements of the degree of
Doctor of Philosophy (PhD) in
Environmental Sciences**



**FACULTY OF METEOROLOGY, ENVIRONMENT
AND ARID LAND AGRICULTURE
KING ABDULAZIZ UNIVERSITY
JEDDAH-SAUDI ARABIA
Rabi'II 1439 H – January 2018 G**

Abstract

With rapid industrialization and economical growth, reasonable numbers of wastewater treatment plants have been established, producing a huge amount of waste activated sludge (WAS). Industrial sector in Saudi Arabia, has made momentous progress during last four decades where the number of operating units has increased from 198 to 7007 between 1974 to 2015. Industries are using enormous amount of fresh water $\approx 7.1 \times 10^8$ m³/year, and generating an excess of wastewater ≈ 1238 tons of WAS per day from treatment plants. The WAS from secondary treatment of wastewater exerts a significant pressure to its disposal and stabilization. WAS processing and disposal entails high expenditure that accounts 50 % of the total operating cost of wastewater treatment plant. The management of WAS is considered as one of the most significant environmental problems in the current scenario.

Among various approaches to WAS disposal, anaerobic digestion is a preferred treatment option and has attracted much attention due to its low expenditure and high energy recovery in the form of biogas. However, the efficiency of this process in WAS is hindered due to the presence of complex organics, rate limiting microbial flocs, extracellular polymeric substances, and various toxic compounds. To overcome these rate limiting factors, a pretreatment step can be applied prior to the anaerobic digestion process. Photocatalysis is considered the most effective, environmentally friendly, and advanced oxidation technology that can be used as a pre-treatment for WAS disintegration. It is a promising option in the context of low energy requirement due to the use of solar light, and high economic feasibility.

In the present study various types of novel visible light active photocatalysts composites such as ZnO-ZnS@PANI, ZnO-ZnS/Ag₂O-Ag₂S, Cr₂O₃/C₃N₄ and C₃N₄/TiO₂ NTs were successfully fabricated and analysed for their morphology and structure characteristics by using various techniques i.e. XRD, SEM, EDS, XPS, Raman spectroscopy and FTIR etc. Each material was evaluated for multiple environmental applications i.e. degradation of organic pollutants (to analyse photocatalytic activity of the material using the 2-Chlorophenol as model pollutant) and disintegration (solubilization) of WAS by photocatalysis (visible light + catalyst) to improve biogas production during the aerobic digestion process. The results showed that the composite materials achieved the highest degradation (>80 %) of 2-Chlorophenol as compared to the respective parent materials. The optimum operating conditions were achieved for pollutant concentration of 30-50 mg/l, catalyst dose of 0.5 g/l and pH 3-7. The efficient degradation was achieved due to the formation of composites of photocatalysts that shifted the high energy band gap to the visible region. Moreover, the catalyst showed high stability and retained its photocatalytic activity up to the maximum level even after multiple reuses.

In case of sludge, photocatalysis using visible light catalyst accelerated the hydrolysis of WAS and increased the sCOD by > 6 times after 6 h and transform tCOD into bioavailable sCOD. In a subsequent anaerobic digestion of pretreated sludge, a significant removal of organic matter and tCOD was achieved in photocatalytic pretreated sludge as compared to raw sludge. Similarly, the methane production was improved as much as 1.6 folds higher compared to the raw sludge. Moreover, the photocatalysis decrease the onset of methanogenesis by up to 12 days while achieve the maximum conversion rate of reducing sugars into organic acids (precursor of methane) at that time. These results suggested that photocatalysis is an efficient pretreatment method and visible light composites photocatalysts can degrade sludge efficiently for enhance biogas production in anaerobic digestion process. Overall, this study determined the significance of photocatalysis for sludge treatment and cleaner energy production, while providing a useful reference for its industrial applications.