

کارایی اکسایش پیشرفته پرسولفات / اشعه ماورای بنفش در گندزدایی فاضلاب شهری

انوشیروان محسنی بندپی^۱، رضا نعمتی^{۲*}، نرگس حکیمی^۳، پرویز نوروز^۴

۱. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
۲. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
۳. کمیته پژوهشی دانشجویان، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
۴. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، کاشان، ایران

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۱ شهریور ۱۳۹۴
تاریخ پذیرش: ۹ آذر ۱۳۹۴

اهداف تحقیقات اخیر نشان داده است که فرایند اکسایشی پیشرفته‌ای به نام فرایند پرسولفات / اشعه فرابنفش در حذف آلاینده‌های آلی مقاوم به تجزیه بیولوژیکی راندمان قابل توجهی داشته است. با توجه به اینکه از مزایای این فرایند محدود بودن تولید محصولات جانبی مضر و نیز قوی بودن این فرایند در تجزیه مواد آلی ذکر شده است، به نظر می‌رسد این فرایند در گندزدایی فاضلاب‌های شهری نیز گزینه مناسبی باشد.

مواد و روش‌ها پس از جمع‌آوری و انتقال نمونه به آزمایشگاه، آزمایش گندزدایی در ظروف استریل ۱ لیتری روی ۰/۵ لیتر نمونه انجام و دوزهای مورد نیاز از مواد شیمیایی به نمونه تزریق شد. از روش مستقیم آزمون مستقیم کلیفرم‌های گرمایی برای سنجش میکروبی استفاده شد.

یافته‌ها نتایج این تحقیق نشان داد پرسولفات و اشعه UV، هر کدام به تنهایی قادر به کاهش قابل قبول کلیفرم‌های گرمایی نیست. اما، استفاده توأم از اشعه UV و پرسولفات (با غلظت کمتر از ۳۰ میلی‌مولار) حدود ۵ لگاریتم کاهش کلیفرم‌های گرمایی را نشان داد، این در حالی بود که پرسولفات حتی با دوز ۳۰۰ میلی‌مولار تنها حدود ۳ لگاریتم کاهش کلیفرم‌های گرمایی داشت.

نتیجه‌گیری نتایج این تحقیق نشان می‌دهد اشعه UV تأثیر تشدیدکنندگی شدیدی بر خاصیت گندزدایی پرسولفات دارد و با توجه به محدودیت استفاده از عوامل گوگرددار در تصفیه فاضلاب، به نظر می‌رسد استفاده از اشعه UV در کنار مقدار جزئی از پرسولفات این محدودیت را تا حدود زیادی بهبود می‌بخشد و آثار محیط‌زیستی و اقتصادی زیانبار گندزداهای متداول را به‌طور قابل توجهی کاهش می‌دهد.

کلیدواژه‌ها:

اشعه ماورای بنفش، پرسولفات، رادیکال‌های آزاد، کلیفرم‌های گرمایی، گندزدایی.

مقدمه

در تصفیه عوامل مقاوم به تصفیه بیولوژیکی و نیز گندزدایی پساب‌های خروجی، بسیاری از معایب مذکور را ندارد [۴ و ۱۰-]. این فرایندها به دلیل تولید رادیکال‌های آزاد قوی و اکسیدکننده‌های متداول و دارای مزایای بیشتر نسبت به اکسیدکننده‌های متداول اهمیت یافته است. رادیکال‌های آزاد بسیار واکنش‌پذیرند و قادرند لیپیدهای غشای سلولی و دیگر اندامک‌های اصلی سلولی از جمله DNA و RNA را تحت تأثیر قرار دهند [۱۳]. اخیراً، فرایندهای نوین AOP بر اساس تشکیل رادیکال‌های سولفات (SO₄⁻) در تجزیه آلاینده‌های آلی توسعه یافته است [۱۴-۱۶]. نوع خاصی از این فرایند، UV/S₂O₈²⁻ یا فرایند پرسولفات / اشعه

در دهه‌های اخیر، روش‌ها و فناوری‌های جدیدی برای گندزدایی پساب خروجی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری پیشنهاد شده است [۱-۵]. علت این امر به معایب روش‌های متداول گندزدایی مربوط می‌شود، مانند تولید محصولات جانبی مضر برای سلامت انسان و محیط‌زیست، مقرون به صرفه نبودن از نظر اقتصادی و کارایی پایین [۶-۹]. تحقیقات اخیر نشان می‌دهد که فرایندهای اکسایشی پیشرفته (AOPs: Advanced Oxidation Processes) و دارای عواملی مانند اشعه UV، ازن، آب اکسیژنه، و معرف‌های فنتون،

* نویسنده مسئول: رضا نعمتی

نشانی: تهران، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

تلفن: ۰۹۳۶۴۴۲۸۹۴۳

رایانه: Reza,nemati84@gmail.com

مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دوره ۲۴، شماره ۵، آذر و دی ۱۳۹۶، ص ۳۳۸-۳۳۸.

آدرس سایت: <http://jsums.medsab.ac.ir> رایانه: journal@medsab.ac.ir

شاپای چاپی: ۱۶۰۶-۷۴۸۷

آزمایش هایفکال کلیفرم (بخش ۹۲۲۱ E)، کل ذرات معلق (TSS)، اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی پنج روزه (BOD5) و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) روی نمونه‌های تهیه‌شده از پساب خروجی انجام شد. همچنین، آزمایش‌های تعیین pH و اکسیژن محلول با دستگاه‌های موجود در آزمایشگاه انجام گرفت تا خصوصیات کلی نمونه‌های مورد آزمایش مشخص شود.

آزمایش‌های گندزدایی

پس از انتقال نمونه به آزمایشگاه، آزمایش گندزدایی در ظروف استریل ۱ لیتری روی ۰/۵ لیتر نمونه همزده با همزن مگنتی انجام شد. برای رسیدن به غلظت‌های مورد نظر (جدول ۱) دوزهای مورد نیاز از مواد شیمیایی به نمونه تزریق شد. در آزمایش‌هایی که به اشعه فرابنفش نیاز بود لامپ UV (۱۲۵ وات، طول موج ۲۵۴ نانومتر، ساخت شرکت NARVA، آلمان) داخل نمونه قرار داده می‌شد. برای بالانرفتن دمای نمونه بر اثر لامپ UV از جریان آب سرد استفاده شد.

جدول ۱. مراحل انجام آزمایش‌های گندزدایی و دوزهای تزریقی پرسولفات (میلی مولار)

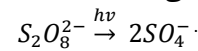
فاز نخست گندزدایی با پرسولفات (زمان تماس ۳۰ دقیقه)	فاز دوم گندزدایی توأم با پرسولفات و اشعه بنفش (زمان تماس ۱۵ دقیقه)
۰	۰
۵	۵
۱۵	۱۰
۲۰	۱۵
۴۰	۲۰
۵۰	۲۵
۶۰	۳۰

در فاز نخست آزمایش‌های گندزدایی (عدم استفاده از لامپ UV)، زمان تماس ۳۰ دقیقه و در فاز دوم (استفاده از لامپ UV) ۱۵ دقیقه بوده است.

آزمایش‌های میکروبیولوژی

در این تحقیق فکال کلیفرم‌های گرم‌پای شاخص گندزدایی انتخاب شد و از روش مستقیم (آزمون مستقیم کلیفرم گرم‌پای) ذکر شده در کتاب استاندارد متد، ویرایش بیست‌ویکم، برای شمارش تعداد کلیفرم‌های مدفوعی قبل و بعد از آزمایش‌های نمونه‌ها استفاده شد (بخش E 9221). محیط کشت مورد استفاده در این روش محیط A1-Medium است [۲۰]. زمان قراردادن محیط کشت‌ها در بن‌ماری ۲±۲۱ ساعت و تولید

فرابنفش است که در حذف آلاینده‌های آلی با تجزیه پذیری پایین راندمان قابل توجهی نشان داده است [۱۷]. در این فرایند یون پرسولفات در حضور اشعه فرابنفش به صورت واکنش زیر رادیکال سولفات تولید می‌کند [۱۷].



رادیکال‌های سولفات تولیدشده در محیط‌های آبی از رادیکال‌های هیدروکسیل نسبتاً پایدارتر است [۱۷]. با این حال باید توجه داشت که در سیستم پرسولفات-آب نیز امکان تولید رادیکال هیدروکسیل وجود دارد [۱۸ و ۱۹].

با توجه به اینکه از مزایای فرایند پرسولفات/اشعه فرابنفش محدودبودن تولید محصولات جانبی مضر و نیز قوی بودن این فرایند در تجزیه مواد آلی ذکر شده است (پتانسیل اکسایش احیا ۲/۶۷) [۱۸]، به نظر می‌رسد این فرایند در گندزدایی پساب‌های خروجی فاضلاب خانگی نیز گزینه مناسبی باشد. در این مطالعه به این مسئله پرداخته‌ایم و کارایی این فرایند در گندزدایی پساب خروجی فاضلاب تصفیه‌شده شهری بررسی شده است.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مصرفی و منبع اشعه فرابنفش

محیط کشت A-1 Medium (شماره محصول ۱۰۰۴۱۵)، پرسولفات سدیم (شماره محصول ۱-۲۷-۷۷۷۵) و سایر مواد مصرفی (شامل اسید سولفوریک، هیدروکسید سدیم و جزآن) از شرکت مرک آلمان خریداری شد. برای تأمین اشعه UV نیز از لامپ UV ساخت شرکت NARVA آلمان با طول موج ۲۵۴ نانومتر و قدرت ۱۲۵ وات استفاده شد.

در این مطالعه تمامی وسایل شیشه‌ای و ظروف مورد استفاده در بخش میکروبیولوژی بر اساس شرایط ذکر شده در کتاب استاندارد متد [۲۰] پاکسازی و استریل و سپس استفاده شد.

جمع‌آوری نمونه

نمونه‌های مورد آزمایش در این تحقیق به صورت روزانه از پساب خروجی حوضچه ته‌نشینی ثانویه و قبل از مرحله گندزدایی تصفیه‌خانه فاضلاب شهری در ظرف ۱۰ لیتری استریل به آزمایشگاه منتقل و آزمایش شد. کل نمونه‌ها حداکثر در ۵ ساعت و در دمای آزمایشگاه آزمایش گندزدایی شد.

ارزیابی اولیه پساب مورد آزمایش

بر اساس روش‌های ذکر شده در کتاب استاندارد متد [۲۰]

محسوب می شود ($E^0 = 2.01 \text{ V}$) [۲۱]، همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، به تنهایی قادر به کاهش میزان قابل قبولی از کلیفرم های گرمای نبوده است. در دوز نسبتاً بالای ۳۰۰ میلی مولار توانسته استاندارد خروجی [۲۲] مورد نظر را برآورده سازد. در این دوز که زمان تماس ۳۰ دقیقه است، حدود ۳ لگاریتم حذف مشاهده می شود.

گندزدایی با دوزهای مختلف پرسولفات در حضور اشعه UV
در شکل ۲ نتایج دوزهای مختلف پرسولفات تزریق شده به نمونه ها در حضور اشعه UV نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، نسبت به حالت عدم حضور اشعه UV، در دوزهای نسبتاً بسیار پایینی استاندارد مورد نظر برآورده شده است.

با توجه به شکل ۲، در دوز ۲۵ میلی مولار و زمان تماس ۱۵ دقیقه، میزان کلیفرم های گرمای به حدود $MPN/100 \text{ mL}$ ۹۹/۹۴ رسیده است که حدود ۳/۲۵ لگاریتم (معادل ۹۹/۹۴ درصد) کاهش در میزان کلیفرم های گرمای است. نکته قابل توجه دیگر در این شکل دوز صفر پرسولفات است که در این حالت نمونه به مدت ۱۵ دقیقه با اشعه UV در تماس بوده و میزان غیرفعال سازی کلیفرم های گرمای در حدود ۰/۲۳ لگاریتم (معادل ۴۱ درصد) را در پی داشته است.

گاز در لوله های دورهم و ایجاد کدورت در هر یک از لوله ها طی این زمان مثبت بودن نتیجه آزمایش تلقی شده است [۲۰].

یافته ها

خصوصیات کلی پساب مورد آزمایش

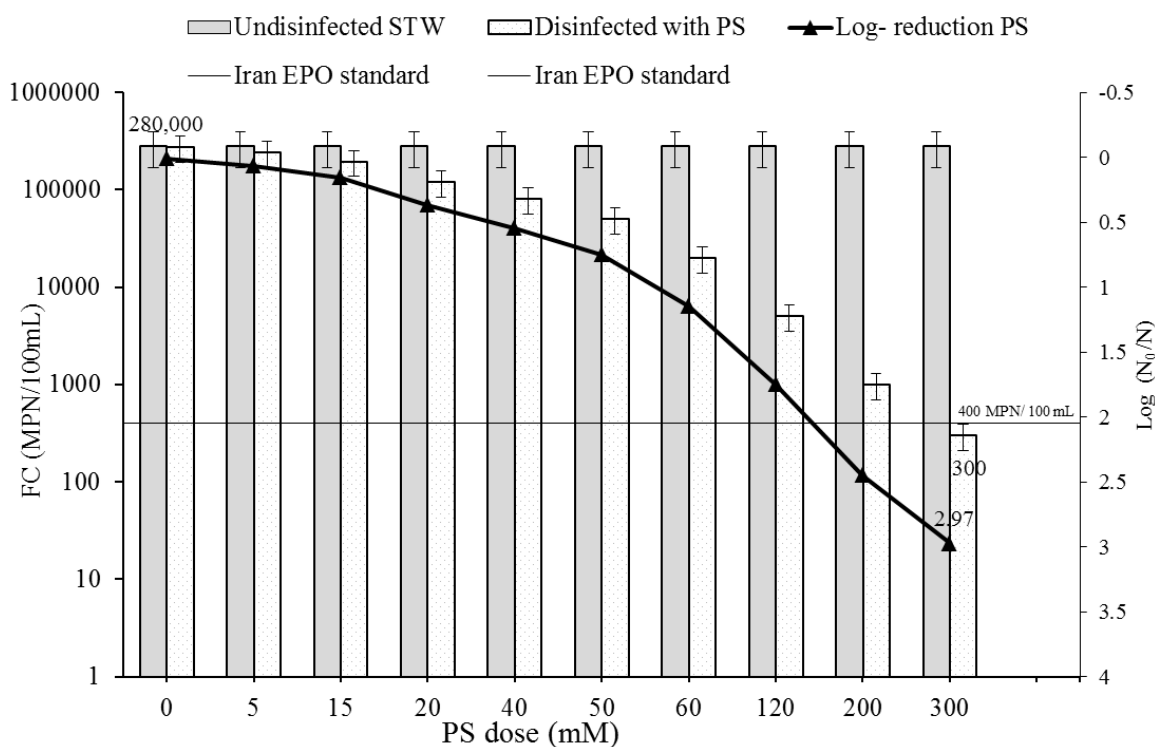
در جدول ۲ خصوصیات کلی و فیزیکی - شیمیایی و بار میکروبی نمونه های پساب نشان داده شده است.

جدول ۲. خصوصیات فیزیکی - شیمیایی و میکروبیولوژیکی پساب

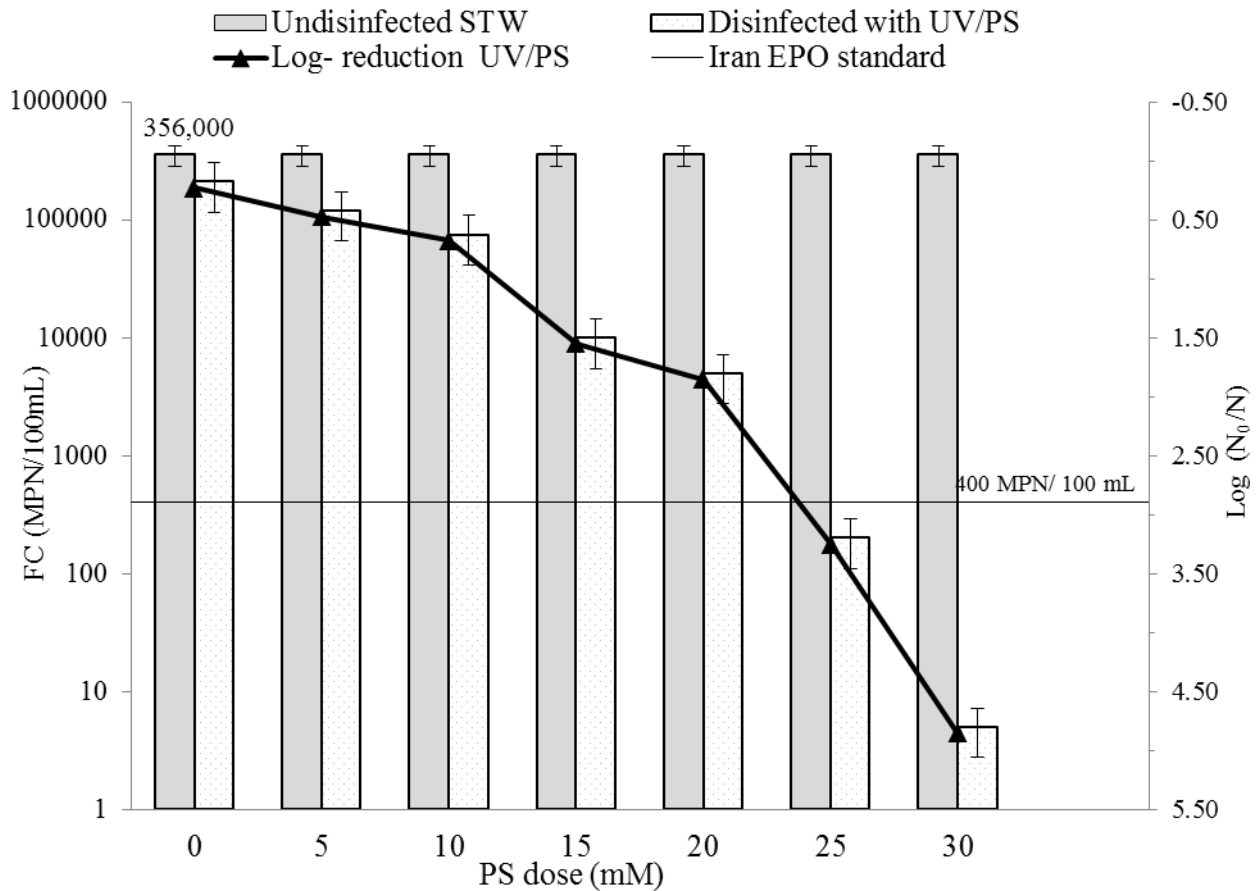
پارامتر	دامنه		میانگین
	حداقل	حداکثر	
TS (mg / L)	۲۵۸	۷۰۰	۵۳۲
TDS (mg / L)	۱۸۵	۵۵۰	۴۸۰/۵
COD (mg / L)	۲۸/۷	۱۰۰/۵۸	۳۴/۲
BOD5 (mg / L)	۱۵/۴	۷۵/۸	۲۱/۱۹
کلیفرم مدفوعی (MPN/100 ml)	$۲/۱ \times 10^5$	$۴/۵ \times 10^5$	$۳/۵ \times 10^5$
pH	۶/۸	۷/۹	۷/۵
دما	۱۶/۴	۲۲	۱۸/۲

گندزدایی با دوزهای مختلف پرسولفات

در شکل ۱ تأثیر دوزهای مختلف پرسولفات سدیم (بر حسب میلی مولار) در غیرفعال سازی کلیفرم های گرمای نشان داده شده است. پرسولفات اگرچه خود اکسیدکننده ای نسبتاً قوی



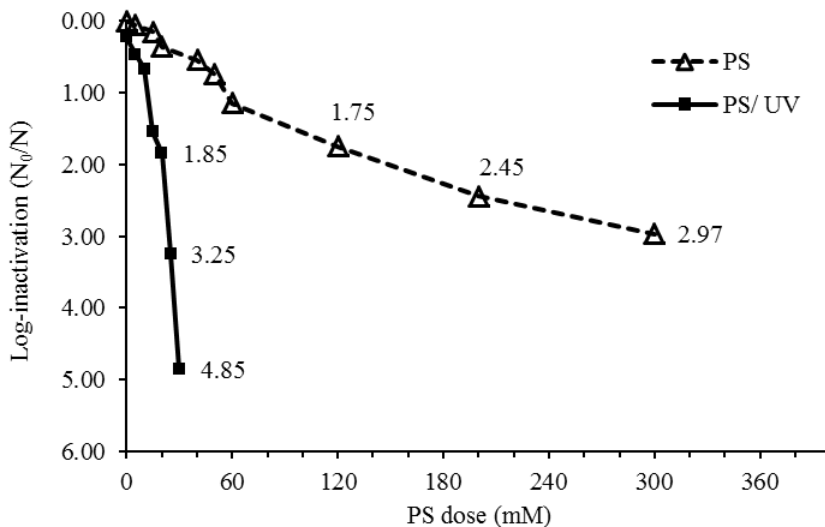
شکل ۱. تأثیر دوزهای مختلف پرسولفات در غیرفعال سازی کلیفرم های گرمای



شکل ۲. تأثیر دوزهای مختلف پرسولفات در حضور اشعه ماورای بنفش در غیرفعال‌سازی کلیفرم‌های گرم‌پای (زمان تماس ۱۵ دقیقه)

گندزدایی پرسولفات نشان می‌دهد. در حضور اشعه UV، غلظت حدود ۲۵ میلی‌مولار پرسولفات به مراتب مؤثرتر از غلظت ۳۰۰ میلی‌مولار پرسولفات بدون حضور اشعه UV است (غلظت بیش از ۱۰ برابر).

در شکل ۳ کارایی گندزدایی پرسولفات در حضور و عدم حضور اشعه UV بر حسب لگاریتم کاهش کلیفرم‌های گرم‌پای نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود اشعه UV تأثیر تشدیدکنندگی قابل توجهی در کارایی



شکل ۳. مقایسه غیرفعال‌سازی کلیفرم‌های گرم‌پای در دوزهای مختلف PS در حضور و عدم حضور اشعه UV

نتیجه گیری

در این تحقیق اشعه UV تأثیر تشدیدکنندگی شدیدی بر خاصیت گندزدایی پرسولفات نشان داد. با توجه به محدودیت استفاده از عوامل گوگرددار در تصفیه فاضلاب، به نظر می رسد استفاده از اشعه UV در کنار مقدار جزئی از پرسولفات، این محدودیت را تا حدود زیادی بهبود می بخشد و آثار محیط زیستی و اقتصادی زیانبار گندزدهای متدوال، به خصوص تولید

محصولات جانبی مضر، را به طور قابل توجهی کاهش می دهد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پروژه دانشجویی گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی است. بدین وسیله، نویسندگان از تمامی افرادی که در انجام این تحقیق نقش داشته اند تشکر و قدردانی می کنند.

References

- [1] Bustos Y, Vaca M, López R, Bandala E, Torres L, Rojas-Valencia N. Disinfection of Primary Municipal Wastewater Effluents Using Continuous UV and Ozone Treatment. *J. Water Resour. Prot.* 2014; 6(1): 16-21.
- [2] Bischoff A, Cornel P, Wagner M. Choosing the most appropriate technique for wastewater disinfection-parallel investigation of four disinfection systems with different preceding treatment processes. *Water Pract Tech.* 2012; 7(3): 54-66.
- [3] Ferro G, Fiorentino A, Alferez MC, Polo-López MI, Rizzo L, Fernández-Ibáñez P. Urban wastewater disinfection for agricultural reuse: effect of solar driven AOPs in the inactivation of a multidrug resistant E. coli strain. *Appl Catal B-Environ.* 2015; 178: 65-73
- [4] Karpova T, Pekonen P, Gramstad R, Öjstedt U, Laborda S, Heinonen-Tanski H, et al. Performic acid for advanced wastewater disinfection. *Water Sci. Technol.* 2013; 68(9): 2090-2096.
- [5] Saghi MH, Allahabadi A, Rahmani-Sani A, Vazeiri T, Hekmatshoar R. Removal of Reactive Orange 3 dye from aqueous solution by biosorption technology. *J Sabzevar Univ Med Sci.* 2012; 19(2): 127-35. [in Persian]
- [6] Dareini F, Amini mohamadiye A, Zarei-Sani H, Saghi MH. Removal of acid black 1 dye from aqueous solution using nano-iron particles. *J Sabzevar Univ Med Sci.* 2014; 20(5): 782-90. [in Persian]
- [7] Wert EC, Rosario-Ortiz FL, Drury DD, Snyder SA. Formation of oxidation byproducts from ozonation of wastewater. *Water Res.* 2007; 41(7): 1481-90.
- [8] Rebhun M, Heller-Grossman L, Manka J. Formation of disinfection byproducts during chlorination of secondary effluent and renovated water. *Water Environ Res.* 1997; 69(6): 1154-62.
- [9] Krasner SW, Westerhoff P, Chen B, Rittmann BE, Amy G. Occurrence of disinfection byproducts in United States wastewater treatment plant effluents. *Environ. Sci. Technol.* 2009; 43(21): 8320-5.
- [10] Kühn KP, Chaberny IF, Massholder K, Stickler M, Benz VW, Sonntag HG, et al. Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light. *Chemosphere.* 2003; 53(1): 71-7.
- [11] Koivunen J, Heinonen-Tanski H. Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments. *Water Res.* 2005; 39(8): 1519-26.
- [12] Hamdi M, Soleimani B, Nasr Isfahani B, Mandegar, HA. Study of the status of graduates from 1990 to 1995 in Isfahan School of Health in terms of employment and education. *Journal of Research in Medical Sciences.* 1998, 3(1): 6-32. [in Persian]
- [13] Lee OM, Kim HY, Park W, Kim TH, Yu S. A comparative study of disinfection efficiency and regrowth control of microorganism in secondary wastewater effluent using UV, ozone, and ionizing irradiation process. *J Hazard Mater.* 2015; 295: 201-8.
- [14] Selvakumar A, Tuccillo ME, Muthukrishnan S, Ray AB. Use of Fenton's reagent as a disinfectant. *Remed. J.* 2009; 19(2): 135-42.
15. Rastogi A, Al-Abed SR, Dionysiou DD. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. *Appl Catal B-Environ.* 2009; 85(3-4): 171-9.
16. Deng Y, Ezyske CM. Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate. *Water Res.* 2011; 45(18): 6189-94.
17. Yuan R, Ramjaun SN, Wang Z, Liu J. Effects of chloride ion on degradation of Acid Orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process: Implications for formation of chlorinated aromatic compounds. *J Hazard Mater.* 2011; 196: 173-9.
18. Shu HY, Chang M-C, Huang SW. UV irradiation catalyzed persulfate advanced oxidation process for decolorization of Acid Blue 113 wastewater. *Desalin Water Treat.* 2014; 54(4-5): 1013-21.
19. Oh SY, Kang SG, Chiu PC. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron. *Sci Total Environ.* 2010; 408(16): 3464-8.
20. Liang C, Wang Z-S, Bruell CJ. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere.* 2007; 66(1): 106-13.
21. Federation, Water Environmental, and American Public Health Association(USA). Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, 2005.
22. Hussain I, Zhang Y, Huang S, Du X. Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron. *Chem Eng J.* 2012; 203(1): 269-76.
23. Iranian Environmental Protection Organization(Iran), Guidelines for wastewater reuse in agricultural purposes, 1994.
24. Kwon M, Kim S, Yoon Y, Jung Y, Hwang TM, Lee J, Kang JW. Comparative evaluation of ibuprofen removal by UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ - processes for wastewater treatment. *Chem Eng J.* 2015; 269(1): 379-90.
25. Salari D, Niaei A, Aber S, Rasoulifard MH. The

photooxidative destruction of CI Basic Yellow 2 using UV/S₂O₈²⁻ process in a rectangular continuous photoreactor. J Hazard Mater 2009; 166(1): 61-6.

26. Souza BS, Dantas RF, Agulló -Barceló M, Lucena F, Sans C,

Esplugas S, et al. Evaluation of UV/H₂O₂ for the disinfection and treatment of municipal secondary effluents for water reuse. J. Chem. Technol. Biotechnol.. 2013;88(9):1697-706.