

Performance evaluation of combined Ultrasonic-Persulfate processes in organic matter reduction of synthetic dairy wastewater

Hossein Kamani¹, Ayat Hossein Panahi², Elham Norabadi³, Gholamreza Abi⁴

¹ Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

² Social Determinants of Health Research Center, Birjand University of Medical sciences, Birjand, Iran

³ Department of Environmental Health, Faculty of Health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

⁴ **Corresponding author;** Department of Environmental Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

Tel: 09159638559

Email: reza.abi.1353@gmail.com



Citation Kamani H, Hossein Panahi A, Norabadi E, Abi Gh. [Performance evaluation of combined Ultrasonic-Persulfate Processes in Organic Matter Reduction of synthetic Dairy Wastewater]. J Birjand Univ Med Sci. 2019; 26(1):32-43. [Persian]

DOI <http://doi.org/10.32592/JBirjandUnivMedSci.2019.26.1.104>

Received: July 23, 2018

Accepted: September 10, 2018

ABSTRACT

Background and Aim: Among the industries the dairy of the industry to recognize one of the most polluting Sources due to the presence of a high percentage of organic matter in the effluent. Recently, advanced oxidation processes, including Ultrasonic-persulfate with production of free radical such as sulfate and hydroxyl radicals is the efficient processes in wastewater treatment. Therefore, the aim of this study was evaluation efficiency of US-persulfate processes in treatment synthetic dairy wastewater.

Materials and Methods: This research was an experimental-laboratory study. In this study, dry milk was used to make synthetic dairy wastewater and effect of pH (3, 5, 7, 9, 11), persulfate concentrations (50, 100, 250, 500, 750 mg/L), contact time (10, 30, 45, 60, 90 min) and intensity of waves US (35, 37, 130 kHz) was investigated on efficiency and the process efficiency was measured by calculating the residual chemical oxygen demand using spectrophotometrically at a wavelength of 600 nm.

Results: According to the results, the efficiency increased by decreasing the pH value, increasing the concentration of hydrogen peroxide to an optimal level and increasing the contact time and ultrasound intensity and also was found that the efficiency of US-persulfate process at pH 3, concentration of persulfate 500 mg/L, intensity of US 130 kHz and contact time 60 min had the highest efficiency that the amount of this efficiency was 74/53% and 61/1% for synthetic dairy wastewater and actual dairy sewerage respectively.

Conclusion: According to the results, the acoustic-activated peroxy process can be a good and high-performance method for removing organic matter from dairy wastewater.

Key Words: Advanced Oxidation Process; Ultrasonic-Persulfate; Dairy Wastewater; Organic Matter

بررسی کارآیی فرآیند تلفیقی اولتراسونیک-پرسولفات در کاهش مواد آلی فاضلاب سنتتیک لبنی

حسین کمانی^۱، آیت حسین پناهی^۲، الهام نورآبادی^۳، غلامرضا آبی^۴

چکیده

زمینه و هدف: صنایع لبنیاتی به علت درصد بسیار زیاد مواد آلی موجود در فاضلاب تولیدی، یکی از آلوده‌کننده‌ترین صنایع محسوب می‌شود. اخیراً فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته از جمله اولتراسونیک-پرسولفات با تولید رادیکال‌های آزاد از جمله رادیکال سولفات و هیدروکسیل، از روش‌های با کارآیی مناسب در تصفیه پساب‌ها هستند. هدف از این مطالعه، بررسی کارآیی فرآیند اولتراسونیک-پرسولفات در تصفیه فاضلاب لبنی سنتتیک بود.

روش تحقیق: مطالعه حاضر، یک مطالعه تجربی-آزمایشگاهی بود. در این مطالعه از شیر خشک برای ساخت فاضلاب لبنی مصنوعی استفاده شد و اثر متغیرهای pH (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱)، غلظت پرسولفات (۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۷۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)، زمان تماس (۱۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ دقیقه) و شدت امواج اولتراسوند (۳۵، ۳۷، ۱۳۰ کیلوهرتز) بر کارآیی فرآیند بررسی شد. میزان کارآیی فرآیند نیز با سنجش میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی باقی‌مانده به‌وسیله روش طیف‌سنجی نوری توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۰۰ نانومتر اندازه‌گیری گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با کاهش مقدار pH، افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا یک حد بهینه و افزایش زمان تماس و شدت امواج اولتراسوند، راندمان افزایش یافت. همچنین این فرآیند در pH برابر ۳، غلظت پرسولفات ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، شدت امواج اولتراسوند ۱۳۰ کیلوهرتز و زمان تماس ۶۰ دقیقه، بیشترین راندمان حذف COD را داشت که مقدار این راندمان برای فاضلاب لبنی سنتتیک و فاضلاب لبنی واقعی به ترتیب برابر ۷۴/۵۳ و ۶۱/۱ درصد بود.

نتیجه‌گیری: فرآیند پرسولفات فعال‌شده با امواج صوتی می‌تواند یک روش مناسب و با کارآیی به‌نسبت بالا در حذف مواد آلی از فاضلاب صنایع لبنی باشد.

واژه‌های کلیدی: فرآیند اکسیداسیون پیشرفته؛ اولتراسونیک-پرسولفات؛ فاضلاب لبنی؛ مواد آلی

مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند. ۱۳۹۸؛ ۲۶(۱): ۳۲-۴۳.

دریافت: ۱۳۹۷/۰۵/۰۱ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۶/۱۹

^۱ مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
^۲ مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران
^۳ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران.
^۴ نویسنده مسؤل؛ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران
آدرس: بیرجند- خیابان غفاری- دانشگاه علوم پزشکی بیرجند- گروه مهندسی بهداشت محیط
تلفن: ۰۹۱۵۹۶۳۸۵۵۹ پست الکترونیکی: reza.abi.1353@gmail.com

مقدمه

گسترش جمعیت و توسعه مناطق شهرنشینی و افزایش صنایع سبب تولید حجم بسیار زیادی فاضلاب‌های قوی حاوی آلاینده‌های آلی و معدنی شده که باعث افزایش میزان آلودگی آب‌های پذیرنده شده است (۱). در میان صنایع مختلف، صنایع لبنیاتی به‌علت درصد بسیار زیاد مواد آلی موجود در فاضلاب تولیدی حاصل از مراحل مختلف فرآیندی و عملیاتی، یکی از آلوده‌کننده‌ترین صنایع غذایی با تولید آلودگی محسوب می‌شود؛ به طوری که در این صنعت به‌ازای مصرف هر لیتر شیر مورد استفاده برای تولید محصول در فرآیند تولید، بیش از ۱۰ لیتر فاضلاب تولید می‌شود (۲). به‌عنوان مثال گزارش شده است که در صنایع لبنی پگاه تهران به‌ازای فرآوری ۱۰۰۰ تن محصول لبنی، حدود ۳۵۰۰ متر مکعب در روز فاضلاب تولید می‌شود. ترکیبات آلی موجود در شیر از جمله پروتئین، کربوهیدرات و چربی‌ها بخش عمده اکسیژن‌خواهی شیمیایی فاضلاب صنایع لبنی را به خود اختصاص می‌دهند و بار آلی این فاضلاب‌ها بین ۵۰۰ تا ۱۰۰۰۰ گرم COD^۱ بر متر مکعب می‌باشد و می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر واحدهای تصفیه‌خانه داشته باشد (۳). برای جلوگیری از آسیب‌های بعدی ناشی از ورود این ترکیبات اکسیژن‌خواه به اکوسیستم، باید در مبدأ تولید، با روش مناسب و هزینه کمتر قبل از تخلیه به فاضلاب‌های شهری یا محیط کنترل شوند (۳).

روش‌های بیولوژیکی، دارای معایبی چون مصرف بالای انرژی، تولید جرم سلولی زیاد، زمین مورد نیاز بالا و هزینه به‌نسبت زیاد می‌باشد. فرآیندهای انعقاد و لخته‌سازی نیز باعث انتقال آلاینده از فاز مایع به فاز جامد می‌شوند و آلاینده را حذف نمی‌کنند. در مطالعات Gerson و همکاران که از فرآیند الکتروکواگولاسیون در تصفیه فاضلاب لبنی استفاده کردند (۴) و همچنین در مطالعه Samadi و همکاران که از فرآیند بی‌هوازی UASB برای تصفیه فاضلاب لبنی استفاده

کردند، راندمان فرآیند را بر اساس درصد حذف COD گزارش کردند (۵).

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در دهه اخیر به‌عنوان یک فرآیند مناسب با کارایی بالا همواره مورد توجه محققین و بهره‌برداران قرار گرفته است (۶). روش‌های مورد استفاده در اکسیداسیون پیشرفته شامل: امواج اولتراسوند، فنتون، فتوفنتون، ازن‌زنی، UV-ازن، UV-پرسولفات، اولتراسونیک-پرسولفات، فتوکاتالیستی و ... هستند که از مزایای این فرآیندها می‌توان به تولید رادیکال‌های آزاد با قدرت اکسندگی بالا، کارایی بالا در شکستن مواد آلی، کم‌بودن هزینه‌های راه‌اندازی و بهره‌برداری و تنوع در روش‌ها اشاره کرد (۷).

امروزه از عوامل اکسیدکننده مانند: پرسولفات، پراکسید هیدروژن و ... برای افزایش کارایی فرآیندهای اکسیداسیون به‌صورت ترکیبی و توأم استفاده می‌شود (۸). پرسولفات یک آنیون غیر انتخابی با فرمول شیمیایی $S_2O_8^{2-}$ بوده که به‌عنوان یک عامل اکسیدان با قدرت اکسندگی $2/56$ ولت در فرآیندهای حذف مواد آلی استفاده شده است. پرسولفات دارای خواصی مانند: سرعت سینتیک بالا، پایداری بیشتر در محیط و وابستگی کمتر به نوع ماده آلی، تولید کمترین محصولات جانبی خطرناک و حلالیت بالا در آب می‌باشد. مطالعات نشان داده است که این اکسیدان به‌تنهایی در محیط پایدار بوده و اثربخشی لازم را ندارد؛ در نتیجه برای کارکرد، این اکسیدان باید فعال‌سازی شود (۹، ۱۰). امواج ماوراء بنفش، امواج اولتراسوند، گرما و فلزات دوظرفیتی، از جمله مهم‌ترین عوامل فعال‌ساز پرسولفات محسوب می‌شوند. آنیون پرسولفات نیز در نهایت به رادیکال‌های آزاد سولفات ($SO_4^{\cdot-}$) با پتانسیل اکسیداسیون و احیای $2/56$ ولت تبدیل می‌شوند که قدرت تجزیه ترکیبات آلی را دارند (۹).

امواج فراصوت به هر موج با فرکانس بیش از حد توانایی شنیداری انسان (۲۰ تا ۴۰ کیلو هرتز) گفته می‌شود که به‌دلیل مزایایی چون کارایی بالا و عدم ایجاد آلودگی ثانویه در محیط زیست، به‌عنوان یک عامل آنتی‌باکتریایی و

¹ chemical oxygen demand

به دست آمد (۱۵).

در یک مطالعه دیگر از Krzeminska و همکاران، از فرآیند فنتون و تصفیه بیولوژیکی برای تصفیه فاضلاب صنایع لبنی استفاده شد و نتایج نشان داد که مقدار حذف COD برای فرآیند بیولوژیکی ۶۷ درصد و مقدار حذف COD برای فرآیند بیولوژیکی توأم با فنتون در مقدار ۱/۲ گرم بر لیتر آهن فرو و ۲ گرم بر لیتر پراکسید هیدروژن، برابر ۹۳ درصد بود (۴).

در مطالعه دیگری از Gisella و همکاران، از فرآیند فتوکاتالیستی UV/ZnO برای حذف TOC فاضلاب صنایع لبنی استفاده شد و نتایج نشان داد که این فرآیند، مقدار ۳۴/۱ درصد TOC را در pH برابر ۸ و زمان تماس ۱۸۰ دقیقه حذف کرد (۵).

بنابراین حذف و کاهش آلودگی این فاضلابها با توجه به پتانسیل بالای آلودگی آنها و همچنین برای جلوگیری از آلودگی منابع آبی با هزینه کمتر در محل تولید توسط روشهای جدید و کارآ از قبیل فرآیند اولتراسونیک-پرسولفات، لازم و ضروری است. بنابراین این مطالعه با هدف بررسی کارایی فرآیند اولتراسونیک-پرسولفات در کاهش COD فاضلاب سنتتیک صنایع لبنی انجام شد.

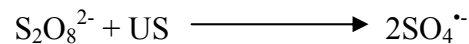
روش تحقیق

مواد شیمیایی:

مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی-آزمایشگاهی بوده که به صورت سیستم ناپیوسته انجام شد. برای انجام این مطالعه، از شیر خشک برای ساخت فاضلاب مصنوعی استفاده گردید؛ به این منظور، مقدار یک گرم پودر شیر خشک در یک لیتر آب، مقدار ۷۲۵ میلی گرم بر لیتر COD ایجاد کرد که با COD نمونه فاضلاب واقعی (۷۱۵ میلی گرم بر لیتر) تقریباً برابر بود. در این مطالعه مقدار COD ثابت بود. برای تنظیم pH از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید و برای تأمین پرسولفات از نمک $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ استوک با غلظت ۵۰۰۰

تجزیه کننده آلایندهها استفاده شده است (۱۱). مکانسیم اصلی این فرآیند، ایجاد حفره یا میکروحفره‌های حاصل از پدیده کاویتاسیون در آب است که حاصل این حفرهها، تولید فشار در حدود ۱۰۰۰ اتمسفر و دمای ۵۰۰۰ کلوین است که در نهایت منجر به تولید و تشکیل رادیکالهای هیدروکسیل می‌گردد؛ اما از طرف دیگر این امواج صوتی، با تابش بر یونهای پرسولفات بر طبق واکنش معادله (۱)، باعث فعالسازی یونهای پرسولفات ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) و در نهایت تولید رادیکال سولفات ($2\text{SO}_4^{\cdot-}$) می‌گردد که این رادیکالها دارای قدرت اکسیدکنندگی بالا تقریباً برابر قدرت اکسندگی رادیکال OH بوده و باعث تجزیه، تخریب و شکسته شدن مواد آلی می‌شوند (۱۲).

معادله (۱):



در مطالعه انجام شده توسط یگانه‌بادی و همکاران، از پرسولفات فعال شده با UV و فلز دوظرفیتی، برای حذف دی‌متیل فتالات از محیطهای آبی استفاده شد و نتایج نشان داد که این فرآیند در pH برابر ۱۱، غلظت پرسولفات ۰/۴ میلی مول بر لیتر، غلظت آهن فرو ۰/۰۷ میلی مول بر لیتر و زمان ۹۰ دقیقه، ۹۸ درصد راندمان حذف داشت (۱۳).

در مطالعه دیگری، شکوهی و همکاران از فرآیند پرسولفات فعال شده با امواج اولتراسونیک و فلز دوظرفیتی Fe^{2+} ، برای حذف فنل از محیطهای آبی استفاده کردند. نتایج مطالعه آنها نشان داد که این فرآیند در pH برابر ۳، غلظت ۲۵۰ میلی گرم در لیتر پرسولفات و ۱۵۰ میلی گرم در لیتر نانوذره آهن صفر و زمان تماس ۳۰ دقیقه، ۹۹ درصد راندمان حذف داشته است (۱۴).

صفری و همکاران در مطالعه دیگری از فرآیند US/UV/پرسولفات برای حذف تتراسایکلین از محیطهای آبی استفاده کردند و نشان دادند که در pH برابر ۱۰، غلظت پرسولفات ۴ میلی مول، غلظت اولیه ۳/۰۵ میلی گرم در لیتر و زمان واکنش ۱۱۹ دقیقه، راندمان حذفی برابر با ۹۵/۰۱ درصد

۶۰ و ۹۰ دقیقه، مقدار COD سنجش شد. در ادامه کار با توجه به رابطه ۲، راندمان حذف COD تعیین شد و در نهایت، بهینه مقدار pH تعیین گردید. در مرحله بعد برای تعیین بهینه غلظت پرسولفات، نمونه‌های فاضلاب حاوی مقادیر ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و ۷۵۰ میلی‌گرم در لیتر پرسولفات، تهیه و مقدار pH بهینه ۳ و شدت امواج صوتی ۳۷ کیلوهرتز، در زمان‌های ۱۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه اعمال شد و در نهایت در زمان‌های مورد نظر راندمان فرآیند محاسبه گردید. بدین طریق مقدار بهینه پرسولفات نیز تعیین شد. به همین شیوه، بهینه تمام پارامترها به دست آمد.

برای به دست آوردن مقدار COD، از روش بیان شده در کتاب استاندارد متد و دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل (-LUV 100A)، استفاده شد. در تمام مراحل آزمایش برای تعیین راندمان حذف COD و مقدار کارایی فرآیند، از معادله (۲) استفاده شد که در این رابطه C_0 و C_t به ترتیب مقادیر COD اولیه نمونه و COD در انتهای آزمایش و همچنین R راندمان فرآیند است.

معادله (۲):

$$R = ((C_0 - C_t) / C_0) \times 100$$

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی زاهدان با کد طرح ۸۶۱۰ و کد اخلاق IR.ZAUMS.REC.1397.016 است.

میلی‌گرم در لیتر، استفاده و از این استوک برای تهیه غلظت‌های مد نظر استفاده گردید.

راه‌اندازی دستگاه اولتراسونیک:

به منظور بررسی اثر امواج صوتی برای فعال‌سازی پرسولفات و تولید رادیکال‌های آزاد بر فرآیند حذف مواد آلی، از حمام آبی اولتراسونیک با ظرفیت چهار لیتر که قابلیت تنظیم دما و زمان را داشت، استفاده شد. هنگام شروع آزمایش، راکتور اولتراسونیک با آب مقطر پر گردید تا سطح دستگاه آسیب نبیند. در این پژوهش دستگاه اولتراسونیک مورد استفاده شامل دو دستگاه بود که یکی از آنها امواج صوتی با شدت ۳۷ کیلوهرتز (Ultrasonic Power Cleaner 3MS products from Fabulustre of USA model Elma) و دیگری امواج صوتی با شدت ۳۵ و ۱۳۰ (Transsonic TI-H 5, MF3 made of Scotland) کیلوهرتز تولید می‌کرد.

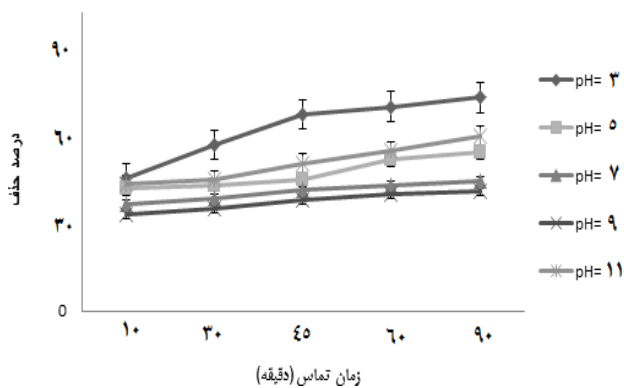
آزمایش‌ها و سنجش کارایی فرآیند اولتراسونیک-پرسولفات در حذف COD:

بخش اصلی آزمایش‌ها با ثابت نگه داشتن عوامل مختلف و تغییر یک عامل و بررسی اثر تغییرات انجام شده بر کارایی سیستم، مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا نقش متغیر pH مورد بررسی قرار گرفت؛ به این صورت که نمونه فاضلاب با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر تهیه شد؛ سپس pH نمونه در مقایسه ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ تنظیم و مقدار ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر پرسولفات به نمونه اضافه شد. در مرحله بعد، نمونه برای اعمال امواج صوتی در دستگاه اولتراسوند در معرض شدت صوت ۳۷ کیلوهرتز قرار گرفت و در هر یک از زمان‌های ۱۰، ۳۰، ۴۵،

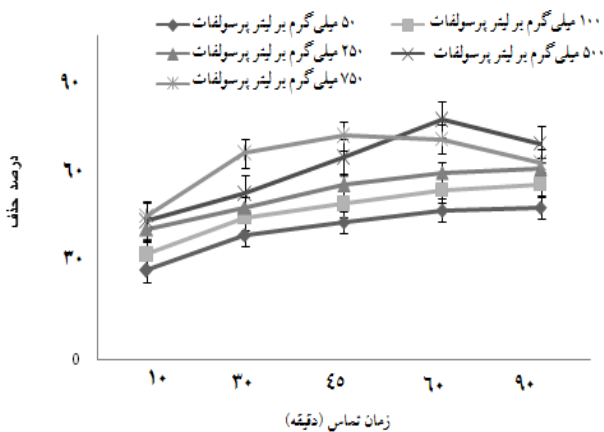
یافته‌ها

تأثیر pH و زمان تماس بر کارایی فرآیند اولتراسونیک-پرسولفات در کاهش COD فاضلاب سنتتیک صنایع لبنی:

پرسولفات ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و ۷۵۰ میلی‌گرم بر لیتر پرسولفات، در زمان‌های تماس ۱۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. مطابق نمودار، نتایج نشان داد که در ابتدا زمان‌های واکنش برای محدوده غلظت ۵۰ تا ۷۵۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان فرآیند تقریباً پایین بود؛ به طوری که برای بیشترین مقدار غلظت پرسولفات (۷۵۰ میلی‌گرم در لیتر) در زمان ۱۰ دقیقه، راندمان حدود ۴۰ درصد به دست آمد.



نمودار ۱- تأثیر pH بر کارایی فرآیند پرسولفات-اولتراسونیک در تصفیه فاضلاب مصنوعی لبنی (غلظت محلول ۷۲۵ میلی‌گرم بر لیتر اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، غلظت ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر پرسولفات، زمان‌های تماس ۱۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه و شدت امواج ۳۷ کیلوهرتز)



نمودار ۲- تأثیر غلظت پرسولفات بر کارایی فرآیند پرسولفات-اولتراسونیک در تصفیه فاضلاب مصنوعی لبنی (غلظت محلول ۷۲۵ میلی‌گرم بر لیتر اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، pH=3، زمان‌های تماس ۱۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه و شدت امواج ۳۷ کیلوهرتز)

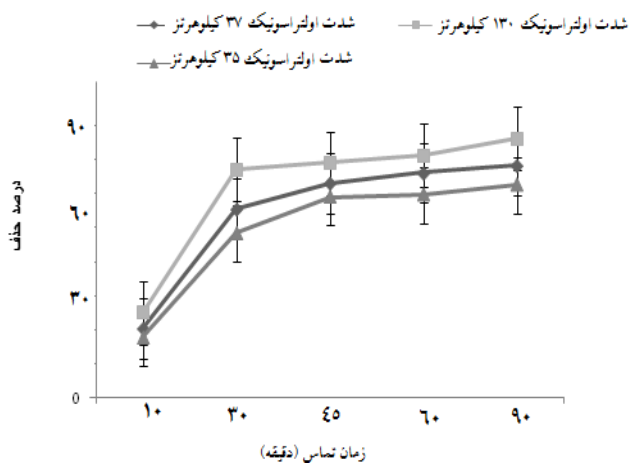
مطابق نمودار ۲ با گذشت زمان و افزایش غلظت

برای ارزیابی تأثیر pH بر حذف COD ناشی از فاضلاب مصنوعی صنایع لبنی توسط فرآیند پرسولفات فعال‌سازی شده با امواج اولتراسونیک، محلول‌هایی با غلظت ۷۲۵ میلی‌گرم بر لیتر COD، pH تنظیم‌شده بین ۱۱-۳، غلظت ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر پرسولفات، زمان‌های تماس ۱۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه و شدت امواج ۳۷ کیلوهرتز، مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار یک نشان داده شده است. براساس نتایج به دست آمده، مشخص شد که راندمان کلی فرآیند در pH اسیدی نسبت به pH قلیایی برتری دارد؛ به طوری که افزایش pH از ۵ تا حدود ۹، باعث شد تا کارایی حذف مواد آلی از فاضلاب مصنوعی کاهش یابد؛ اما از مقدار pH برابر ۹ تا ۱۱، راندمان فرآیند دوباره بیشتر شد، اما نسبت به حالت اسیدی مقدار افزایش آن کمتر بود. بر طبق نتایج، بیشترین مقدار حذف مواد آلی در pH برابر ۳، در زمان ۴۵ تا ۹۰ دقیقه مشاهده گردید که درصد حذف مواد آلی در این زمان‌ها به ترتیب برابر ۶۲/۹ و ۶۸/۳ درصد بود؛ از طرف دیگر مطابق نمودار مشاهده شد که با افزایش زمان تماس در مقادیر پایین pH، راندمان فرآیند بیشتر شد؛ اما در مقادیر pH بین ۵ تا ۹، زمان تماس تأثیر زیادی بر فرآیند نداشت.

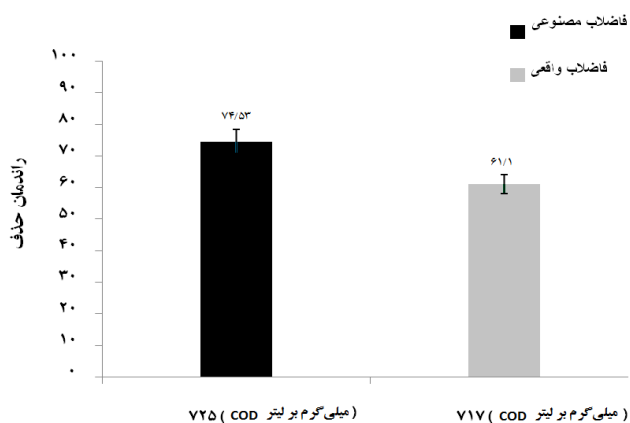
تأثیر غلظت پرسولفات و زمان تماس بر کارایی فرآیند اولتراسونیک-پرسولفات در کاهش COD فاضلاب سنتتیک صنایع لبنی:

نمودار ۲ اثر غلظت پرسولفات را بر کارایی فرآیند اولتراسونیک-پرسولفات در تصفیه فاضلاب مصنوعی لبنی نشان می‌دهد که برای این ارزیابی، حذف COD ناشی از فاضلاب مصنوعی لبنی توسط فرآیند پرسولفات فعال‌سازی شده با امواج اولتراسونیک ۳۷ کیلوهرتز، غلظت COD ۷۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار pH برابر ۳ و غلظت

فاضلاب لبنی سنتتیک و فاضلاب لبنی واقعی اعمال شد و در نهایت راندمان فرآیند برای هر دو نوع فاضلاب به صورت نمودار ۴ گزارش گردید. مطابق با نمودار میزان درصد حذف COD برای فاضلاب مصنوعی و فاضلاب واقعی در شرایط بهینه به ترتیب برابر ۷۴/۵۳ و ۶۱/۱ درصد بود.



نمودار ۳- تأثیر شدت امواج صوتی بر کارایی فرآیند پرسولفات- اولتراسونیک در تصفیه فاضلاب مصنوعی لبنی (غلظت محلول ۷۲۵ میلی گرم بر لیتر اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، pH = 3، غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر پرسولفات و زمان تماس ۱۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه).



نمودار ۴- میزان حذف مواد آلی از فاضلاب سنتتیک و فاضلاب واقعی توسط فرآیند پرسولفات فعال شده با اولتراسونیک تحت شرایط بهینه (pH تنظیم شده در مقدار ۳، غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر پرسولفات، زمان تماس ۶۰ دقیقه و شدت امواج ۱۳۰ کیلوهرتز).

پرسولفات، راندمان فرآیند اولتراسونیک-پرسولفات در حذف COD ناشی از فاضلاب مصنوعی لبنی بیشتر شد. همچنین بر طبق نتایج در مقادیر بالای غلظت پرسولفات و زمان تماس، راندمان فرآیند به صورت نزولی تداوم یافت.

تأثیر شدت امواج اولتراسونیک و زمان تماس بر کارایی فرآیند اولتراسونیک-پرسولفات در کاهش COD فاضلاب سنتتیک صنایع لبنی:

برای بررسی و ارزیابی تأثیر شدت امواج اولتراسونیک بر حذف COD ناشی از فاضلاب مصنوعی لبنی به وسیله فرآیند پرسولفات فعال سازی شده با امواج اولتراسونیک، محلول‌هایی با غلظت ۷۲۵ میلی گرم بر لیتر COD اولیه، pH تنظیم شده در مقدار ۳، غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر پرسولفات، زمان تماس ۱۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه و با بکارگیری شدت امواج ۳۵، ۳۷ و ۱۳۰ کیلوهرتز، مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار ۳ ارائه شده است. بررسی این نمودار نشان می‌دهد که در زمان‌های اولیه واکنش (حدود ۱۰ دقیقه)، درصد حذف COD برای هر سه شدت امواج اولتراسونیک پایین بود؛ اما با افزایش زمان تماس تا ۳۰ دقیقه، برای هر سه شدت امواج اولتراسونیک درصد حذف روند افزایشی داشت؛ به طوری که در زمان ۳۰ دقیقه برای شدت امواج ۳۵، ۳۷ و ۱۳۰ کیلوهرتز به ترتیب درصد حذف‌هایی برابر ۴۸، ۵۵ و ۶۶ درصد به دست آمد. اما با افزایش زمان تماس از ۳۰ دقیقه تا ۹۰ دقیقه، روند درصد حذف برای شدت امواج‌های بکار گرفته شده، با سرعت خیلی کمتر پیش رفت؛ به طوری که در زمان ۹۰ دقیقه برای شدت امواج‌های ۳۵، ۳۷ و ۱۳۰ کیلوهرتز، درصد حذف به ترتیب: برابر ۶۲، ۶۸ و ۷۶ درصد بود.

تعیین مقدار حذف COD ناشی از فاضلاب سنتتیک لبنی و فاضلاب واقعی توسط فرآیند اولتراسونیک-پرسولفات تحت شرایط بهینه:

بعد از تعیین شرایط بهینه برای هر متغیر در راندمان حذف COD ناشی از فاضلاب سنتتیک لبنی، این شرایط بر

بحث

بررسی اثر pH و زمان تماس بر حذف COD در فرآیند

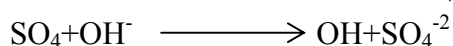
اولتراسونیک-پرسولفات:

در واکنش‌های الکتروشیمیایی و همچنین واکنش‌های اکسیداسیون پیشرفته، pH محلول مهم‌ترین و تأثیرگذارترین پارامتر بر نحوه راهبری و کارایی این فرآیندهاست. سرعت واکنش‌های شیمیایی به pH محیط و زمان واکنش وابسته است. pH به صورت مستقیم و غیر مستقیم بر اکسیداسیون مواد تأثیرگذار است و زمان تماس نیز از طریق ایجاد فرصت بیشتر، بر رخ دادن فرآیند تأثیر می‌گذارد؛ بنابراین عامل اصلی و تعیین‌کننده رادیکال آزاد غالب در فرآیندهای ذکر شده، به pH محیط وابسته بوده و میزان تأثیر این رادیکال‌ها به قدرت اکسیداسیون رادیکال و زمان واکنش وابسته است (۱۶).

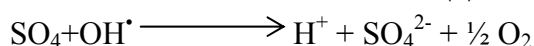
در فرآیندهای اکسیداسیون به وسیله پرسولفات برای تولید رادیکال آزاد، در pHهای اسیدی (مقدار pH زیر ۷)، رادیکال سولفات غالب است؛ زمانی که مقدار pH در محدوده خنثی و نزدیک به قلیایی (تقریباً بین ۷ تا ۹) است، رادیکال سولفات و همچنین رادیکال هیدروکسیل می‌تواند به عنوان عامل اکسنده در محیط واکنش وجود داشته باشد و زمانی که شرایط محیط واکنش در حالت قلیایی قرار دارد، رادیکال‌های هیدروکسیل برتری دارند. لازم به ذکر است که در محیط قلیایی، پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل کاهش می‌یابد؛ بنابراین در این شرایط چون واکنش پرسولفات در مسیر غیر از تشکیل رادیکال سولفات پیش می‌رود، در نتیجه قدرت اکسندگی آن نیز کاهش پیدا می‌کند و در نتیجه افزایش زمان تماس در این شرایط نیز باعث بهبود کارایی فرآیند نخواهد شد. همچنین بر طبق مطالعات گزارش شده است که پایداری رادیکال سولفات در محیط، از رادیکال هیدروکسیل بیشتر است (۱۶). در شرایط خنثی علاوه بر غالب شدن رادیکال هیدروکسیل و کاهش عملکرد این رادیکال در این شرایط، واکنش‌های ناخواسته‌ی دیگری نیز رخ می‌دهد که این واکنش‌ها باعث مصرف رادیکال‌های آزاد موجود در محیط شده و سیستم

اکسیداسیون، خالی از رادیکال آزاد می‌گردد که این روند باعث کاهش کارایی فرآیند در شرایط خنثی (pH ۵ تا ۹) می‌شود (۱۷). این واکنش‌ها به صورت زیر است:

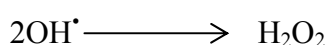
معادله (۳):



معادله (۴):

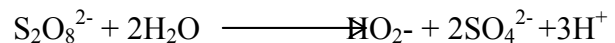


معادله (۵):

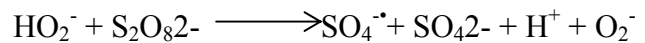


مطالعات نشان داده است که pH در واکنش‌های اکسیداسیون پیشرفته که در آنها از فرآیند اولتراسونیک به تنهایی و یا توأم با یکی از روش‌های دیگر اکسیداسیون استفاده می‌شود، بر راندمان اکسیداسیون تأثیر می‌گذارد (۱۵). وقتی که در حین استفاده از سیستم اولتراسوند، محلولی تحت تأثیر امواج صوتی قرار می‌گیرد، بخار آب موجود در حباب‌های ناشی از پدیده کاپیتاسیون می‌تواند به صورت اشکال H^+ یا OH^* در آید که این روند ناشی از تأثیر pH محیط است؛ در نتیجه خود شدت امواج دستگاه اولتراسوند باعث تولید رادیکال می‌شود و این واکنش در محیط با pH اسیدی رخ می‌دهد. اما مهم‌تر اینکه در محیط‌های اسیدی، امواج صوتی ناشی از دستگاه اولتراسوند باعث تبدیل پرسولفات به رادیکال سولفات می‌شود و طبق مطالعه دیگری، گزارش شده است که رادیکال سولفات در محیط اسیدی مسؤؤل تجزیه مواد آلی می‌باشد و در نتیجه در شرایط اسیدی با وجود مقادیر بالای رادیکال سولفات، با افزایش زمان تماس میزان حذف COD نیز بیشتر می‌شود (۱۵). واکنش‌های زیر مسؤؤل تجزیه مواد آلی در محیط قلیایی هستند.

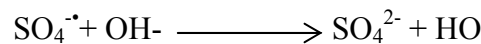
معادله (۶):



معادله (۷):



معادله (۸):



صفری و همکاران در مطالعه‌ای تحت عنوان «فرآیند اولتراسونیک-پرسولفات در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین»، Saeed و همکاران در مطالعه‌ای تحت عنوان «روش‌های مختلف فعال‌سازی پرسولفات و استفاده آن برای اکسیداسیون پترولیوم»^۱ و Zhao و همکاران در مطالعه‌ای تحت عنوان «فرآیند فعال‌سازی پرسولفات در حذف هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای»^۲، به نتایج مشابهی رسیدند (۱۸، ۱۹، ۱۵).

بررسی اثر غلظت پرسولفات و زمان تماس بر حذف

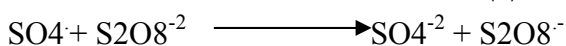
COD در فرآیند اولتراسونیک-پرسولفات:

در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تعیین نوع و مقدار بهینه ماده اکسیدکننده، یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر در تجزیه مواد آلی از محیط‌های آبی است؛ زیرا منبع تولید رادیکال هیدروکسیل در این‌گونه فرآیندها، این ترکیبات اکسیدکننده هستند. یون منفی (آنیون) پرسولفات، یکی از ترکیبات مولد اکسیداسیون دو الکترونی بوده که ابتدا با تولید رادیکال سولفات به صورت مستقیم باعث تجزیه مواد آلی می‌شود و همچنین به صورت غیر مستقیم با یون‌های هیدروکسیل و مولکول‌های آب واکنش داده و تولید رادیکال هیدروکسیل می‌نماید و این رادیکال‌ها نیز با قدرت اکسندگی بالا باعث تجزیه مواد آلی از محیط می‌شوند (۲۰).

همان‌طور که از نمودار ۲ مشخص است، با افزایش زمان تماس و مقدار غلظت پرسولفات، راندمان بالا رفت. علت این

فرآیند این است که با ورود پرسولفات به محیط واکنش و همزمان با ساطع شدن امواج فراصوت از دستگاه اولتراسوند، عمل فعال‌سازی پرسولفات صورت گرفته و رادیکال سولفات تشکیل می‌شود که عمل تجزیه مواد آلی را انجام می‌دهد و با گذشت زمان و افزایش مقدار پرسولفات، رادیکال بیشتر تولید می‌شود؛ همچنین در اثر واکنش غیر مستقیم پرسولفات با مولکول‌های آب و یون‌های هیدروکسید تولیدشده ناشی از امواج فراصوت، رادیکال هیدروکسیل، تولید شده و عمل تخریب مواد آلی را انجام می‌دهد (۲۱، ۱۵). اما همان‌طور که از نمودار ۲ مشخص است، با افزایش مقدار پرسولفات (از مقدار حدود ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) در واحد زمان، راندمان فرآیند روند کاهشی را دنبال کرد. علت این فرآیند این است که در غلظت‌های بالای پرسولفات، این ماده اکسیدکننده نه تنها باعث افزایش کارایی حذف آلاینده نمی‌شود، بلکه به عامل ربایشی و مصرف‌کننده رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل موجود در محلول آبی تبدیل می‌شود. به عبارت دیگر با افزایش غلظت پرسولفات به بیش از حد بهینه، این ترکیبات باعث ایجاد پدیده اسکاونجر^۳ می‌شود و طی این پدیده باعث مصرف رادیکال تولیدی شده و فرآیند اکسیداسیون کاهش می‌یابد. واکنش مربوط به پدیده اسکاونجر به صورت زیر است (۲۱).

معادله (۹):



در مطالعه انجام‌شده توسط شکوهی و همکاران تحت عنوان «فرآیند فعال‌سازی پرسولفات با نانوذرات آهن صفر»، در مطالعه Li و همکاران تحت عنوان «فرآیند اولتراسونیک-پرسولفات حذف در ۱-۱-تری‌کلرواتان»، در مطالعه صیدمحمدی و همکاران تحت عنوان «حذف مترونیدازول با فرآیند پرسولفات فعال‌شده با ازن و امواج فراصوت» و در مطالعه Chen و همکاران تحت عنوان «حذف دی‌نیتروتولون^۴

³ Scavenger

⁴ Dinitrotoluenes

¹ Petroleum

² Polycyclic aromatic hydrocarbons

سولفات می‌گردد که نتیجه آن افزایش کارایی فرآیند است. از طرف دیگر در فرآیند کاونتاسیون صوتی، رادیکال‌های آزاد دیگری از قبیل رادیکال اکسیژن تولید می‌شوند که بخشی کمی از مواد آلی را تجزیه می‌کنند؛ اما در مقادیر پایین pH، مسئول اصلی تجزیه مواد آلی رادیکال سولفات است (۲۳).

در مطالعه‌ای که توسط Chen و همکاران تحت عنوان «فرآیند پرسولفات فعال‌شده با اولتراسوند در حذف Dinitrotoluenes» انجام شد، به این نتیجه رسیدند که پرسولفات به‌تنهایی قادر به حذف Dinitrotoluenes نیست و با ساطع‌شدن امواج صوتی توسط دستگاه اولتراسونیک، پرسولفات به رادیکال سولفات تبدیل شده و رادیکال سولفات باعث تجزیه مواد آلی می‌شود و با افزایش شدت امواج صوتی، رادیکال سولفات بیشتری تولید شده و در نتیجه راندمان فرآیند بالا می‌رود (۲۳).

در مطالعه دیگری که توسط Song و همکاران تحت عنوان «فرآیند اولتراسونیک-ازن در حذف آنیلین از محیط‌های آبی» انجام شد، به این نتیجه دست یافتند که افزایش شدت امواج فراصوت باعث بالاتر رفتن کارایی فرآیند می‌گردد (۲۴). در مطالعه‌ای که توسط Wang و همکاران تحت عنوان «فرآیند پرسولفات فعال‌شده با امواج اولتراسوند در حذف کاربامازپین» انجام شد، این نتیجه گزارش شد که افزایش شدت امواج فراصوت باعث افزایش کارایی فرآیند حذف می‌گردد (۱۲).

نتیجه‌گیری

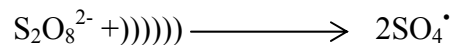
نتایج این مطالعه نشان داد که فرآیند اکسیداسیون پیشرفته اولتراسونیک-پرسولفات (فعال‌سازی پرسولفات با امواج اولتراسوند)، با تولید رادیکال آزاد سولفات و همچنین رادیکال هیدروکسیل در شرایط بهینه (pH معادل ۳، غلظت پرسولفات ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر، شدت امواج صوتی ۱۳۰ کیلوهرتز و زمان تماس ۶۰ دقیقه)، قادر به حذف تقریباً ۷۴ درصد از COD فاضلاب سنتتیک لینی و ۶۱ درصد از COD

با استفاده از اولتراسونیک-پرسولفات، نتایج مشابهی گزارش شد (۲۳-۲۱، ۱۴).

بررسی اثر شدت امواج صوت و زمان تماس بر حذف COD در فرآیند اولتراسونیک-پرسولفات:

یکی دیگر از پارامترهای دخیل در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، شدت امواج فراصوت بکار گرفته شده است از آنجا که این متغیر در این فرآیند به‌عنوان عامل فعال‌ساز پرسولفات بکار رفته است، نسبت به دیگر فرآیندها مثل فنتون / اولتراسونیک از اهمیت بالاتری برخوردار است؛ چون تنها عامل فعال‌ساز پرسولفات در این فرآیند است و پرسولفات بدون فعال‌سازی کارایی کمی دارد. در نتیجه تعیین مقدار بهینه شدت امواج فراصوت اهمیت دارد. امواج فراصوت بر طبق رابطه زیر باعث فعال‌سازی پرسولفات و تولید رادیکال سولفات می‌شود (۲۱، ۱۲).

معادله (۱۰):



امواج فراصوت علاوه بر فعال‌سازی پرسولفات و تولید رادیکال هیدروکسیل، باعث تولید رادیکال هیدروکسیل نیز می‌شود. مکانسیم تولید رادیکال هیدروکسیل به این صورت است که حفره یا میکروحفره‌هایی در اثر پدیده کاونتاسیون در آب تولید می‌شود که حاصل این حفره‌ها تولید فشاری در حدود ۱۰۰۰ اتمسفر و دمایی در حدود ۵۰۰۰ کلوین هست و این شرایط در نهایت منجر به تولید و تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل می‌گردد. مطابق نمودار ۳ مشاهده می‌شود که افزایش شدت امواج دستگاه فراصوت در طول زمان، باعث افزایش کارایی فرآیند شد و همچنین با گذشت زمان این راندمان بیشتر شد؛ به طوری که در زمان ۹۰ دقیقه راندمانی برابر ۷۶ درصد به دست آمد. علت این فرآیند این است که در ابتدای زمان، با تابش امواج صوتی، پرسولفات تجزیه شده و به رادیکال سولفات تبدیل می‌شود که این رادیکال‌ها باعث تجزیه مواد آلی می‌شود و با افزایش زمان و شدت امواج صوتی، پرسولفات بیشتری شکسته شده و تبدیل به رادیکال

واقعی لبنی است؛ در نتیجه این روش به تنهایی قادر به حذف کامل مواد آلی در این فاضلابها نیست؛ اما از این روش می توان به عنوان پیش تصفیه استفاده کرد و روشی مناسب و کارا در حذف مواد آلی است.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اعلام می دارند که هیچ گونه تضاد منافی در پژوهش حاضر وجود ندارد.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از دانشگاه علوم پزشکی زاهدان و دانشکده

منابع:

- 1- Sarkar B, Chakrabarti PP, Vijaykumar A, Kale V. Wastewater treatment in dairy industries—possibility of reuse. *Desalination*. 2006; 195(1-3): 141-52.
- 2- Vourch M, Balanec B, Chaufer B, Dorange G. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. *Desalination*. 2008; 219(1-3): 190-202.
- 3- Kaewsuk J, Thorasampan W, Thanuttamavong M, Seo GT. Kinetic development and evaluation of membrane sequencing batch reactor (MSBR) with mixed cultures photosynthetic bacteria for dairy wastewater treatment. *J Environ Manage*. 2010; 91(5): 1161-8.
- 4- Valente GDFS, Mendonça RCS, Pereira JAM. The efficiency of electrocoagulation using aluminum electrodes in treating wastewater from a dairy industry. *Cienc Rural*. 2015; 45(9): 713-9.
- 5- Samadi F, Mirbagheri SA, Falsafi SM. Dairy Industrial Wastewater Treatment Using (UASB) Reactor. *International Research Journal of Scientific and Engineering Research*. 2017; 8(9): 1005-9.
- 6- Rahmani AR, Zarabi M, Samarghandi MR, Afkhami A, Ghaffari HR. Degradation of Azo Dye Reactive Black 5 and Acid Orange 7 by Fenton-Like Mechanism. *Iranian Journal of Chemical Engineering*. 2010; 7(1): 87-94.
- 7- Hou L, Zhang H, Wang L, Chen L, Xiong Y, Xue X. Removal of sulfamethoxazole from aqueous solution by sono-ozonation in the presence of a magnetic catalyst. *Sep Purif Technol*. 2013; 117: 46-52.
- 8- Lee YC, Lo SL, Kuo J, Lin YL. Persulfate oxidation of perfluorooctanoic acid under the temperatures of 20–40 C. *Chemical Engineering Journal*. 2012; 198-199: 27-32.
- 9- Hussain I, Zhang Y, Huang S, Du X. Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron. *Chemical engineering journal*. 2012; 203: 269-76.
- 10- Kang J, Duan X, Zhou L, Sun H, Tadé MO, Wang S. Carbocatalytic activation of persulfate for removal of antibiotics in water solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2016; 288: 399-405.
- 11- Seid Mohammadi A, Movahedian Attar H. P-chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic/fenton technology. *Water and Wastewater*. 2011; 22(4): 43-9. [Persian]
- 12- Wang S, Zhou N. Removal of carbamazepine from aqueous solution using sono-activated persulfate process. *Ultrason Sonochem*. 2016; 29: 156-62.
- 13- Yegane badi M, Esrafil A, Rezaei Kalantary R, Azari A, Ahmadi E, Gholami M. Removal of Diethyl phthalate from Aqueous Solution Using Persulfate-based (UV / Na₂S₂O₈ / Fe²⁺) Advanced Oxidation Process. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2016; 25(132): 122-35. [Persian]
- 14- Shokouhi R, Poureshgh Y, Almasi H, Shabanloo A. Sonochemical Oxidation of Phenol using Persulfate Activated by Zerovalent Iron Nanoparticles in Aqueous Environments. *J Occup Environ Health*. 2016; 2(1): 7-17. [Persian]
- 15- Safari GH, Nasser S, Mahvi AH, Yaghmaeian K, Nabizadeh R, Alimohammadi M. Optimization of sonochemical degradation of tetracycline in aqueous solution using sono-activated persulfate process. *J Environ Health Sci Eng*. 2015; 13: 76.

- 16- Romero A, Santos A, Vicente F, González C. Diuron abatement using activated persulphate: effect of pH, Fe (II) and oxidant dosage. *Chem Eng J*. 2010; 162(1): 257-65.
- 17- Wang X, Wang L, Li J, Qiu J, Cai C, Zhang H. Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. *Sep Purif Technol*. 2014; 122: 46-6.
- 18- Saeed W. The effectiveness of persulfate in the oxidation of petroleum contaminants in saline environment at elevated groundwater temperature [Dissertation]. [Waterloo]: University of Waterloo; 2011.
- 19- Zhao D, Liao X, Yan X, Huling SG, Chai T, Tao H. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil. *J Hazard Mater*. 2013; 254-255: 228-35.
- 20- Pi Y, Feng J, Sun J, Sun J. Facile, effective, and environment-friendly degradation of sulfamonomethoxine in aqueous solution with the aid of a UV/Oxone oxidative process. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2013; 20(12): 8621-8.
- 21- Li B, Li L, Lin K, Zhang W, Lu S, Luo Q. Removal of 1, 1, 1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process. *Ultrason Sonochem*. 2013; 20(3): 855-63.
- 22- Seidmohammadi A, Asgari G, Torabi L. Removal of Metronidazole Using Ozone Activated Persulfate from Aqua Solutions in Presence of Ultrasound. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2016; 26(143): 160-73. [Persian]
- 23- Chen WS, Su YC. Removal of dinitrotoluenes in wastewater by sono-activated persulfate. *Ultrason Sonochem*. 2012; 19(4): 921-7.
- 24- Song S, He Z, Chen J. US/O₃ combination degradation of aniline in aqueous solution. *Ultrason Sonochem*. 2007; 14(1): 84-8.