



حذف گلوکز و نشاسته موجود در پساب‌های صنعتی به روش ازوناسیون

صمد موتمنی طباطبائی

ایران، اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، دانشکده شیمی، گروه شیمی و مهندسی شیمی

چکیده

روش اکسیداسیون پیشرفته (AOPS)، بر روی مولکول‌های نشاسته و گلوکز با استفاده از ازن مورد بررسی قرار گرفت. مقدار غلظتی از این‌ها که به طور طبیعی در پساب‌های صنایع غذایی یافت می‌شوند، مثلاً برابر با 100 mgL^{-1} انتخاب گشته و تأثیر غلظت اکسیدان و pH بر روی شاخص‌های شیمیایی COD و TOC بررسی شد. از این مطالعات چنین نتیجه می‌شود که بیشترین حذف چنین فاکتورهایی بیشتر در محیط‌های قلیایی و تا اندازه‌ای در حالت خنثی اتفاق می‌افتد. درصد حذف بالایی از COD با مقدار ازن تزریقی حدود $19/1 \text{ mgL}^{-1}$ در شرایط شیمیایی فوق و همچنین درصد حذف نسبتاً بالاتری نیز در مقادیر TOC مشاهده گردید. از روی تغییرات حذف با pH چنین استنباط می‌شود که مکانیزم حذف از طریق گروه‌های هیدروکسیل رادیکالی تولید شده از O_3 بر روی مولکول‌های تحت مطالعه است.

کلید واژه: ازوناسیون، گلوکز، نشاسته، COD، TOC، BOD_5 ، رادیکال هیدروکسیل

۱. مقدمه

اخیراً استفاده از ازن به عنوان یک وسیله مناسب، جهت تصفیه چنین پساب‌هایی مورد توجه قرار گرفته است. اعمال ازن به تنهایی و یا توأم با سایر روش‌ها و یا اکسیدان‌های قوی که AOPS نامیده می‌شود، موجب تخریب چنین مولکول‌هایی می‌شود و باعث حذف فاکتورهای آلاینده شیمیایی و بیولوژیکی شده و هضم بیولوژیکی را تسریع می‌نماید. براساس نتایج حاصل از بررسی‌های انجام شده، در زمینه حذف چنین فاکتورهایی در پساب‌های صنایع غذایی می‌توان الگویی را برای تکنولوژی تصفیه پیشنهاد نمود. مطالعات اولیه در زمینه ازوناسیون پساب‌های صنایع غذایی از سال ۱۹۹۹ آغاز گردید. این مطالعات در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPS) پساب‌های صنایع غذایی نتایج چشمگیری را به بار آورده و نتایج حاصل، انگیزه زیادی را برای محققین بعدی فراهم ساخته است.

ترکیبات مختلفی در پساب‌های صنایع غذایی یافت می‌شوند که عمده‌ترین آنها کربوهیدرات‌ها می‌باشند. پساب‌های حاصل از صنایع غذایی مانند رب، زیتون پرورده، روغن زیتون، الکل، نوشابه‌های الکلی و کنساتره میوه‌ها، دارای مقادیر قابل توجهی از این ترکیبات هستند. غلظت این مواد در پساب‌ها، اغلب به چندین گرم بر لیتر می‌رسد. گلوکز، نشاسته، اسیدهای چرب معمول، پروتئین‌ها، سوربیتول، لیسیتین، آلومین و امولسیون‌ها در چنین پساب‌هایی وجود دارند. گلوکز و نشاسته جزو کربوهیدرات‌ها می‌باشند. پساب خروجی از این صنایع، ناشی از شستشوی مخازن، میوه‌جات، کف سالن‌ها، راکتورهای تغلیظ و تقطیر و بسته‌بندی و غیره است که توأمأ مشکلات عمده‌ای را در تصفیه و نهایتاً محیط زیست به بار می‌آورند.

هوازی صورت گرفت. در فرآیند بیولوژیکی تنها، مقدار مواد آلی و توده بیولوژیکی در طول عملیات مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه بر روی شاخص‌های شیمیایی COD و TP تأکید شده بود [۵].

در سال ۲۰۰۱، Benitz و همکارانش مطالعاتی روی فرآیندهای ازوناسیون و تخریب بیولوژیکی پساب‌های ناشی از شستشوی زیتون سیاه در یک راکتور ناپوسته انجام دادند. در فرآیند ازوناسیون، اثر فشار جزئی O_3 وارده روی حذف مواد، تخریب بیولوژیکی، مقدار ترکیبات آروماتیکی، تأثیر H_2O_2 و پرتو UV روی حذف مواد بررسی شده است. مطالعه سنتیکی برای تعیین ثابت‌های سنتیکی مواد کاهش یافته و O_3 مصرف نشده نیز انجام شده است. در تصفیه هوازی، جزء عمل‌کننده و توده بیولوژیکی نیز ارزیابی شدند. در ضمن، مطالعات سنتیکی نیز انجام گردید که به عنوان داده‌های تجربی برای تعیین ثابت بیوسنتیکی ویژه یا K_C بکار گرفته شد. ازوناسیون پساب‌های پیش تصفیه‌شده به روش بیولوژیکی، اثر پیش تصفیه هوازی روی حذف مواد و ثابت سنتیکی بدست آمده مورد بحث قرار گرفت [۶].

در سال ۲۰۰۱، Sigge و همکارانش تحقیقی روی پس تصفیه پساب‌های قلیائی صنایع بسته‌بندی آب میوه با ازن و H_2O_2 که به روش UASB تصفیه شده‌اند، انجام دادند. آنها تأثیر ازن، H_2O_2 و ذرات کربن فعال را به تنهایی یا به صورت ترکیبی روی پساب‌هایی که به روش UASB تصفیه شده بودند، مورد بررسی قرار دادند. O_3 و H_2O ترکیبی، نتایج بهتری را ارائه داد. نتایج بهتری نیز در ترکیب O_3 و H_2O_2 و کربن فعال بدست آمد [۷].

Beltran و همکارانش گزارش کردند که H_2O_2 به تنهایی برای تصفیه پساب‌های فرآیند رب‌سازی و الکل‌سازی مناسب نیست [۷]. زیرا مقدار H_2O_2 باقیمانده بعد از عملیات، در آزمایش مربوط به COD با دی‌کرومات معرف، تداخل می‌کند. H_2O_2 به عنوان یک عامل کاهنده دی‌کرومات در آزمایش COD عمل کرده و میزان COD را افزایش می‌دهد [۸].

مطالعه دیگری توسط Sigge و همکارانش در سال ۲۰۰۲، روی تصفیه پساب‌های صنایع بسته‌بندی میوه و آب میوه و

در سال ۱۹۹۹ بررسی‌هایی توسط Beltran و همکارانش روی تأثیر ازوناسیون تنها و ازوناسیون همراه با هیدروژن پراکسید یا پرتو UV روی تخریب شیمیایی و بیوشیمیایی پساب‌های صنایع پروردن میوه زیتون و روغن‌گیری از آن انجام شد. در این بررسی‌ها تأثیر غلظت اکسیدان بر روی شاخص‌های شیمیایی و بیولوژیکی مانند COD، BOD، TA، TC و رنگ پساب‌ها نیز مورد مطالعه قرار گرفت [۱].

در سال ۱۹۹۹، Benitz و همکارانش بررسی‌هایی را روی تصفیه آلاینده‌های آلی موجود در پساب‌های صنایع شراب‌سازی انجام دادند. آنها از روش‌های ازوناسیون، هضم بی‌هوازی و نیز ترکیب همین دو استفاده نمودند. در روش ترکیبی ابتدا به پساب‌ها ازن داده و به دنبال آن هضم بی‌هوازی صورت گرفت. در این فرآیندها سنجش آلاینده‌های آلی با اندازه‌گیری تغییرات COD انجام گرفت. در طی فرآیند ازوناسیون همراه با هیدروژن پراکسید و پرتو UV، مقدار مواد آلی در حدود ۳۰٪ حذف گردید. در این زمینه مطالعات سنتیکی نیز صورت گرفت که منجر به تعیین ثابت‌های سنتیکی شد [۲].

بررسی دیگری توسط Beltran و همکارانش روی تخریب آلاینده‌های آلی در پساب‌های صنایع پروردن زیتون سیاه گرفت. در این بررسی از روش ازوناسیون، روش تجزیه هوازی بیولوژیکی و ترکیب هر دو روش استفاده شد. در این روش ابتدا تصفیه به روش بیولوژیکی صورت گرفت و به دنبال آن ازوناسیون صورت گرفت [۳].

توسط همین محققین گزارشی در مورد حذف برخی مواد آلی قابل یافت در پساب‌های پروردن زیتون سیاه در همین سال ارائه گردید. آنها مجدداً تأثیر پیش تصفیه بیولوژیکی هوازی را روی این پساب‌ها مورد بررسی قرار دادند. در این بررسی از فرآیند ازوناسیون، تخریب بیولوژیکی هوازی و ترکیب دو روش استفاده شده است [۴].

همین محققین گزارشی در مورد حذف مواد آلی موجود در پساب‌های ناشی از شستشوی زیتون سیاه ارائه دادند. در این روش از فرآیند تصفیه بیولوژیکی هوازی و از یک فرآیند دومرحله‌ای استفاده شده است. در فرآیند دو مرحله‌ای، ابتدا ازوناسیون صورت گرفته و بدنبال آن تخریب بیولوژیکی

در این پروژه تحقیقاتی، بررسی بر روی نمونه‌های تهیه شده از ماکرومولکول‌های گلوکز و نشاسته در آب مقطر انجام گرفته است.

۲. بخش تجربی

آزمایشات ازوناسیون با دستگاه ازون‌ساز مدل Z کشور روسیه انجام گرفت، که ظرفیت تولید تقریباً ۲۵ میلی‌گرم ازون در ساعت را دارا بود. حداکثر زمان ازون‌دهی ۶۰ دقیقه بود. جهت اندازه‌گیری مقدار ازون از روش یدومتری استفاده شد. در تمام آزمایش‌ها غلظت گلوکز در آب مقطر ۱۰۰ ppm در انتخاب و pH آن توسط اسید کلریدریک و سود سوز آور تنظیم گردید. کلیه محلول‌ها و مواد مصرفی از شرکت مرک آلمان خریداری شده بود.

روش اندازه‌گیری COD (اکسیژن مورد نیاز شیمیایی) به روش رفلکس دی‌کرومات بود. روش اندازه‌گیری TOC به روش ASTM بود.

۳. بحث و نتیجه‌گیری

۳.۱. تغییرات COD

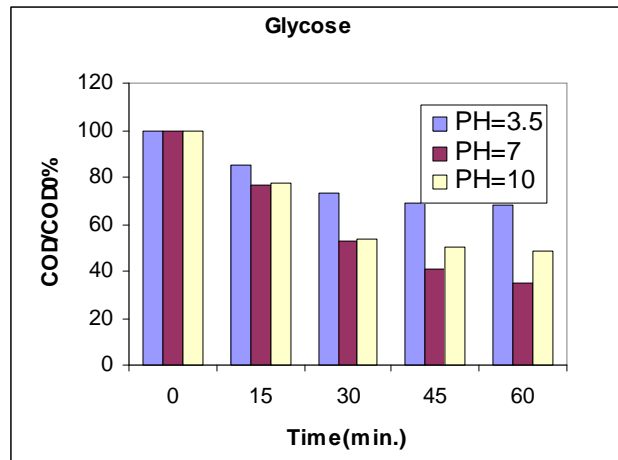
محلول‌هایی از گلوکز و نشاسته هر کدام به غلظت 1 mgL^{-1} در ۱۰۰ در سه pH (۳/۵، ۷، ۱۰) تهیه شده و تا ۶۰ دقیقه ازون داده شد و تغییرات COD در طول زمان ازوناسیون اندازه‌گیری شد. شکل ۱ و جدول ۱ تغییرات درصد COD/COD_0 گلوکز را در طول ۶۰ دقیقه ازون‌دهی نشان می‌دهد. کاهش درصد COD گلوکز در pHهای ۳/۵، ۷، ۱۰ به ترتیب برابر با ۳۱/۶۶، ۶۴/۷۷، ۵۱/۳۹ درصد می‌باشد. لازم به توضیح است که مقدار ازون برحسب 1 mgL^{-1} بیان شده، حداکثر مقداری است که در مدت ۶۰ دقیقه به نمونه تزریق شده است.

شراب‌سازی به روش UASB صورت گرفت. با این وجود، پساب تصفیه شده به روش UASB دارای مقدار COD باقیمانده بالاتر از حد مجازی بود که توسط سازمانهای محیط زیست اعلام گردیده بود و قابل دورریزی به آب‌های سطحی یا کشاورزی نبود (75 mgL^{-1}). به همین دلیل یک پس تصفیه دیگر هم برای کاهش COD لازم بود. ازون، ازون/هیدروژن پراکسید به همراه ستون حاوی دانه‌های کربن فعال به عنوان روش‌های پس تصفیه برای پساب‌های تصفیه شده به روش UASB صنایع شراب‌سازی و بسته‌بندی میوه‌جات اعمال گردید. نتایج، کاهش رنگ پساب‌ها را در حدود ۹۰-۶۶٪ و کاهش COD را در حدود ۵۵-۲۷٪ نشان داد. ازون و هیدروژن پراکسید در مقایسه با ازون خالص نتایج بهتری را ارائه داد. در نهایت، با انجام تحقیقات وسیع، سطح COD را به حد مجاز 1 mgL^{-1} رساندند [۹].

در سال ۱۳۸۵ با استفاده از راکتور بافل هوازی تصفیه پسابهای حاوی نشاسته انجام شد. بهترین عملکرد راکتور در بارگذاری $2/5 \text{ kg COD}/\text{m}^3$ و در زمان ماند هیدرولیکی $2/45$ روز با ۶۷ درصد تبدیل COD بدست آمد (۱۰).

در سال ۲۰۰۷ در تحقیقی حذف نشاسته از پسابها با استفاده از یک بیوراکتور بستر سیال سه فازی انجام گرفت. نتایج بیشترین مقدار حذف COD را در حدود ۹۵/۶٪ نشان داد (۱۱).

در سال ۲۰۰۷ هضم هوازی نشاسته موجود در پساب در یک بیوراکتور با جریان ثابت انجام گرفت و بیشترین میزان تغییرات COD در حدود ۹۳/۸٪ در غلظت اولیه mg/L ۲۲۵۰ از سوبسترا و زمان ماند هیدرولیکی ۲۴ ساعت اتفاق افتاد (۱۲).



شکل ۱: نمودار تغییرات درصد COD/COD₀ گلوکز در pHهای مختلف در طول ازوناسیون
 $C(O_3) = 19.1 \text{ mg/L} \cdot C(\text{Glucose}) = 100 \text{ mg/L}$

Time (min.)	pH=3.5	pH=7	pH=10
0	100	100	100
15	85.48	76.26	77.77
30	72.81	52.8	53.47
45	68.85	41.03	50.54
60	68.34	35.23	48.61

جدول ۱: تغییرات درصد COD/COD₀ گلوکز در pHهای مختلف در طول ازوناسیون
 $C(O_3) = 19.1 \text{ mg/L} \cdot C(\text{Glucose}) = 100 \text{ mg/L}$

این مورد قابل پیش‌بینی است، زیرا با افزایش دوز ازن، تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل تسریع می‌گردد که نهایتاً موجب تشدید فرآیند اکسیداسیون می‌گردد [۱۳]. چنین رفتاری در مورد پساب واحدهای تولیدی روغن زیتون [۱۴]، صنایع خمیری [۱۵]، آروماتیک‌های کلرینه شده [۱۶] و صنایع رب و تقطیر الکل [۱۴] نیز، مشاهده شده است. از روی شکل‌های فوق به روشنی مشاهده می‌شود که افزایش حذف COD، خطی نیست. در محیط خنثی در شروع ازوناسیون این حذف تا حدود ۲۵٪ است و بعد از ادامه زمان ازوناسیون، مثلاً بین ۳۰ تا ۴۵ دقیقه بعدی (زمان ازوناسیون)، مقدار حذف به حدود ۱۲٪ می‌رسد (فاصله زمانی ۱۵ دقیقه). بعد از دقیقه ۴۵، این درصد حذف حتی به پایین‌تر از ۶٪ تقلیل پیدا می‌نماید. در هر حال، در مقایسه با COD اولیه در دقیقه ۶۰، درصد کلی حذف مشاهده شده به حدود ۶۵٪ می‌رسد. این را می‌توان به علت تولید برخی

مطابق شکل ۱ مشاهده می‌گردد که در شروع عملیات تا دقیقه

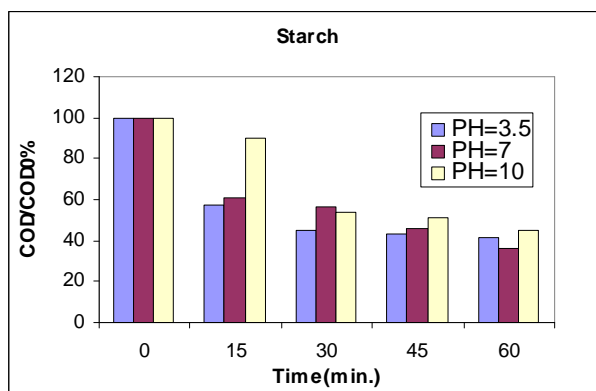
$$C_{O_3} = 12/97 \text{ mg } O_3 L^{-1} \quad 30$$

کاهش COD شدید است. همچنین چنین بر می‌آید که درصد کاهش COD/COD₀ در pH خنثی نسبت به دو مورد اسیدی و قلیائی بیشتر است. در هر صورت، در ۳۰ دقیقه اول، تغییرات COD کم و بیش از یک روند کاهش یکسانی برخوردار است. مقادیر درصد حذف COD، در pHهای مختلف نشان داده شده است (شکل ۱). درصد حذف بهینه در دوز ازن تزریقی $C(O_3) = 12/97 \text{ mg } L^{-1}$ مشاهده می‌گردد که برابر با ۴۷/۲٪ کاهش COD است. بطوریکه ملاحظه می‌شود، با افزایش دوز ازن تزریقی (افزایش زمان ازن دهی)، مقدار درصد حذف COD نسبت به COD₀ افزایش می‌یابد.

می‌توان باز هم به وجود رادیکال‌های فراوان هیدروکسیل در محیط مائی نسبت داد. با افزایش زمان ازوناسیون (یا مقدار دوز تزریقی)، این روند کم و بیش در حالت قلیائی نیز مشاهده می‌شود، اما کمی ضعیف‌تر از حالت خنثی است. این را می‌توان به واکنش‌های اکسیدانی رقابتی بین O_3 و OH° با گلوکز نسبت داد. در هر صورت با در نظر گرفتن هم‌پوشانی بعضی داده‌ها و یا اختلاف خیلی کم بین آنها و نیز دقت عملیات، نمی‌توان به صراحت اذعان داشت که روند کاهش در کدام یک از این محیط‌ها (خنثی یا قلیائی) بیشتر حاکم می‌باشد.

شکل ۱ و جدول ۲ تغییرات درصد COD/COD_0 نشاسته را در طول ازندهی نشان می‌دهند. نتایج نشان می‌دهد که مقدار COD در pHهای ۳/۵، ۷، ۱۰ به ترتیب ۵۸/۴، ۶۳/۵۱، ۵۴/۹۱ درصد کاهش یافته است.

ترکیبات آلی در طول عملیات ازندهی نسبت داد که نسبت به خود مولکول گلوکز به فرآیند AOPs حساس‌تر نمی‌باشند. به عبارت دیگر، خود مولکول گلوکز مولکول سنگین‌تری بوده و نسبت به سایر محصولات جانبی تولیدشده، اکسیداسیون بالائی را نشان می‌دهد. عکس این روند در برخی ماکرومولکول‌های حلقوی و مخصوصاً آروماتیک‌ها حاکم است [۱۷]. از این مشاهدات و نیز توجیهاتی که انجام خواهد شد، چنین استنباط می‌شود که مولکول گلوکز، فقط با یک مرحله AOPs، صدر درصد قابل حذف نخواهد بود. مطابق شکل ۱ باز هم استنباط می‌شود که درصد حذف در نمونه اسیدی خیلی کمتر است. این را می‌توان به علت وجود مقدار متناهی از ازن مولکولی نسبت به رادیکال‌های هیدروکسیل نسبت داد که قدرت اکسیداسیونی کمتری نسبت به OH° دارند [۱۸]. درصد حذف COD در دوزهای پایین در مورد محیط قلیائی، باز هم شدید و عیناً مانند محیط خنثی است، که این را



شکل ۲: نمودار تغییرات درصد COD/COD_0 نشاسته در pHهای مختلف در طول ازوناسیون
 $C(O_3) = 19.1 \text{ mg/L}$, $C(\text{Starch}) = 100 \text{ mg/L}$

Time (min.)	pH=3.5	pH=7	pH=10
0	100	100	100
15	57.6	60.6	90.17
30	44.8	56.84	54.1
45	42.86	45.46	51.09
60	41.6	36.49	45.08

جدول ۲: تغییرات درصد COD/COD_0 نشاسته در pHهای مختلف در طول ازوناسیون
 $C(O_3) = 19.1 \text{ mg/L}$, $C(\text{Starch}) = 100 \text{ mg/L}$

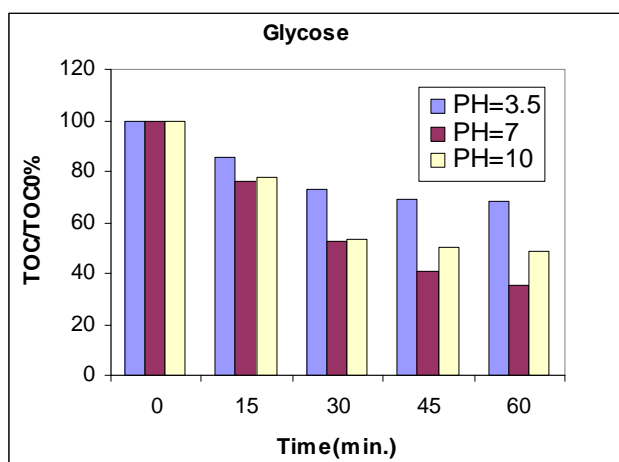
مولکولی O_3 و OH^0 ، تماماً عامل اکسیداسیون محسوب می‌شوند. در این حالت حذف کمتر از محیط قلیائی است. در زمان‌های شروع ازوناسیون درصد حذف ۴٪ است، ولی در مورد محیط قلیائی چندین برابر این رقم است. این را نیز می‌توان به علت وجود ازن مولکولی توأم با رادیکال‌های هیدروکسیل نسبت داد که در pH خنثی، واکنش‌های رقابتی انجام می‌دهند [۱۸]. از این مشاهدات استنباط می‌شود که با وجود اینکه واکنش OH^0 رادیکالی شدیدتر از O_3 مولکولی می‌باشد، وجود ترکیبات جانبی حاصل از تجزیه نشاسته که در دوزهای بالاتر تولید می‌شوند، OH^0 حساس نیستند و وارد واکنش نمی‌شوند [۱۹-۲۰].

۳.۲. تغییرات TOC

محلول‌هائی از گلوکز و نشاسته به غلظت 100 mgL^{-1} در سه pH (۳/۵، ۷، ۱۰) تهیه شد و تا دقیقه ۶۰ ازن داده شده و تغییرات TOC در طول زمان ازوناسیون اندازه‌گیری شد. شکل ۳ تغییرات درصد TOC/TOC_0 گلوکز را در طول ازن‌دهی نشان می‌دهند. کاهش درصد TOC/TOC_0 گلوکز در pHهای ۳/۵، ۷، ۱۰ به ترتیب برابر با ۳۱/۶۶، ۶۴/۷۷، ۵۱/۳۹ درصد می‌باشد. لازم به توضیح است که در شکل‌های ارائه شده که مقدار ازن برحسب mgL^{-1} ارائه شده، حداکثر مقداری است که در مدت ۶۰ دقیقه به نمونه تزریق شده است.

مطابق شکل ۲ تغییرات درصد COD/COD_0 در طی ازوناسیون روند کم و بیش مشابهی مثل گلوکز دارد. از روی شکل ۲ چنین برمی‌آید که در شروع عملیات تا دقیقه ۳۰ ازوناسیون، روند حذف COD شدیدتر است (mgL^{-1}) ازوناسیون، و همچنین درصد کاهش در محیط قلیائی نسبت به محیط خنثی و اسیدی بیشتر است. در اینجا در دقایق اول ازوناسیون، کاهش COD شدیدتر است. در اینجا نیز مقدار دوز ازن تزریقی در $19.1 \text{ mgL}^{-1} C(O_3)$ مشاهده می‌گردد. هر قدر که میزان تزریق ازن افزایش می‌یابد، درصد کاهش COD کاهش می‌یابد. در اینجا، برعکس حالت گلوکز، واکنش رقابتی بین رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدشده از ازن مولکولی و خود O_3

وجود ندارد و انحصاراً حمله از طریق رادیکال‌های هیدروکسیل بر روی ماکرومولکول‌های نشاسته انجام می‌شود. در این حالت تا دقیقه ۳۰، مقدار درصد حذف بهینه ۳۷٪ است. با افزایش زمان ازوناسیون از دقیقه ۳۰ به دقیقه ۴۵ (با مقدار $14.3 \text{ mg/L} C(O_3)$) فقط جزئی از مولکول‌ها به اندازه ۳٪ حذف می‌گردند که با افزایش زمان تزریق این نسبت تقریباً ثابت می‌ماند. در این pH، جزء حاکم فقط هیدروکسیل‌های رادیکالی است. اگر امکان واکنش O_3 نیز با مولکول نشاسته وجود داشته باشد، در این توجیه قابل اعمال نیست. لازم به ذکر است که در محیط‌های خنثی ازن



شکل ۳. نمودار تغییرات درصد TOC/TOC_0 گلوکز در pHهای مختلف در طول ازوناسیون
 $C(O_3) = 19.1 \text{ mg/L} \cdot C(\text{Glucose}) = 100 \text{ mg/L}$

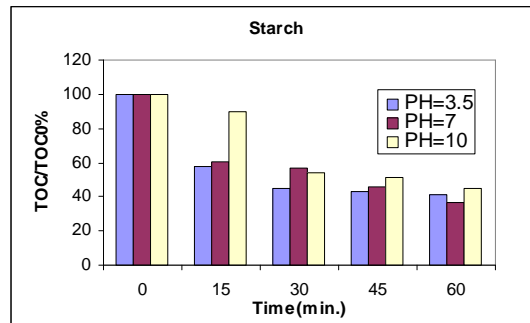
Time (min.)	pH=3.5	pH=7	pH=10
0	100	100	100
15	85.48	76.26	77.77
30	72.81	52.8	53.47
45	68.85	41.03	50.54
60	68.34	35.23	48.61

جدول ۳: تغییرات درصد TOC/TOC_0 گلوکز در pHهای مختلف در طول ازوناسیون
 $C(O_3) = 19.1 \text{ mg/L}$, $C(\text{Glucose}) = 100 \text{ mg/L}$

بر عدم کارآئی اکسیداسیون پیشرفته AOPs بر روی واسطه‌های آلی تولیدشده در حین ازوناسیون می‌باشد. به طوریکه حتی در مقدار $C(O_3) = 19/1 \text{ mg/L}$ در عرض ۶۰ دقیقه، مقدار O_3 تزریقی جهت واسطه‌های تولیدی بی‌اثر است. جهت حذف بیشتر گلوکز و یا واسطه‌های آلی تولیدشده، یا باید مقدار فلوی ورودی را افزایش داد (O_3 تولیدی بالاتر در واحد زمان) یا اینکه جهت تجزیه بیشتر گلوکز از روش‌های تصفیه پس یا پیش ازوناسیون استفاده کرد. باز هم می‌توان اذعان داشت که با تولید بعضی واسطه‌های سبک‌تر، محیط جهت تجزیه بیولوژیکی بعدی مساعدتر شده است. همچنین از روی شکل ۳ می‌توان استنباط کرد که در طی ازوناسیون، محصولات فرار مانند CO_2 یا گازهای هیدروکربنی تولید شده باشند که موجب کاهش مقدار کربن آلی در محیط شده‌اند. عمده‌ترین توجیه این بیان کاهش شدید pH نمونه در طول ازن‌دهی می‌باشد.

شکل ۴ و جدول ۴ تغییرات درصد TOC/TOC_0 نشاسته را در طول زمان ازن‌دهی نشان می‌دهند. مطابق شکل مقدار TOC نشاسته در pHهای ۳/۵، ۷، ۱۰ به ترتیب ۵۸/۴، ۶۳/۵۱، ۵۴/۹۲ درصد کاهش یافته است.

تغییرات TOC (که عملاً همان DOC است) در مورد گلوکز، در طول زمان ازوناسیون در pHهای مختلف در شکل ۳ ارائه شده است. از روی این شکل می‌توان مشاهده نمود که درصد حذف مقادیر آلی کل در مورد $pH = 7$ بیشتر از حالت قلیائی و اسیدی است. در گستره دوز ازن تزریقی، افزایش درصد حذف تا سی دقیقه اول خیلی شدید است که در حدود ۲۴٪ می‌باشد. مقدار ازن تزریقی برابر با $C(O_3) = 19/1 \text{ mg/L}$ است. بعد از دقیقه ۳۰، مقدار درصد حذف TOC به ۱۱٪ می‌رسد و در دقیقه‌های بعدی به ۶٪ و یا غیره می‌رسد. در محیط قلیائی از دقیقه ۳۰ به بعد، این کاهش حتی به مقادیر کمتر هم می‌رسد (مثلاً حدود ۱ تا ۲٪). در هر صورت از این شکل‌ها، استنباط می‌شود که حمله ازن نسبت به گروه‌های مختلف از طریق مکانیسم غیرمستقیم و از طریق OH های رادیکالی است [۹]. کاهش شدید TOC در شروع عملیات را می‌توان، نه فقط به متلاشی شدن این ترکیب تحت ازوناسیون در محیط‌های قلیائی و خنثی نسبت داد، بلکه تولید بعضی گازها و مواد آلی فرار را نیز توجیه می‌نماید. در طول ازوناسیون pH محیط کاهش می‌یابد. روند کم شدن یا کاهش TOC ، در زمان‌های بالای ازوناسیون مزید



شکل ۴: نمودار تغییرات درصد TOC/TOC_0 نشاسته در pHهای مختلف در طول ازوناسیون
 $C(O_3) = 19.1 \text{ mg/L}$, $C(\text{Starch}) = 100 \text{ mg/L}$

Time (min.)	pH=3.5	pH=7	pH=10
0	100	100	100
15	57.6	60.6	90.17
30	44.8	56.84	54.1
45	42.86	45.46	51.09
60	41.6	36.49	45.08

جدول ۴: تغییرات درصد TOC/TOC_0 نشاسته در pHهای مختلف در طول ازوناسیون
 $C(O_3) = 19.1 \text{ mg/L}$, $C(\text{Starch}) = 100 \text{ mg/L}$

- در دوزهای نسبتاً پایین ازوناسیون، تخریب نسبی مولکولهای گلوکز و نشاسته انجام می‌گیرد. شدت تخریب در مورد نمونه‌های

مورد بررسی در محیط‌های قلیائی بیشتر است. در مورد گلوکز شدت کاهش فاکتورهای شیمیایی و بیولوژیکی در محیط‌های خنثی و قلیائی تقریباً یکسان است، ولی با افزایش دوز ازن در pHهای خنثی بعد از زمان ۳۰، مقدار کاهش نسبت به نشاسته بیشتر می‌شود. در مورد گلوکز و نشاسته، کاهش عوامل شیمیایی در شروع فرآیند AOPs خیلی شدید است.

- در حین انهدام مولکولهای گلوکز و نشاسته بعد از ۳۰ دقیقه ($C_{O_3} = 12/97 \text{ mg/L}$) افت در کاهش مشاهده می‌شود که این را می‌توان به واسطه‌های تولیدشده در حین فرآیند AOPs نسبت داد که در مقابل ازوناسیون نسبت به خود مولکولهای موردنظر مقاوم می‌باشند.

شکل ۴ تغییرات درصد TOC/TOC_0 را در مورد نشاسته نشان می‌دهد که باز هم افت TOC تا دقیقه ۳۰ شدیدتر بوده و بعد از آن کاهش می‌یابد. در اینجا، در $pH = 10$ کاهش TOC در دقیقه ۳۰ در حدود ۳۴٪ و از دقیقه ۳۰ به بعد حدود ۳٪ است. با در نظر گرفتن دقت آزمایش‌ها، در گستره دوز ازن تزریقی در $pH = 7$ ، کم و بیش افت و خیزهائی مشاهده می‌شود. در مورد نشاسته نیز چنین استنباط می‌شود که واسطه‌های حاصل از اکسیداسیون AOPs دیگر به اکسیداسیون بیشتر تمایل ندارند و باید به روش‌های دیگری باید از محیط عمل حذف گردند. بیشتر می‌توان استنباط نمود که حاصل فرآیند AOPs باید گازهای فراری مانند CO_2 و یا غیره باشند که موجب کاهش TOC می‌گردند.

۴. نتیجه‌گیری

از مطالعات و بررسی‌های حاصل از این موضوع تحقیق می‌توان بطور خلاصه به نتایج ذیل دست یافت:

[14]. Hoigne, J., 1998, Chemistry of Aqueous Ozone & Transformation of Pollutants by Ozonation & Advanced Oxidation Processes, The Handbook of Environmental Chemistry, Berlin, Heidelberg, Germany, Springer.

[15]. Filipovic-Kovacevic, Z., Sipos, L., 1995, Decolorization of Yeast-production Industry Wastewater by Ozone, J. Environ. Sci. Health, 30, 1515-1522.

[16]. Schmitt, M., Hemple, D.C., 1993, Improvement of Biological Catabolism by Preliminary Treatment with Ozone, Korrespondenz Abwasser, 40, 1469-1475.

[17]. Camel, V., Bermond, A., 1998, the Use of Ozone and Associated Oxidation Processes in Drinking Water Treatment, Wat. Res., 32, 3208-3222.

[18]. Chen, Y.H., Chang, C.Y., Huang, S.F., Chiu, C.Y., Ji, D., Shang, N.C., Yu, Y.H., Chiang, P.C., Ku, Y., Chen, J.N., 2002, Decomposition of 2-Naphthalenesulfonate in Aqueous Solution by Ozonation with UV Radiation, Water Research, 36, 4144-4154, Elsevier Science Ltd.

[19]. Sigge, G.O., Brits, T.J., Fourie, P.C., Barnardt, C.A., Strydom, R., 2001, Use of Ozone and Hydrogen Peroxide in the Post-treatment of UASB Treated Alkaline Fruit Cannery Effluent, Water Science & Technology, 44, 69-74, IWA Publishing.

[20]. Sigge, G.O., Brits, T.J., Fourie, P.C., Barnardt, C.A., Strydom, R., 2002, Combining UASB Technology and Advanced Oxidation Processes (AOPs) to Treat Food Processing Wastewaters, Water Science and Technology, 45, 329-334, IWA Publishing.

• عمل انهدام مولکولی در مورد گلوکز و نشاسته به طریق مکانیسم غیرمستقیم (حمله OH های رادیکالی) می باشد.

۵. منابع

[۱]. علی اسدی، حسین موحدیان، عبدالرحیم پرورش مجله آب و فاضلاب شماره ۶۱ سال ۱۳۸۶

[2]. Fernando J., Beltran, Juan, F., Garcia-Araya, J., Frades, P., Alvarez, O., Gimeno, 1999, Effect of Single & Combined Ozonation with Hydrogen Peroxide or UV Radiation on the Chemical Degradation & Biodegradability of Debittering Table Olive Industrial Wastewater, Wat. Res., 33, 723-732.

[3]. Benitez, F., Javier, Beltran-Heredia, Jesus, Real, Francisco, J., Acero, Juae L., 1999, Purification Kinetics of Winery Waste by Ozonation, Anaerobic Digestion & Ozonation Plus Anaerobic Digestion, J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subs. Environ. Eng., 34, 2023-2041, Marcel Dekker Inc.

[4]. Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dommnguez, J.R., Garcia, J., 2000, Treatment of Black-Olive Wastewater by Ozonation and Aerobic Biological Degradation, Wat. Res., 34, 3515- 3522, Elsevier Science Ltd.

[5]. Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dommnguez, J.R., Garcia, J., 2000, Ozonation of Black-Table-Olive Industrial Wastewaters: Effect of an Aerobic Biological Pretreatment, J. Chem. Technol. Biotechnol., 75, 561-568, John Wiley & Sons Ltd.

[6]. Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J. R., Garcia, J., 2000, Aerobic Biological Treatment of Black Table Olive Washing Wastewaters: Effect of An Ozonation Stage, Process Biochemistry, 35, 1183-1190, Elsevier Science Ltd

[7]. Benitez, F.J., Acero, Juan, L., Gonzalez, Teresa, Garcia, Juan, 2001, Ozonation and Biodegradation Processes in Batch Reactions Treating Black Table Olives Washing Wastewaters, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 3144-3151, American Chemical Society.

[8]. Beltran, F.J., Garcia-Araya, F.J., Alvarez, P., 1997, Ozone Sci. Eng. 19, 513-526.

[9]. Beltran, F.J., Kolaczowski, S.T., Crittenden, B.D., Rivas, F.J., 1993, Trans. IChem E, 71, 57-65

[10]. Trnovec, W., Britz, T.J., 1998, Influence of Organic Loading Rate and Hydraulic Retention Time on the Efficiency of a UASB Bioreactor Treating a Cannery Factory Effluent, Water SA, 24, 147-152.

[11]. Rajasimman, M; Karthikeyan, C, Starch Wastewater Treatment in a Three Phase Fluidized Bed Bioreactor with Low Density Biomass Support, J. Appl. Sci. Environ. Manage. September, 2007, Vol. 11(3) 97 – 102

[12]. M. Rajasimman, C. Karthikeyan, Aerobic digestion of starch wastewater in a fluidized bed bioreactor with low density biomass support, Journal of Hazardous Materials, Volume 143, Issues 1-2, 8 May 2007, Pages 82-86.

[13]. Hughes, S., 1992, Breakthrough in the Removal of Organics, Water Waste Treat., 35, 26-27.