# کارگاه‌های آموزشی مرکز اطلاعات علمی

## آموزش نرم‌افزار Word برای پژوهشگران

## روش تحقیق کمی

## آموزش مهارت‌های کاربردی در تدوین و چاپ مقالات ISI

Archive of SID

نخستین سمینار شیمی کاربردی ایران (1IACS)
۲-۱ شهریور ۱۳۹۵، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

# حذف جلبک های موجود در تصفیه خانه شهری از طریق فرآیند ازوناسیون

علیرضا ختائی[۱]؛ پیمان غلامی*[۱]؛ مهرانگیز فتحی نیا[۱]؛ فاطمه وفایی[۲]؛ محمدرضا فخری[۳]؛ نعیمه کاظمیان[۳]

۱- آزمایشگاه پژوهشی فرآیندهای پیشرفته ی تصفیه ی آب و پساب، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
۲- گروه علوم گیاهی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
۳- آزمایشگاه شرکت آب و فاضلاب استان آذربایجان شرقی، تبریز، ایران

## چکیده:

*حضور جلبک‌ها در منابع آب می تواند موجب ایجاد مشکلات متعدد برای آب های آشامیدنی گردد. جلبک ها و متابولیت های آن‌ها تاثیر قابل ملاحظه ای از قبیل ایجاد طعم و بوی نامطلوب، تولید محصولات حاصل از ضد عفونی کردن و تولید سموم توسط برخی جلبک ها در کیفیت آب ها دارند. اخیرا فرآیند ازوناسیون به عنوان روش کارآمد جهت از بین بردن جلبک ها و مواد فرار حاصل از تخریب آن ها شناخته شده است. در کار پژوهشی حاضر، جلبک های Monoraphidium، Selenastrum، Oocystis، Scenedesmus، Cosmarium، Navicula، Nitzschia و Synedraاز تصفیه‌خانه آب واحد اهر تهیه شده و در محیط کشت BG11 کشت داده شده اند. سپس حذف جلبک های کشت داده شده و جلوگیری از رشد آن ها با استفاده از فرآیند ازوناسیون در راکتور پیوسته به حجم ۲ لیتر مورد بررسی قرار گرفته است. تاثیر ازون بر روی مورفولوژی سلولی جلبک ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپی نشان داده شده است. بالای ۹۴٪ راندمان حذف جلبک های متفاوت بعد از ۳۰ دقیقه به دست آمد و غلظت رنگدانه کلروفیل a در طول فرآیند حذف به شکل قابل ملاحظه ای کاهش پیدا کرد.*

**واژه های کلیدی:** *جلبک های دیاتومه، جلبک های سبز، حذف جلبک، ازون، ازوناسیون، راکتور پیوسته.*

## مقدمه

در منابع آبی و فاضلاب ها، معمولاً به دلیل وجود مواد غذایی، نور خورشید و دمای مناسب، برخی میکروارگانیسم‌های بیماری زا از جمله جلبک ها رشد می کنند. همچنین تخلیه ی مواد شامل نیتروژن و فسفات در محیط زیست منجر به شکوفایی جلبک ها در آب‌ها منجر می‌شود. شکوفایی جلبک‌ها، که با رشد بی‌رویه‌ی جلبک ها ایجاد می گردد به طور جدی در بسیاری از کشورها رشد فزاینده ای داشته و منجر به ایجاد مشکلات زیست محیطی زیادی گردیده است [۱]. در نتیجه حذف جنس های مختلف جلبک از فاضلاب ها و آب های جاری از اهمیت بالایی برخوردار است [۲]. به دلیل اندازه‌ی کوچک جلبک و وزن مخصوص کم آن، حذف جلبک در فرآیندهای متداول تصفیه‌ی آب مشکل می باشد [۳]. اخیراً روش های متعددی برای حذف جلبک ها توسعه یافته است [۴]. حذف جلبک‌ها و سموم حاصل از آن‌ها به روش‌های شیمیایی، مکانیکی، بیولوژیکی [۴, ۵]، جذب برروی کربن فعال [۶, ۷]، تابش فرابنفش *(UV)* [۸]، فتوفنتون [۹] و فرآیند اولتراسونیک [۳] بررسی شده‌اند. روش بیولوژیکی یک روش مقرون به صرفه برای حذف جلبک‌ها

pmn_glm@yahoo.com



www.SID.ir

Archive of SID

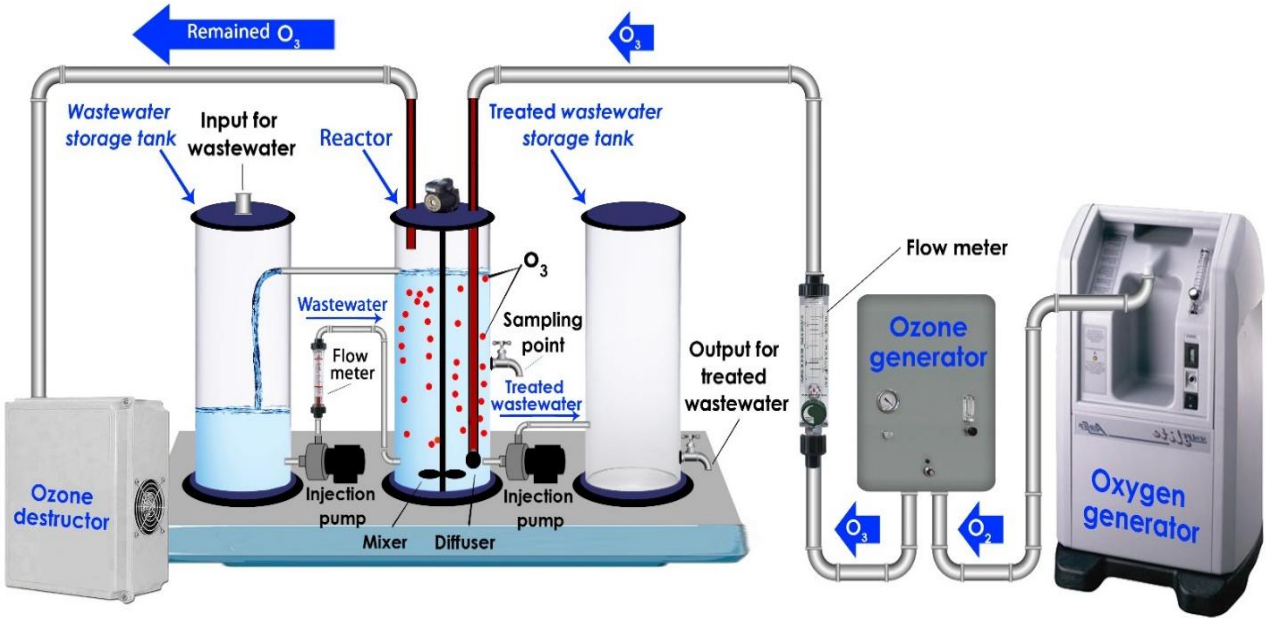


می باشد، ولی جهت تخریب سموم حاصل از جلبک‌ها موثر نیست. در روش کلریناسیون علاوه بر وجود مشکلات محصولات جانبی، کلر با ایجاد فشار فیزیولوژیکی و تخریب غشای جلبک باعث رها شدن مواد آلی درون سلولی یا برون سلولی می گردد که در نتیجه ی آن طعم، بو و مواد سمی ایجاد می‌شوند.[۴, ۱۰, ۱۱]. همچنین روش‌های شیمیایی بر پایه‌ی استفاده از ترکیبات کلر اغلب به دلیل تولید ترکیبات سمی کلردار مناسب نمی‌باشند[۱۲, ۱۳]. از میان روش‌های تصفیه‌ی متنوع که برای حذف جنس های مختلف جلبکی به کار می روند، فرآیند ازوناسیون با دارا بودن مزایایی از قبیل قدرت اکسیدکنندگی بالای ازون ($E^0 = 2.07\ eV$)، عدم تولید تری هالومتان، از بین بردن طعم و بو و توانایی ضدعفونی کردن روشی مطلوب به شمار می رود [۱۴]. ازون قابلیت از بین بردن میکروارگانیسم های مختلف شامل انواع باکتری‌ها، قارچ‌ها، ویروس‌ها، مخمرها و جلبک‌ها را دارا می‌باشد. هانت و همکارانش گزارش کرده اند [۱۵] تأثیر ازون بر روی دیواره‌ی میکروارگانیسم ها، ٪۵۰ بیشتر از کلر بوده و از نظر زمانی نیز ۳۰۱۱ برابر سریعتر از کلر عمل می کند. در فرآیند ازوناسیون ترکیبات حاصل از تخریب غشای جلبک‌ها تخریب شده و از بین می‌روند.

در کار پژوهشی حاضر، با استفاده از راکتور پیوسته استوانه‌ای با جریان برگشتی به حجم کل ۲ لیتر، حذف جنس های مختلف جلبک موجود در ورودی و خروجی تصفیه خانه آب شهری واحد اهر طی فرآیند ازوناسیون مورد مطالعه قرار گرفته است.

## بخش تجربی

جهت تکثیر انواع جنس های جلبک موجود در نمونه آبی برداشته شده از تصفیه خانه، محیط کشت (محلول غذایی *BG11*) مورد استفاده قرار گرفته است [۱۶]. کلیه کارهای عملی این پروژه در راکتور پیوسته استوانه‌ای به حجم ۲ لیتر با جریان برگشتی انجام گرفته است. شکل (۱) طرح کلی سیستم مورد استفاده در فرآیند ازوناسیون را نشان می دهد. محلول جلبک بطور مداوم بوسیله همزن پره دار هم زده شده و گاز اکسیژن بوسیله ژنراتور اکسیژن تولید شده و به ژنراتور تولیدکننده‌ازون تزریق گردید. حبابهای گاز ازون تولیدی از طریق دیفیوزر به محلول آلاینده وارد شدند. با استفاده از شیر خروجی که در راکتور ازوناسیون تعبیه شده است نمونه برداری در فواصل زمانی معین به عمل آمد. شمارش جلبک ها قبل و بعد از فرآیند ازوناسیون بوسیله سل سجویک رفتر *(Graticules, S52, England)* انجام پذیرفت. نهایتاً راندمان تخریب جلبک ها محاسبه شد.




**شکل ۱- تصویر شماتیک راکتور ازوناسیون مورد استفاده در پروژه ی حاضر.**



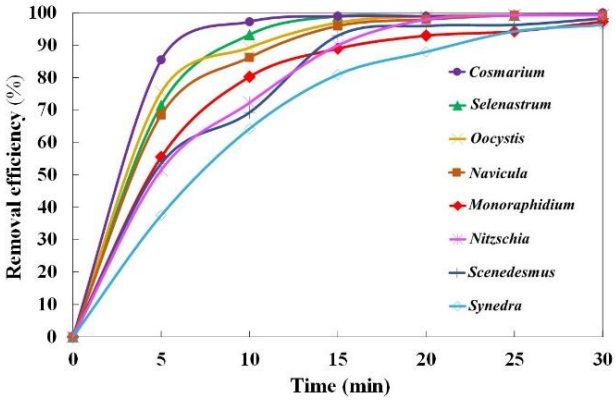
www.SID.ir

Archive of SID



## نتایج و بحث

شکل (۲) راندمان تخریب محلول حاوی جلبک های *Monoraphidium*، *Selenastrum*، *Oocystis*، *Scenedesmus*، *Cosmarium*، *Navicula*، *Nitzschia* و *Synedra* را توسط فرآیند ازوناسیون نشان می دهد. راندمان تخریب جنس های مختلف جلبک در مدت زمان ۳۰ دقیقه بیشتر از ٪۹۴ می‌باشد.




**شکل ۲- نمودار تخریب مخلوط جلبک‌های موجود در محلول آبی توسط فرآیند ازوناسیون. شرایط آزمایشی: (دبی ازون: *L/h* ۷، *pH* = ۹ و دانسیته جلبک: *Monoraphidium* 4/1 ×۱۰^۴ *cells/mL*، *Selenastrum* 3/4 ×۱۰^۴ *cells/mL*، *Oocystis* 3/1 ×۱۰^۴ *cells/mL*، *Scenedesmus* 2/7 ×۱۰^۴ *cells/mL*، *Cosmarium* 1/9 ×۱۰^۴ *cells/mL*، *Navicula* 1/5 ×۱۰^۴ *cells/mL* و *Nitzschia* 1/1 ×۱۰^۴ *cells/mL*، *Synedra* 0/8 ×۱۰^۴ *cells/mL*)**

فرآیند ازوناسیون به دو طریق مستقیم (حمله‌ی مولکول ازون) و غیرمستقیم (تخریب ازون و تولید رادیکال) موجب تخریب جلبک ها میگردد. به دلیل بالا بودن پتانسیل اکسایشی رادیکال های هیدروکسیل نسبت به ازون مولکولی، اکسایش غیرمستقیم نسبت به اکسایش مستقیم سریعتر صورت می گیرد [۱۷، ۱۸]. هر دو مسیر مستقیم و غیرمستقیم تابع *pH* محلول واکنشی می باشند. تخریب آلاینده در *pH* های پایین، بدلیل پایداری ازون در شرایط اسیدی، از مسیر مستقیم پیش می‌رود. آزمایش‌های کار پژوهش حاضر در *pH* = ۹ (*pH* طبیعی محلول جلبک‌ها) اجرا شده است. در چنین *pH* قلیایی تجزیه و تخریب ازون و تبدیل آن به رادیکال های هیدروکسیل افزایش می یابد و تخریب جلبک‌ها به صورت عمده مطابق واکنش‌های (۱) تا (۸) از مسیر غیرمستقیم انجام می شود[۱۷، ۱۹، ۲۰].

$$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2 \quad (۱)$$

$$HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_3^{\bullet-} \quad (۲)$$

$$HO_2^{\bullet} \rightarrow H^+ + O_2^{\bullet-} \quad (۳)$$

$$H^+ + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad (۴)$$

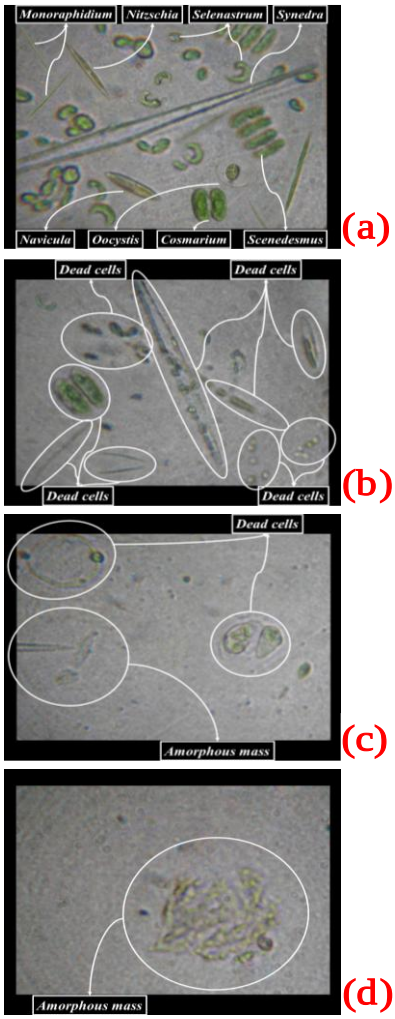
$$O_2^{\bullet-} + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^{\bullet-} \quad (۵)$$

$$O_3^{\bullet-} + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + O_2 + OH^- \quad (۶)$$

$$O_3^{\bullet-} + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2^{\bullet-} \quad (۷)$$

$${}^{\bullet}OH + O_3 \rightarrow OH^- + O_3 \quad (۸)$$

جهت بررسی مورفولوژی جلبک ها قبل و بعد از انجام فرآیند حذف، عکس های میکروسکوپی آنها توسط میکروسکوپ *Nikon E-1000* در زمان های مختلف تهیه شد (شکل ۳ (*a-d*)). قبل از فرآیند ازوناسیون دیواره سلولی جلبک ها سالم می باشد. در حالی که بعد از فرآیند حذف دیواره سلولی جلبک ها تخریب می‌گردد و درنهایت به صورت آمورف ظاهر می شود.




**شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی مخلوط جلبک ها قبل از حذف *(a)*، و بعد از ۱۰ *(b)*، ۲۰ *(c)*، ۳۰ دقیقه *(d)* حذف توسط فرآیند ازوناسیون**

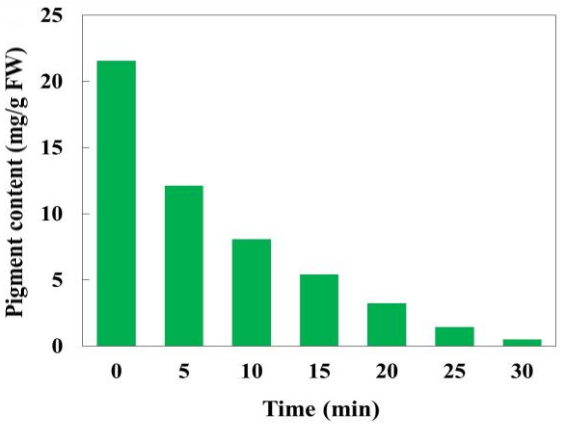


www.SID.ir

Archive of SID



جهت بررسی تخریب کامل سلول های زنده از سنجش رنگدانه کلروفیل *a* استفاده شد. همانطور که در شکل (۴) مشخص می باشد طی فرآیند ازوناسیون، میزان رنگدانه کلروفیل *a* موجود در درون سلول های زنده به شدت کاهش می یابد.




**شکل ٤- میزان رنگدانه کلروفیل *(a)* در زمان های مختلف.**

## نتیجه گیری

مخلوط جلبک های سبز و دیاتومه توسط فرآیند ازوناسیون در راکتور پیوسته به حجم ۲ لیتر با موفقیت حذف شد. تصاویر میکروسکوپی تخریب جلبک ها را تایید کردند. همچنین میزان رنگدانه کلروفیل *a* محلول بعد از فرآیند تخریب بصورت قابل ملاحظه ای کاهش یافت.

## منابع

*[1] Chen J.-J., Yeh H.-H., Tseng I.C., Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal – Pilot and bench scale tests, Chemosphere, 74: 840-846 (2009).*

*[2] Andreozzi R., Marotta R., Pinto G., Pollio A., Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity, Water Research, 36: 2869-2877 (2002).*

*[3] Zhang G., Zhang P., Wang B., Liu H., Ultrasonic frequency effects on the removal of Microcystis aeruginosa, Ultrasonics Sonochemistry, 13: 446-450 (2006).*

*[4] Jia Y., Wang Q., Chen Z., Jiang W., Zhang P., Tian X., Inhibition of phytoplankton species by co-culture with a fungus, Ecological Engineering, 36: 1389-1391 (2010).*

*[5] Lu G., Song X., Yu Z., Cao X., Yuan Y., Effects of modified clay flocculation on major nutrients and diatom aggregation during Skeletonema costatum blooms in the laboratory, Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 1-13 (2015).*

*[6] Yuan B., Xu D., Li F., Fu M.-L., Removal efficiency and possible pathway of odor compounds (2-methylisoborneol and geosmin) by ozonation, Separation and Purification Technology, 117: 53-58 (2013).*

*[7] Himberg K., Keijola A.-M., Hiisvirta L., Pyysalo H., Sivonen K., The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins fromMicrocystis andOscillatoria cyanobacteria: A laboratory study, Water Research, 23: 979-984 (1989).*

*[8] Wu D., You H., Du J., Chen C., Jin D., Effects of UV/Ag-$TiO_2$/$O_3$ advanced oxidation on unicellular green alga Dunaliella salina: implications for removal of invasive species from ballast water, Journal of Environmental Sciences, 23: 513-519 (2011).*

*[9] Bandala E.R., Martínez D., Martınez E., Dionysiou D.D., Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes, Toxicon, 43: 829-832 (2004).*

*[10] Liotta L., Gruttadauria M., Carlo G. Di, Perrini G., Librando V., Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: catalysts activity, Journal of Hazardous Materials, 162: 588-606 (2009).*

*[11] Taseidifar M., Khataee A., Vahid B., Khorram S., Joo S.W., Production of nanocatalyst from natural magnetite by glow discharge plasma for enhanced catalytic ozonation of an oxazine dye in aqueous solution, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 404: 218-226 (2015).*

*[12] Chen J.-J., Yeh H.-H., Tseng I.-C., Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal–Pilot and bench scale tests, Chemosphere, 74: 840-846 (2009).*

*[13] Danis T.G., Albanis T.A., Petrakis D.E., Pomonis P.J., Removal of chlorinated phenols from aqueous solutions by adsorption on alumina pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates, Water Research, 32: 295-302 (1998).*

*[14] Wu Z., Shen H., Ondruschka B., Zhang Y., Wang W., Bremner D.H., Removal of blue-green algae using the hybrid method of hydrodynamic cavitation and ozonation, Journal of Hazardous Materials, 235–236: 152-158 (2012).*

*[15] Hunt N.K., Mariñas B.J., Kinetics of Escherichia coli inactivation with ozone, Water Research, 31: 1355-1362 (1997).*

*[16] Lindberg P., Park S., Melis A., Engineering a platform for photosynthetic isoprene production in cyanobacteria, using Synechocystis as the model organism, Metabolic Engineering, 12: 70-79 (2010).*

*[17] Gardoni D., Vailati A., Canziani R., Decay of ozone in water: A review, Ozone: Science & Engineering, 34: 233-242 (2012).*



www.SID.ir

Archive of SID



*[18] Legube B., Leitner N.K.V., Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment, Catalysis Today, 53: 61-72 (1999).*

*[19] Chu W., Ma C.-W., Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics, Water Research, 34: 3153-3160 (2000).*

*[20] Huang R., Lan B., Chen Z., Yan H., Zhang Q., Li L., Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid over MCM-41 and Fe loaded MCM-41, Chemical Engineering Journal, 180: 19-24 (2012).*



www.SID.ir

Archive of SID



# *Removal of existing algae in municipal water treatment plant using ozonation process*

***Alireza Khataee[a], Peyman Gholami*[a], Mehrangiz Fathinia[a], Fatemeh vafaei[b], Mohammadreza Fakhri[c], Naeimeh Kazemian[c]***

*[a] Research Laboratory of Advanced Water and Wastewater Treatment Processes, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

*[b] Department of Plant Biology, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

*[c] East Azarbayjan Water and Waste Water Company's Laboratory, Iran*

***Abstract**:*

*The presence of algae in source water can cause a variety of problems for drinking water treatment. Algae and its metabolites can have a considerable effect on water quality, such as the production of unpleasant tastes and odors, formation of disinfection byproducts, and toxins from some algae. Recently, ozonation process was found as an effective method for algae killing and degradation of volatile substances derived from algae removing. In this study, Monoraphidium, Selenastrum, Oocystis, Scenedesmus, Cosmarium, Navicula, Nitzschia, and Synedra algae were obtained from water treatment plant of Ahar and cultured in BG11 medium. Then, the removal and growth inhibition of cultured algae by ozonation process in a 2 liter continuous reactor was studied. The effect of ozone on the cellular morphology of algae was confirmed by using microscopic images. Above 94% removal efficiency of different algae was obtained after 30 min reaction time and the concentration of chlorophyll a pigment was reduced drastically.*

***Keywords:** Diatom algae; Green algae; Algae removal; Ozone; Ozonation; Continuous reactor.*

**Corresponding author: pmn_glm@yahoo.com*



www.SID.ir

# کارگاه‌های آموزشی مرکز اطلاعات علمی

آموزش نرم‌افزار Word برای پژوهشگران

روش تحقیق کمی

آموزش مهارت‌های کاربردی در تدوین و چاپ مقالات ISI