

ORIGINAL ARTICLE

Disinfection of Effluent Using Catalytic Ozonation Process and Economical Comparison with Chlorination

Yousef Dadban Shahamat¹,
Roshanak Rezaei Kalantary²,
Mohammad Ali Zazouli³,
Ali Bakhshi⁴,
Dariush Zeynalzadeh⁵

¹ Assistant Professor, Environmental Health Research Center, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran

² Professor, Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

³ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

⁴ MSc Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Environment, Islamic Azad University, West Tehran Branch, Tehran, Iran

⁵ MSc in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received June 12, 2016 ; Accepted August 21, 2016)

Abstract

Background and purpose: Many conventional disinfection methods of effluents raise some health, efficiency and economic concerns. In order to increase the efficiency of disinfection of real effluent, in this study, the catalytic ozonation process was performed and economically compared with chlorination.

Materials and methods: Magnetic activated carbon was used as a catalyst in a semi-continuous reactor for disinfection of effluent of municipal wastewater treatment plant in Bandargaz, Iran in 2015. The efficiency of disinfection was determined by thermo-tolerant coliform as indication, and the effect of parameters such as catalyst concentration (0, 0.5, 1, 2, and 5 g/L), initial number of coliforms, contact time (1, 2, 5, 10, 20 and 40 min) and catalyst reuse on disinfection process was evaluated. Finally economic comparison was done with the chlorination.

Results: The results showed that the efficiency of disinfection was increased by increase in the concentration of carbon nano-composite and contact time; at 1 g/L concentration of Catalyst about 1.99 log reduction was observed after 2 min exposure time in which the effluent standards were obtained; while 1.91 log reduction of micro-organisms was measured for single ozonation. The first-order kinetics constant of single ozonation (0.42 min^{-1}) showed an approximately 9-fold increase when the catalyst (2 g/L) was added to the solution. After 7 times reuse of nano-composite, the diminution of efficiency was negligible (1.5%); and more than 57% fall of the cost was observed in a 5-year operational period compared with chlorination.

Conclusion: The catalytic ozonation with the new catalyst of effluent could effectively disinfect the effluent in a short-contact-time, and due to economic considerations it can be used as an effective and economical method in wastewater treatment plants.

Keywords: catalytic ozonation, effluent, disinfection, thermo-tolerant coliform, nano carbon composite

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(140): 103-114 (Persian).

بررسی گندزدایی پساب توسط فرایند از ناسیون کاتالیزوری با استفاده از نانو کامپوزیت کربنی و مقایسه اقتصادی آن با کلریناسیون

یوسف دادبان شهامت^۱
روشنک رضایی کلانتری^۲
محمدعلی ززولی^۳
علی بخشی^۴
داریوش زینال زاده^۵

چکیده

سابقه و هدف: بسیاری از روش های گندزدایی متداول پساب دارای مشکلات راندمان پایین، مسایل فنی و هزینه های بالا می باشند. لذا این تحقیق به منظور افزایش کارایی فرایند گندزدایی پساب واقعی با استفاده از ازن زنی کاتالیزوری انجام شده است و از لحاظ اقتصادی با فرایند کلرزنی مورد مقایسه قرار گرفته است.

مواد و روش ها: در این فرایند، کربن فعال مغناطیسی به عنوان کاتالیست در راکتور نیمه پیوسته برای گندزدایی پساب شهری تصفیه خانه فاضلاب بندرگز در سال ۱۳۹۴ استفاده شد. راندمان گندزدایی با استفاده از شاخص کلیفرم های گرماپای صورت گرفت و تاثیر پارامترهای غلظت کاتالیست (صفر، ۰/۵، ۱، ۲ و ۵ گرم در لیتر)، زمان تماس (۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ دقیقه) و دانسیته میکروبی و بازیابی مجدد کاتالیست بر فرایند گندزدایی به روش شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت و در پایان، هزینه های اقتصادی آن با روش مرسوم کلرزنی مقایسه گردید.

یافته ها: راندمان گندزدایی با افزایش غلظت نانو کامپوزیت کربنی و زمان تماس افزایش می یابد؛ به طوری که در غلظت ۱g/L از کاتالیست، با ۱/۹۹ لگاریتم حذف پس از ۲ دقیقه زمان تماس، استاندارد تخلیه پساب حاصل شد. این در حالی بود که کاهش میکروارگانیسم ها برای از ناسیون منفرد، ۱/۹۱ لگاریتم سنجش شد. ثابت سینتیک درجه اول فرایند در ازن زنی منفرد، 0.42 min^{-1} بود که با افزودن کاتالیست (۲g/L) افزایش ۹ برابری یافت. هم چنین نانو کامپوزیت کربنی، بدون کاهش محسوس در راندمان (۱/۵ درصد)، تا ۷ مرتبه مورد استفاده مجدد قرار گرفت و در بررسی اقتصادی، کاهش بیش از ۵۷ درصد هزینه های گندزدایی در یک دوره ۵ ساله، نسبت به کلریناسیون محاسبه گردید.

استنتاج: روش ازن زنی کاتالیزوری با کاتالیست جدید به دلیل زمان اندک فرایند و راندمان بالا در گندزدایی پساب و نیز مقرون به صرفه بودن نسبت به روش های متداول می تواند به عنوان روشی موثر و مقرون به صرفه در تصفیه خانه های فاضلاب های شهری به کار رود.

واژه های کلیدی: از ناسیون کاتالیزوری، پساب، گندزدایی، کلیفرم گرماپای، نانو کامپوزیت کربنی

مقدمه

به طبیعت، قوانین حفاظت محیط زیست در دو دهه اخیر بسیار جدی و سخت تر شده است (۱). بر اساس برآورد

با افزایش آگاهی جوامع از خطرات جبران ناپذیر آلودگی محیط زیست در تخلیه پساب ها و مواد آلاینده

E-mail: ali_bakhshi123@yahoo.com

مؤلف مسئول: علی بخشی - تهران: دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران

۱. استادیار، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران
 ۲. استاد، مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران
 ۳. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری
 ۴. کارشناس ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب، تهران، ایران
 ۵. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
- تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۳/۲۳ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۵/۴/۱۵ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۵/۳۱

سازمان جهانی بهداشت، سالیانه ۱/۸ میلیون نفر در جهان و عمدتاً در کشورهای در حال توسعه بر اثر بیماری‌های اسهالی می‌میرند (۲). از این رو، بزرگ‌ترین خطر برای سلامت انسان از طریق آب، آلودگی میکروبی منابع آب می‌باشد (۳). بسیاری از روش‌های گندزدایی فیزیکی مانند اسمز معکوس و روش‌های شیمیایی نظیر کلرزی، پرتو فرابنفش و کاتالیزورهای مختلف برای از بین بردن میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا از آب و پساب فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. روش‌های مذکور دارای مشکلات بهداشتی نظیر تولید محصولات جانبی گندزدایی (۴) و همچنین مسائل فنی و اقتصادی می‌باشند (۳).

مهم‌ترین ترکیبات مرسوم مورد استفاده به منظور گندزدایی آب و فاضلاب، گاز کلر، هیپوکلریت سدیم، هیپوکلریت کلسیم و دی‌اکسید کلر می‌باشند. کلر به وسیله مکانیسم‌های اکسیداسیون، رسوب پروتئین‌ها، تغییر در نفوذپذیری دیواره سلولی، اختلال مکانیکی و هیدرولیز تأثیر خود را به‌عنوان یک گندزدا اعمال می‌کند. از دلایل مهم استفاده از کلر می‌توان به سهولت کاربری، انعطاف‌پذیری و هزینه پایین آن اشاره کرد. اما تحقیقات برای یافتن روش جایگزین، از زمانی بیش‌تر شد که مشخص گردید واکنش کلر با برخی مواد آلی سبب تشکیل محصولات جانبی سمی و مضر مانند تی‌هالومتان شده و این محصولات جانبی با وارد شدن به آب‌های آشامیدنی و نیز آب‌های سطحی سبب به مخاطره افتادن سلامتی انسان‌ها و آبریان می‌شود. مضر بودن این مواد به حدی است که آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا، معیار خروجی کم‌تر از ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر را برای کلر آزاد در پساب خروجی تعیین کرده است. بدیهی است کنترل و پایش این مواد با این حد جزئی، مشکل و حساس می‌باشد. از دیگر معایب کلر می‌توان به افزایش دادن میزان کل جامدات محلول، افزایش میزان کلراید فاضلاب، مقاوم بودن برخی گونه‌های انگلی مانند اووسیت‌های

کریپتوسپوریدیوم پاروم، کیست‌های آنتاموبا هیستولیتیکا و تخم انگل‌ها در برابر دوزهای متداول کلر اشاره کرد (۵). با این ترتیب با افزایش شیوع بیماری‌های عفونی از طریق آب و مصارف مجدد پساب‌ها و گسترش میکروارگانیسم‌های بیماری‌زای مقاوم در برابر عوامل گندزدا، نیاز به استفاده از روش‌های نوین موثر و مقرون به صرفه برای گندزدایی آب و پساب می‌باشد (۶).

اخیراً مطالعات متعددی بر امکان بهبود جنبه‌های اقتصادی و بهداشتی این روش‌های نوین گندزدایی متمرکز شده است. گاز ازن با پتانسیل اکسیداسیون- احیاء معادل ۲/۰۷+، پس از رادیکال هیدروکسیل، به عنوان یک ماده اکسید کننده قوی در حذف بسیاری از آلاینده‌های شیمیایی و میکروبی در آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است (۷). ازن به عنوان یک گاز اکسید کننده به‌طور وسیعی در تصفیه آب و فاضلاب پساب بسیاری از صنایع از قبیل کارخانه‌های کاغذسازی، نساجی، تخریب رنگ‌ها، فنل‌ها، ارگانوکلره‌ها و ترکیبات آمونیوم مورد استفاده قرار می‌گیرد (۸). برای افزایش کارایی از ناسیون، تحقیقات زیادی صورت گرفته است و کاتالیست‌های مختلفی سنتز گردیده است که نتیجه آن تولید رادیکال‌های بسیار فعال مانند هیدروکسیل می‌باشد. به این فرایندها ازن زنی کاتالیزوری یا COP (Catalytic Ozonation Processes) می‌گویند (۹، ۱۰). یکی از کاتالیست‌هایی که توجه محققین را به خود جلب نموده است، کربن فعال می‌باشد؛ زیرا ازن می‌تواند مواد به دام افتاده در کربن فعال را پس از فرایند جذب، اکسید نماید و خود کربن فعال می‌تواند به عنوان کاتالیست، سبب تجزیه ازن به رادیکال‌های هیدروکسیل گردد. کاربرد همزمان کربن فعال و ازن می‌تواند سبب افزایش راندمان حذف گردد (۱۱، ۱۲). از خصوصیات استفاده از کربن فعال به عنوان کاتالیزور می‌توان به عدم تأثیر درجه حرارت در عملکرد فرایند، مصرف کم‌تر و استفاده بهینه ازن، عدم تأثیر عوامل رایبند رادیکال‌ها مثل بی‌کربنات که یکی

از عوامل اصلی مداخله گر در فرایندهای تصفیه پیشرفته می باشد و هم چنین عدم تاثیر pH در فرایند اشاره کرد (۱۲). ترکیب ازن و کربن فعال باعث اثر هم افزایی تولید رادیکال هیدروکسیل شده است؛ به طوری که در بررسی حذف آلاینده های مختلف از قبیل فتالات هیدروژن مشخص شده است که این فرایند باعث افزایش راندمان حذف این آلاینده می شود. کربن فعال باعث تجزیه ازن به گونه های بسیار فعال می شود (۱۲، ۱۳). هم چنین در تحقیقات مشابه، با استفاده از خاکستر استخوان در ازن زنی کاتالیزوری برای حذف آندوتوکسین باکتری های گرم منفی در آب نتایج موثرتری نسبت به کلرزنی به دست آمده است (۱۴). با توجه به بررسی تحقیقات گذشته و این که تاکنون از کربن فعال مغناطیسی به عنوان کاتالیست در فرایند گندزدایی توسط ازناسیون استفاده نشده است، لذا کاربرد آن در بررسی افزایش راندمان گندزدایی و هم بازیافت کاتالیست و در نهایت کاهش هزینه ها مورد تحقیق قرار گرفت.

مواد و روش ها

- مواد شیمیایی مصرفی و تجهیزات

در این مطالعه، مواد شیمیایی از قبیل کلرید سدیم، یدید پتاسیم، هیدروکسید سدیم، تیوسولفات سدیم، سولفیت سدیم، بافر دی هیدروژن سدیم فسفات، کلرید آهن (III) ۶ آبه، کلرید آهن (II) ۴ آبه، آمونیاک ۲۵ درصد، اسید سولفوریک ۹۸ درصد، اسید نیتریک ۳۸ درصد و کربن فعال پودری (خلوص ۹۹/۹۹ درصد، CAS NO.: 1.02183) به عنوان ماده اولیه سنتز کاتالیست دارای درجه خلوص آزمایشگاهی و تهیه شده از شرکت مرک آلمان بودند. محیط کشت A-1 نیز محصول شرکت مرک برای سنجش مستقیم کلیفرم های گرم پایی استفاده گردید. تجهیزات آزمایشگاهی نیز شامل کپسول نیتروژن خلوص بالا، شلنگ سیلیکون، ازن ژنراتور (خریداری شده از شرکت شکوفان توسعه که گاز ازن با استفاده از کپسول اکسیژن ۴۰ کیلویی خلوص بالا

- شرایط گندزدایی و مشخصات راکتور

ازن با غلظت $33 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$ توسط دستگاه ازن ژنراتور خریداری شده از شرکت شکوفان توسعه اکسیژن خلوص بالا (۹۹/۹۹ درصد) را با جریان گاز ۱/۲ لیتر در دقیقه توسط سنگ بستر سرمایی به راکتور تزریق گردید؛ به طوری که ظرفیت تولید ازن با استفاده از روش یدید پتاسیم (۱۵) سنجش و تنظیم گردید. کاتالیست مورد استفاده نیز مطابق روش هم رسوبی از کربن فعال پودری PAC سنتز گردید (۹)؛ بدین صورت که پس از اختلاط ۲/۵ گرم سولفات آهن II و ۸ گرم کلرید آهن III در ارلن حاوی ۴۰۰ سی سی آب مقطر و تزریق همزمان گاز نیتروژن خالص به آن در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و افزودن ۲۵ سی سی محلول آمونیوم ۲۵ درصد، نانوذرات Fe_3O_4 بر روی کربن فعال تثبیت شدند؛ به طوری که مشخصات آن در جدول شماره ۱ آورده شده است.

جدول شماره ۱: مشخصات کاتالیست نانو کامپوزیت کربنی و ماده اولیه آن (۱۶)

مشخصات	نانو کامپوزیت
سطح ویژه (m^2/g)	۸۱۴
حجم خلل و فرج (cm^3/g)	۰/۲۶
pHzpc	۷/۷۱
میانگین اندازه نانو ذرات Fe_3O_4 (nm)	۲۴-۳۱
درصد کربن (درصد)	۸۹/۲
رنگ	سیاه
عناصر	O Fe C
درصد وزنی	۶/۴۷ ۱۸/۳۹ ۷۵/۱۴
درصد اتمی	۵/۷۶ ۵/۰۴ ۸۹/۲۰

می‌باشد، قبل از واحد کلرژنی برداشته شد و تاثیر کارایی فرایند ازناسیون کاتالیزوری بر روی نمونه‌های پساب با استفاده از شاخص باکتری‌های گرمپای بررسی گردید. در این مطالعه، برای شمارش باکتریایی از روش تخمیر ۱۵ لوله‌ای مستقیم (MPN¹/100mL)، مطابق آن چه که در کتاب استاندارد متد چاپ ۲۰۰۵ ارائه شده است (متد ۹۲۲۱E)، استفاده گردید (۱۵). سپس تاثیر پارامترهای مختلف از قبیل غلظت کاتالیست (صفر، ۰/۵، ۱، ۲ و ۵ گرم در لیتر)، زمان تماس (۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ دقیقه) و دانسیته میکروبی و بازیابی مجدد کاتالیست بر فرایند گندزدایی با دمای آزمایشگاه ثابت (۲۰±۲) درجه سانتی‌گراد) و نیز pH طبیعی پساب بدون مداخله بررسی شد و هزینه‌های آن بر اساس مجموع هزینه‌های بهره‌برداری و سرمایه‌ای در انتهای زمان بهره‌برداری ۵ ساله برآورد گردیده و با روش مرسوم کلرژنی مورد مقایسه قرار گرفت و در انتها به منظور بررسی امکان استفاده مجدد برای نانوکامپوزیت کربنی پس از هر نوبت گندزدایی، نانوذرات به وسیله آهنربا با قدرت ۱ تسلا از نمونه خارج شدند و سپس کاتالیست مانند مرحله قبل در معرض نمونه پساب جدید قرار گرفت. برای انجام مطالعات سینتیک گندزدایی از معادلات مربوطه (معادلات ۱ تا ۴) استفاده گردید (۱۸).

$$-\frac{dN}{dt} = kt \quad (1)$$

$$\ln \left[\frac{N_t}{N_0} \right] = -kt \quad (2)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{N_0}{N_t} \right) \quad (3)$$

$$k = \frac{1}{t} 2.303 \log_{10} \left(\frac{N_0}{N_t} \right) \quad (4)$$

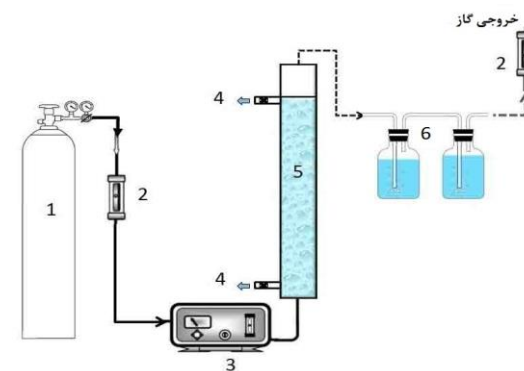
-آزمایش کلیفرم‌های گرمپای

روش کار به این صورت بود که پس از تهیه رقت‌های مورد نظر پساب، نمونه‌ها داخل لوله‌ها کشت داده می‌شد و بلافاصله به مدت ۳ ساعت در دمای ۳۵±۰/۵ درجه سانتی‌گراد داخل انکوباتور قرار داده

راکتور مورد استفاده مطابق (تصویر شماره ۱-ب)، از جنس شیشه‌ای و به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر با جریان نیمه پیوسته طراحی شده بود و جریان گاز ازن پس از تماس با محلول از بالای راکتور خارج و پس از به دام افتادن گاز ازن مازاد در دو گازشوی حاوی یدید پتاسیم (۲۰ درصد)، از سیستم خارج گردید.



الف



ب

تصویر شماره ۱: الف) ازن ژنراتور؛ ب) شماتیک پایلوت: ۱- کپسول اکسیژن، ۲- روتامتر، ۳- ازن ژنراتور، ۴- شیرهای نمونه برداری جهت سنجش کلیفرم گرمپای، ۵- راکتور تماس، ۶- به دام انداز گاز ازن خروجی

-انجام فرایند گندزدایی

همانند سایر روش‌های گندزدایی با ازن، این مطالعه به صورت تجربی در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت که در محل آزمایشگاه شیمی و میکروبیولوژی واقع در تصفیه‌خانه فاضلاب شهری بندر گز طی ۹ ماه در سال ۱۳۹۵ اجرا گردید (۱۷). آزمایشات بدین صورت انجام شدند که ابتدا نمونه‌های پساب فاضلاب از تصفیه‌خانه فاضلاب بندر گز، که لاگون هوایی با اختلاط ناقص

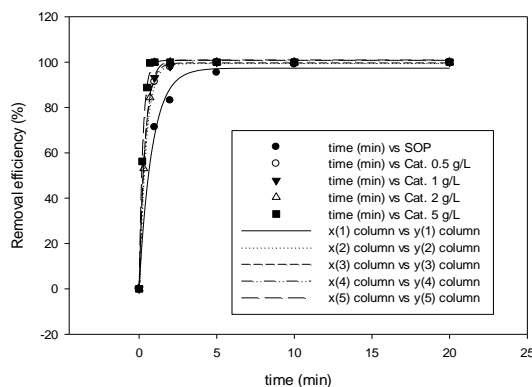
1. most probable number

دانشیته میکروبی در پساب تصفیه خانه، $100 \text{ ml} / \text{MPN}$ 3200 می باشد، برای تهیه غلظت های پایین تر، از سرم فیزیولوژی و برای تهیه غلظت های بالاتر، از رقیق سازی فاضلاب ورودی نمونه تهیه شد.

یافته ها

- تاثیر غلظت کاتالیست بر فرایند گندزدایی

نمودار شماره ۱ مقایسه راندمان های حذف کلیفرم را در غلظت های مختلف کاتالیست نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش غلظت کاتالیست، راندمان گندزدایی افزایش می یابد؛ به طوری که 100 درصد کلیفرم ها با دانشیته اولیه میکروبی $100 \text{ MPN} / 3/2 \times 10^3$ ، برای غلظت های کاتالیست صفر یا ازن زنی منفرد، $0/5$ ، 1 ، 2 و 5 گرم در لیتر در زمان های به ترتیب 1 ، 2 ، 5 ، 10 و 20 دقیقه از پساب حذف گردیدند.



نمودار شماره ۱: مقایسه راندمان های حذف کلیفرم در غلظت های مختلف کاتالیست با جمعیت اولیه میکروبی $100 \text{ ml} / 3200 \text{ MPN}$

- تاثیر زمان تماس و سینتیک فرایند گندزدایی

در این قسمت، تأثیر زمان های تماس گندزدا با میکروارگانیسم های کلی فرم های گرم پای در محدوده زمانی صفر تا 40 دقیقه با غلظت های مختلف کاتالیست و جمعیت ثابت میکروبی $100 \text{ ml} / 3200 \text{ MPN}$ مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج سینتیکی آن در جدول شماره ۲ نشان داده شده است. هم چنین در نمودار

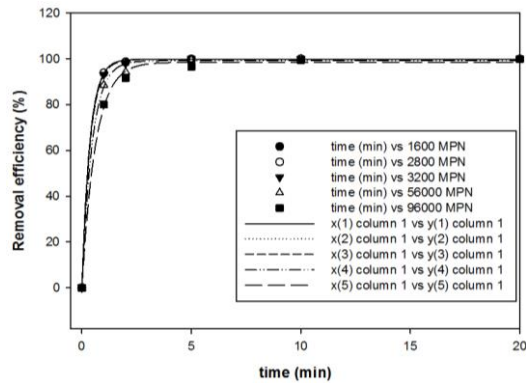
شدند و سپس به مدت 2 ± 21 ساعت به حمام آب گرم با دمای $44/5 \pm 0/2$ درجه سانتی گراد منتقل می شدند. تولید گاز در لوله های درهام و ایجاد کدورت در هر یک از لوله ها در طی این زمان 24 ساعته، به عنوان مثبت بودن نتیجه آزمایش لحاظ می شد و راندمان گندزدایی با استفاده از فرمول شماره ۵ محاسبه گردید (۱۹).

$$\text{راندمان} = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \times 100 \quad (5)$$

N_0 : جمعیت اولیه باکتری بر حسب $\text{MPN}/100\text{mL}$

N_t : جمعیت باکتری بعد از گندزدایی بر حسب $\text{MPN}/100\text{mL}$

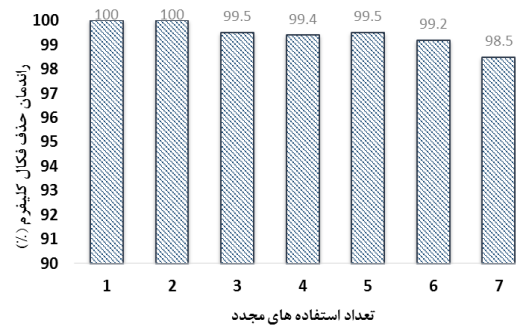
محیط کشت استفاده شده در این روش A1-Medium است که برای ساخت آن $31/5$ گرم از پودر محیط کشت را به یک لیتر آب مقطر اضافه و حرارت داده شد تا محیط کشت مایع شفاف گردد. پس از خنک شدن، pH به وسیله اسید کلریک و هیدروکسید سدیم $0/1$ مولار روی $6/9 \pm 0/1$ تنظیم شد. محیط های کشت را در داخل لوله های آزمایش که محتوی لوله درهام بودند، ریخته (10 میلی لیتر برای هر لوله) و درب لوله ها به وسیله پنبه مسدود گشت. پس از استریل سازی توسط اتوکلاو از روش 15 لوله ای برای تعیین MPN استفاده شد؛ به طوری که برای هر آزمایش از 5 لوله حاوی محیط کشت غلیظ و 10 لوله حاوی محیط کشت رقیق استفاده گردید. برای تعیین غلظت کلی فرم گرم پای قبل و بعد از گندزدایی، در پنج لوله اول که حاوی محیط کشت قوی بود، 10 میلی لیتر از نمونه اضافه شدند، در پنج لوله دوم که دارای محیط کشت ضعیف بودند، 1 میلی لیتر و در پنج لوله سوم که آن هم از محیط کشت ضعیف بود، $0/1$ میلی لیتر از نمونه های میکروبی اضافه شد. نمونه های برداشت شده از پساب فاضلاب دارای بار میکروبی بالایی بودند که قبل از انجام آزمایش، رقیق سازی شده و بعد از رسیدن به رقت مورد نظر، مورد آزمون قرار می گرفتند. برای تهیه رقت های مختلف از نمونه های میکروبی، از محلول سرم فیزیولوژی 9 گرم در لیتر کلرید سدیم با pH محدوده $7 \pm 0/2$ استفاده شد (۱۵). با توجه به این که



نمودار شماره ۳: تأثیر بارهای میکروبی مختلف بر راندمان حذف کلیفرم های گرمای در غلظت ثابت کاتالیست کربنی ۱ گرم در لیتر

جدول شماره ۳: نتایج سینتیک درجه اول تأثیر دانسیته اولیه میکروبی بر کارایی فرایند گندزدایی پساب در غلظت ۱ g/L کاتالیست فرایند گندزدایی پساب

ردیف	غلظت کاتالیست (g/L)	دانسیته میکروارگانیزم (MPN)	k (min ⁻¹)	عرض از مبدا	R ²
۱	۱	۱۶۰۰	۲/۱۹۱	۰/۱۹۴	۰/۹۷
۲	۱	۲۸۰۰	۲/۱۱۱	۰/۲۲۹	۰/۹۶
۳	۱	۳۲۰۰	۱/۹۸۸	۰/۲۲۹	۰/۹۶
۴	۱	۵۶۰۰۰	۱/۰۳۲	۰/۵۸	۰/۹۵
۵	۱	۹۶۰۰۰	۰/۴۵۶	۰/۸۹	۰/۹۰



نمودار شماره ۴: استفاده مجدد از نانو کامپوزیت کربنی و درصد کاهش جمعیت کلیفرم گرمای. غلظت گندزدا ۱ g/L و جمعیت میکروبی ۳/۲×۱۰^۳ MPN/۱۰۰ ml و زمان فرایند ۵ دقیقه

بررسی جنبه های فنی و اقتصادی گندزدایی

هزینه های هر دو پروژه گندزدایی از نانو کامپوزیت کربنی و کلرزنی شامل هزینه های سرمایه ای و هزینه های جاری می باشد که عوامل موثر در هزینه سرمایه ای شامل طول دوره طرح، حجم راکتور، تاسیسات و تجهیزات لازم بوده و برای هزینه های جاری شامل مواد مصرفی، هزینه

شماره ۲ تغییرات سینتیک حذف جمعیت میکروبی به ازای افزایش غلظت کاتالیست نشان داده شده است.

تأثیر دانسیته میکروبی و سینتیک فرایند گندزدایی

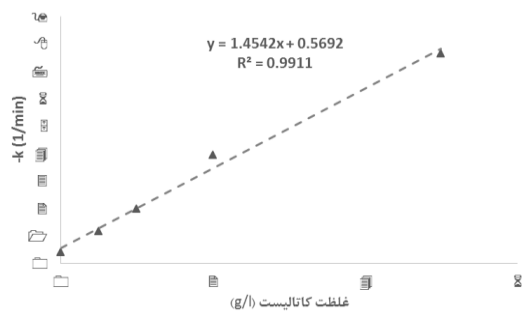
در این مرحله با رقیق سازی نمونه های پساب فاضلاب حقیقی، نمونه هایی با دانسیته های ۱۶۰۰، ۲۸۰۰، ۳۲۰۰، ۵۶۰۰۰ و ۹۶۰۰۰ MPN از کلیفرم گرمای تهیه شد و راندمان گندزدایی در غلظت ثابت نانو کامپوزیت کربنی ۱ g/L در برابر تغییرات MPN اولیه کلی فرم های گرمای سنجش شد که نتایج آن در نمودار شماره ۳ نشان داده شده است. سینتیک حذف باکتری از لگاریتم کاهشی درجه اول پیروی می نماید که مطابق جدول شماره ۳ نشان داده است.

تأثیر بازیابی مجدد نانو کامپوزیت کربنی بر فرایند گندزدایی

مطابق نمودار شماره ۴، بازیابی کاتالیست ۷ مرتبه انجام شد و راندمان گندزدایی در کاتالیست تازه معادل ۱۰۰ درصد و در بازیابی هفتم معادل ۹۸/۵ درصد اندازه گیری شد.

جدول شماره ۴: نتایج سینتیک درجه اول تأثیر غلظت های مختلف نانو کامپوزیت کربنی در گندزدایی پساب با زمان تماس ۴۰-۱ دقیقه و جمعیت اولیه میکروبی ۳/۲×۱۰^۳ MPN/۱۰۰ ml

ردیف	غلظت کاتالیست (g/L)	غلظت اولیه میکروارگانیزم (MPN)	k (min ⁻¹)	عرض از مبدا	R ²
۱	۰	۳۲۰۰	۰/۴۲۱	۰/۶۱۵	۰/۹۴
۲	۰/۵	۳۲۰۰	۱/۱۷۱	۰/۷۹۱	۰/۹۲
۳	۱	۳۲۰۰	۱/۹۸۸	۰/۲۲۹	۰/۹۶
۴	۲	۳۲۰۰	۳/۹۶	۰/۲۸۸	۰/۹۲
۵	۵	۳۲۰۰	۷/۶۶۷	۰/۴۸۷	۰/۸۷



نمودار شماره ۴: افزایش سینتیک غیرفعال سازی کلیفرم گرمای در غلظت های مختلف کاتالیست با جمعیت باکتریایی ۳/۲×۱۰^۳ MPN/۱۰۰ ml

انرژی و هزینه بهره‌برداری می‌باشد. با توجه به دبی تصفیه خانه ۲۰۰ متر مکعب در ساعت و هزینه نهایی یک کیلوگرم پرکلرین معادل ۳۸۰۰۰ ریال و همچنین تعرفه هزینه برق معادل ۱۹۴ ریال در هر کیلووات ساعت، جدول هزینه‌های هر دو سیستم به صورت جدول شماره ۴ می‌باشد.

جدول شماره ۴: مقایسه هزینه های گندزدایی با کلر و ازناسیون کاتالیزوری پساب تصفیه خانه فاضلاب شهر بندر گز (میلیون ریال)

نوع گندزدا	میزان مصرف مواد	سرمایه گذاری اولیه	هزینه تعمیرات و نگهداری سالانه	هزینه جاری در ۱ سال	هزینه کل در ۵ سال
کلر	mg/L۵	۳۹۳	۳۰	مصرف کلر: ۳۳۳	۲۲۰۸
ازناسیون کاتالیزوری	۲ mg/L ازن ۲ g/L کاتالیست	۵۰۰	۵۰	برق: ۱۳/۶ کاتالیست: ۲۴	۹۳۸

تنها ۱ دقیقه، حذف کامل کلیفرم‌های مدفوعی مشاهده گردید؛ در حالی که در سیستم‌های متداول گندزدایی، زمان تماس برای حذف کامل کلیفرم ها ۳۰ دقیقه می‌باشد و حداقل آن توسط محققین ۱۵ دقیقه اندازه گیری شده است. با این وجود ززولی و همکاران توسط ازن زنی در زمان ۵ دقیقه، ۹۷/۷۵ درصد اشیریشیا کلی را با دانسیته میکروبی اولیه ۱۰^۵ cfu/ml کاهش دادند (۱۷)، که البته بیش از ۲ برابر زمان به دست آمده در مطالعه حاضر است.

- تاثیر زمان تماس و سینتیک فرایند گندزدایی

مطابق جدول شماره ۲، با افزایش زمان تماس ازن زنی، جمعیت کلی فرم‌های گرماپای، در همه غلظت‌های کاتالیست به کار رفته، کاهش می‌یابد. در تعریف WHO برای گندزداها اشاره شده است که رابطه بین لگاریتم غیرفعال سازی باکتری‌ها در مقابل زمان تماس به صورت خطی است (۲۰). طبق یافته‌های Chick، اگر میزان کاهش جمعیت میکروبی به صورت لگاریتمی در مقابل زمان گندزدایی ترسیم شود، منحنی ایجاد شده تقریباً به صورت یک خط راست به وجود می‌آید (۲۱). در این مطالعه نیز سیر زمانی گندزدایی از لگاریتم کاهش درجه اول پیروی کرده و مقدار سینتیک آن از 0.421 min^{-1} برای ازن زنی منفرد تا 7.668 min^{-1} برای ازن زنی کاتالیزوری با غلظت کاتالیست ۵g/L متغیر می‌باشد، به طوری که سرعت گندزدایی با افزایش کاتالیست ۱۸ برابر افزایش یافت که نشان دهنده اهمیت حضور و غلظت کاتالیست در فرایند گندزدایی می‌باشد. به عبارت دیگر فاکتور (k) در این مطالعه، معادل سینتیک حذف باکتری است که حساسیت باکتری را در مقابل گندزدا نشان می‌دهد و هر چه این فاکتور بالاتر باشد، باکتری‌ها به گندزدا حساس‌تر می‌باشند (۲۰). هم‌چنین مطابق نمودار شماره ۲، روند افزایش سینتیک حذف جمعیت میکروبی با ضریب $R^2 = 0.99$ به ازای افزایش غلظت کاتالیست به صورت خطی بوده و با

بحث

- تأثیر غلظت های مختلف نانوکامپوزیت کربنی بر فرایند گندزدایی

در این تحقیق، همان‌طور که در نمودار شماره ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت نانوکامپوزیت کربنی و میزان دوز ثابت تزریق ازن و با جمعیت میکروبی ثابت $3 \times 10^3 \text{ MPN}/100\text{mL}$ ، افزایش راندمان حذف جمعیت باکتری مشاهده می‌شود؛ به طوری که در غلظت ۵ g/L کاتالیست پس از حدود ۴۰ ثانیه زمان تماس با جمعیت میکروبی $3 \times 10^3 \text{ MPN}/100\text{mL}$ ، تقریباً ۲ واحد لگاریتم کاهش جمعیت باکتری مشاهده شد؛ در حالی این مقدار کاهش در ازن زنی منفرد در زمان ۱۰ دقیقه به دست آمد که تقریباً زمان لازم ۱۵ برابر شده بود. علت این امر می‌تواند افزایش سطح جذب برای میکروارگانیسم‌ها و سایت‌های فعال روی کربن و افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل برای اکسیداسیون آن‌ها می‌باشد (۱۶) که منجر به افزایش راندمان گندزدایی می‌گردد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با استفاده از غلظت‌های ۱ g/L نانوکامپوزیت، استاندارد تخلیه پساب (۲۰۰ MPN/100mL) در مدت زمان ۲ دقیقه به دست آمد و در غلظت‌های ۲ و ۵ گرم در لیتر با زمان تماس

افزایش هر گرم در لیتر کاتالیست، سرعت حذف باکتری حدود ۱/۵ برابر افزایش می‌یابد. در مقایسه زمان گندزدایی برای حصول راندمان مشابه در این روش با سایر تحقیقات مشابه، این فرایند دارای ارجحیت می‌باشد؛ به طوری که در مطالعه‌ای اثر گندزدایی ازن با غلظت‌های ۰/۵، ۱، ۲، ۳ و ۴ میلی‌گرم در لیتر با زمان تماس ۱۵ و ۶۰ دقیقه برای گندزدایی آب حاوی باکتری‌های HPC، کلیفرم‌های کل، کلیفرم‌های مدفوعی و استرپتوکوک‌های مدفوعی بررسی شد که در آن با افزایش غلظت ازن از ۰/۵ به ۴ میلی‌گرم در لیتر و با زمان تماس ۱۵ دقیقه، کلیفرم کل به ترتیب از ۷۳ درصد تا ۱۰۰ درصد حذف شد (۲۲).

تأثیر جمعیت اولیه میکروبی بر کارایی فرآیند گندزدایی مطابق نمودار شماره ۳، نتایج آزمون‌های میکروبی در فرایند گندزدایی با ۵ دانسیته میکروبی مختلف از پساب خروجی نشان می‌دهد که با افزایش دانسیته میکروبی، راندمان حذف باکتری‌ها نیز کاهش می‌یابد که منطبق بر سایر مطالعات انجام گرفته می‌باشد. به طوری که Saha و همکاران در طی تحقیقی دریافتند که با افزایش جمعیت سودوموناس فلوریسنس و سودوموناس لوبریکانتیس در سیستم گندزدایی با UV از 10^4 CFU/mL به 10^7 CFU/mL، راندمان گندزدایی از ۴ واحد لگاریتم به دو واحد لگاریتم کاهش می‌یابد (۲۳). هم‌چنین محققین، در تحقیقی که میزان حذف کلیفرم گرم‌پای با ازن به غلظت ۲ mg/L پس از ۳۰ دقیقه زمان تماس، راندمان ۷۸ درصد به دست آمد، دریافتند که با افزایش دانسیته میکروبی، زمان تماس با ازن جهت حصول راندمان مشابه، افزایش پیدا می‌کند (۱۷). با توجه به نتایج به دست آمده، پس از ۱ دقیقه گندزدایی با دانسیته میکروبی پساب خروجی معادل 32×10^3 MPN/100mL و با غلظت ثابت کاتالیست (۱g/L) نانو کامپوزیت کربنی در ازناسیون کاتالیزوری، جمعیت میکروبی باقیمانده در محدوده استاندارد 200 MPN/100mL < به دست آمد.

این در حالی است که در همین غلظت از کاتالیست، میزان دوز تزریقی ازن ثابت بود و دانسیته میکروبی بیش‌تر از پساب خروجی $10^3 \times 96$ PN/100mL بود که حاصل ترقیق فاضلاب خام می‌باشد. در زمان تماس ۱۰ دقیقه، تعداد کلی‌فرم مدفوعی باقیمانده معادل ۲/۲۴ لگاریتم کاهش پیدا کرد (>500 MPN/100mL) که در محدوده استاندارد تخلیه حاصل نشد؛ ولی در زمان ۲۰ دقیقه به حذف کامل میکروارگانیسم‌ها منجر گردید. جدول شماره ۳ سرعت حذف میکروارگانیسم‌ها را در غلظت ثابت کاتالیست ۱g/L نشان می‌دهد که با کاهش دانسیته میکروبی، سرعت حذف بیش‌تر می‌گردد. به طوری که سرعت حذف میکروارگانیسم در 1600 MPN ($k = 2/191 \text{ min}^{-1}$) نسبت به 9600 MPN ($k = 0/456 \text{ min}^{-1}$)، حدود ۵ برابر افزایش می‌یابد که علت آن بر پایه معادلات چیک با افزایش ماده گندزدا به تعداد میکروارگانیسم‌ها، زمان گندزدایی کاهش و در نتیجه سرعت آن افزایش خواهد یافت (۱۸). به عبارت دیگر با افزایش بار میکروبی، به میزان ۳۰ برابر وضعیت کنونی پساب خروجی، زمان تماس لازم برای رسیدن به وضعیت استاندارد از ۲ دقیقه تنها به ۲۰ دقیقه افزایش خواهد یافت. لذا با توجه به نوسانات بسیار جزئی در افزایش بار میکروبی پساب خروجی، عملکرد گندزدای سنتز شده، مطلوب می‌باشد. این در حالی است که در گندزدهای مصرفی و یا گندزدهای نظیر اشعه UV که به کدورت بالای آب حساس هستند (بالا بودن جمعیت اولیه میکروبی را در بر دارد)، با افزایش MPN اولیه، از راندمان گندزدایی به شدت کاسته می‌شود.

قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست در فرایند گندزدایی

در این تحقیق با قرار دادن نانوذرات سنتز شده معلق در آب در کنار یک میدان مغناطیسی خارجی، ذرات خیلی سریع نسبت به آهنربا پاسخ داده و از داخل محلول خارج می‌شوند. جداسازی نانو کامپوزیت‌ها از محلول به وسیله نیروی مغناطیسی این امکان را می‌دهد که بتوان

و SS کم‌تر از ۳۰ mg/L باشد، محاسبه شده است. عموماً هزینه‌ها تا حد زیادی تحت تأثیر عوامل مختلف موجود در تصفیه خانه می‌باشد و از سائیتی به سائیت دیگری ممکن است متفاوت باشد. نتایج جدول شماره ۴ نشان می‌دهد که گندزدایی پساب با استفاده از فرایند ازناسیون کاتالیزوری در قیاس با کلریناسیون بیش‌تر از ۵۷ درصد، ظرف مدت ۵ سال، کاهش هزینه‌های اقتصادی را در پی دارد. در اکثر طرح‌های ازن زنی فاضلاب که به قیمت بالای هزینه‌های جاری آن اشاره دارد، علت را کم بودن قابلیت انحلال ازن در آب و کاهش انتقال جرم و راندمان در نتیجه افزایش زمان ماند و افزایش مصرف برق و انرژی گزارش نموده‌اند (۲۶)، در صورتی که در این روش، زمان ازناسیون به علت تاثیر و عملکرد کاتالیزور، به شدت کاهش یافته است و در نتیجه مصرف انرژی را کاهش داده و هزینه آن را در مقابل روش سنتی کلریناسیون کاهش داده است.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل بخشی از طرح پژوهشی با عنوان "بررسی گندزدایی پساب توسط ازناسیون کاتالیزوری با استفاده از نانو کامپوزیت کربنی و مقایسه فنی و اقتصادی آن با کلریناسیون (مطالعه موردی: تصفیه خانه فاضلاب بندرگز)" در سال ۱۳۹۴ و کد ۵۰۶۵۹ است که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی گلستان اجرا شده است که نویسندگان از همکاری آن معاونت کمال تشکر و قدردانی را دارند.

References

1. Delnavaz M, Ayati B, Ganjidoost H. Reaction Kinetics of Aniline Synthetic Wastewater Treatment by Moving Bed Biofilm Reactor. Iranian Journal of Health and Environment 2009; 2(1): 76-87 (Persian).
2. World Health Organization (WHO). Water, sanitation and hygiene links to health: Facts

این ترکیبات را بازیابی نموده و برای استفاده‌های مجدد به کار برد. نتایج ارائه شده در نمودار شماره ۴ نشان می‌دهد که بعد از ۷ مرتبه استفاده مجدد از یک ترکیب، فقط ۱/۵ درصد کاهش راندمان برای کلیفرم‌های گرم‌پای ایجاد شد که با توجه به راندمان بالای حذف توسط این کاتالیزور، حداقل تا ۷ مرتبه قابلیت کاربرد دارد. دادبان و همکارانش نیز در بازیابی مجدد این کاتالیزور در حذف ترکیبات فنلی توسط روش ازن زنی کاتالیزوری نیز استحکام و عدم کاهش محسوس راندمان را در کاربردهای متوالی مشاهده نمودند، به گونه‌ای که راندمان حذف آلاینده در بازیابی پنجم تنها ۵ درصد کاهش یافته بود (۲۴).

- جنبه‌های فنی و اقتصادی گندزدایی

از مهم‌ترین معایب بهداشتی گندزدایی به روش کلریناسیون تولید ترکیبات واسطه سرطان‌زا مانند ۴ ترکیب تری هالومتان، ۹ ترکیب هالواستیک اسید، هالوکتون‌ها، پیکرین‌ها و ترکیبات آلی کلره می‌باشد که از معضلات سیستم‌های کلریناسیون می‌باشد (۲۵)، به طوری که این معضلات در سیستم ازن زنی وجود ندارند. البته در صورت وجود بعضی ترکیبات خاص مانند برم، مشکلاتی می‌تواند بروز نماید. هزینه سیستم گندزدایی با ازن به نوع سازنده، محل مورد استفاده، ظرفیت تصفیه خانه و خصوصیات فاضلابی که باید ضد عفونی شود، بستگی دارد و در این تحقیق بر اساس سیستم خاص تصفیه فاضلابی که از دو مرحله تصفیه اولیه و ثانویه عبور می‌کند و BOD حداکثر ۳۰ mg/L

and figures updated November 2004. Geneva: WHO; 2004.

3. Mthombeni NH, Mpenyana-Monyatsi L, Onyango MS, Momba MN. Breakthrough analysis for water disinfection using silver nanoparticles coated resin beads in fixed-bed column. J Hazard Mater 2012; 217-218: 133-140.

4. Hou Y, Chu W, Ma M. Carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product formation in the surface and ground water treatment plants using Yellow River as water source. *J Environ Sci (China)* 2012; 24(7): 1204-1209.
5. Aymonier C, Schlotterbeck U, Antonietti L, Zacharias P, Thomann R, Tiller JC, et al. Hybrids of silver nanoparticles with amphiphilic hyperbranched macromolecules exhibiting antimicrobial properties. *Chem Commun* 2002; (24): 3018-3019.
6. Xia H, Cui B, Zhou J, Zhang L, Zhang J, Guo X, et al. Synthesis and characterization of Fe₃O₄@C@Ag nanocomposites and their antibacterial performance. *Appl Surf Sci* 2011; 257(22): 9397-9402.
7. Wang LK, Hung YT, Shammas NK. *Advanced Physicochemical Treatment Processes*. Humana Press; 2010.
8. Sreethawong T, Chavadej S. Color removal of distillery wastewater by ozonation in the absence and presence of immobilized iron oxide catalyst. *J Hazard Mater* 2008; 155(3): 486-493.
9. Dadban Shahamat Y, Zazouli MA, Asgharnia H, Dehghanifard E. Evaluation of Rapid Purification of High Concentrations of 2, 4-Dinitrophenol in Wastewater Using Catalytic Ozonation with Carbonous Nanocomposite. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2016; 25(133): 138-149 (Persian).
10. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshour Arian S, Khazaei M, et al. Heterogeneous catalytic ozonation by Nano-MgO is better than sole ozonation for metronidazole degradation, toxicity reduction, and biodegradability improvement. *Desalination Water Treat* 2016; 57(35): 1643-1645.
11. Li L, Zhu W, Zhang P, Zhang Q, Zhang Z. AC/O₃-BAC processes for removing refractory and hazardous pollutants in raw water. *J Hazard Mater* 2006; 135(1-3): 129-133.
12. Pratarn W, Pornsiri T, Thanit S, Tawatchai C, Wiwut T. Adsorption and Ozonation Kinetic Model for Phenolic Wastewater Treatment. *Chin J Chem Eng* 2011; 19(1): 76-82.
13. Legube B, Karpel Vel Leitner N. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catal Today* 1999; 53(1): 61-72.
14. Rezaee A, Ghanizadeh G, Yazdanbakhsh A, Behzadian Nejad G. Endotoxin Removal from Water Using Heterogenous Catalytic Ozonation by Bone Char. *Journal of Water and Wastewater Consulting Engineers Research Development* 2011; 22(3): 26-31 (Persian).
15. Eaton AD, Franson MAH. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21th ed. USA: Washington DC; American Public Health Association (APHA), 2005.
16. Shahamat YD, Farzadkia M, Nasserri S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafil A. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater. *J Environ Health Sci Eng* 2014; 12(1): 50.
17. Zazouli MA, Yousefi M, Dianati RA, Roohafzaee M, Marganpour AM. Disinfection of water contaminated with fecal coliform using ozone: Effect of Some Variables. *Journal of health research in community*. 2015; 1(2): 55-62 (Persian).
18. White GC, Veatch B. *White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*. John Wiley & Sons; 2011. p.1045.
19. Rezaee A, Kashi G, Jonidi Jafari A, Khataee AR. Investigation of E. coli Removal from Polluted Water Using Electrolysis Method.

Iranian J Health Environ 2011; 4(2): 201-212 (Persian).

20. Nawaz M, Han M, Kim T, Manzoor U, Amin M. Silver disinfection of *Pseudomonas aeruginosa* and *E. coli* in rooftop harvested rainwater for potable purposes. *Sci Total Environ* 2012; 431: 20-25.
21. Chick H. An investigation of the laws of disinfection. *J Hyg (Lond)* 1908; 8(1): 92-158.
22. Jyoti K, Pandit A. Ozone and cavitation for water disinfection. *Biochem Eng J* 2004; 18(1): 9-19.
23. Saha R, Donofrio RS, Bagley ST. Determination of the effectiveness of UV radiation as a means of disinfection of metal working fluids. *Annals of Microbiology* 2014; 64(2): 831-838.
24. Dadban Shahamat Y, Sadeghi M, Shahryari A, Okhovat N, Bahrami Asl F, Baneshi MM. Heterogeneous catalytic ozonation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution by magnetic carbonaceous nanocomposite: catalytic activity and mechanism. *Desalination Water Treat* 2016; 57(43): 20447-20456.
25. Hua G, Reckhow DA. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water Res* 2007; 41(8): 1667-1678.
26. Zheng T, Wang Q, Zhang T, Shi Z, Tian Y, Shi S, et al. Microbubble enhanced ozonation process for advanced treatment of wastewater produced in acrylic fiber manufacturing industry. *J Hazard Mater* 2015; 287: 412-420.