

# حذف سورفاکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات از فاضلاب با

## فرایند اکسیداسیون پیشرفته UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

نغمه احمدی موسی آباد<sup>۱</sup>، سیدغلامرضا موسوی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس

۲- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس

moussavi@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۸/۲۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۱/۲۷

**چکیده** - فاضلاب صنایع مختلف و همچنین فاضلاب شهری حاوی مقادیر مختلفی از انواع سورفاکتانت‌ها است. سورفاکتانت‌ها به خاطر داشتن خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاص و همچنین پایین بودن تجزیه‌پذیری بیولوژیکی در دسته مواد مقاوم به تصفیه بیولوژیکی قرار می‌گیرند. روش‌های مرسوم و در دسترس، ناتوان از حذف کامل سورفاکتانت‌ها است. فرایند اکسیداسیون پیشرفته قادر به حذف دسته‌های گوناگون سورفاکتانت‌ها است. در این پژوهش، حذف سورفاکتانت با فرایند اکسیداسیون پیشرفته بررسی شده است. این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی به صورت ناپیوسته با استفاده از یک رآکتور UV با حجم ۸۰ میلی‌لیتر برای ارزیابی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته برای حذف سورفاکتانت از فاضلاب مصنوعی انجام شد. در این آزمایش اثر شاخص‌های مختلف مثل زمان و غلظت‌های اولیه سورفاکتانت بررسی شد. برای کاوش سورفاکتانت از روش آکریدین ارنج استفاده شد. این مطالعه نشان داد که فرایند اکسیداسیون پیشرفته UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> نسبت به دو روش دیگر، بازده حذف بالاتری برای سورفاکتانت آنیونی SDS دارد. در فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در pH=۸، با غلظت سورفاکتانت ۷۰۰ mg/L، زمان تماس ۳۰ دقیقه و مقدار پراکسید هیدروژن ۰/۵ میلی‌مول، بازده حذف، ۹۲ درصد به دست آمد. همچنین مشاهده شد که با افزایش غلظت سورفاکتانت، بازده حذف کاهش می‌یابد. نتایج به دست آمده نشان داد که فرایند اکسیداسیون پیشرفته UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> برای حذف سورفاکتانت از فاضلاب، بازده بالایی دارد.

**واژگان کلیدی:** فاضلاب، سورفاکتانت، سدیم دودسیل سولفات، فرایند اکسیداسیون پیشرفته

### ۱- مقدمه

سدیم دودسیل سولفات (SDS) است که یک سورفاکتانت سیستیک با زنجیره هیدروکربن ۱۲ کربنه می‌باشد [۲ و ۳]. مولکول سورفاکتانت یک سر آب‌دوست (قطبی) و یک دم آبگریز (غیرقطبی) می‌دارد [۳ و ۴]. سورفاکتانت‌ها به طور گسترده در پاک‌کننده‌های خانگی، رنگ‌ها، جوهرها، پلیمرها،

پرمصرف‌ترین گروه سورفاکتانت‌ها، سورفاکتانت‌های آنیونی است که حدود ۹۰ درصد از کل سورفاکتانت‌های یونی را تشکیل می‌دهد [۱]. یکی از پرکاربردترین سورفاکتانت‌های آنیونی که در ساختار پاک‌کننده‌های تجاری استفاده می‌شود،

1- Sodium dodecyl sulphate

واسطه‌هایی فعال (رادیکالهای هیدروکسیل) تولید می‌کند که می‌توانند تقریباً همه‌ی آلاینده‌های آلی را تجزیه و سرانجام به  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  اکسید کنند. این رادیکال‌های هیدروکسیل در حقیقت با آلاینده‌های آلی واکنش می‌دهند و ترکیباتی مانند آلدئید، الکل، اسیدهای کربوکسیل و سایر واسطه‌ها را تولید می‌کنند ولی در مورد اکسیداسیون، محصولات اکسیداسیون شامل  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  است. یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته که به طور گسترده مورد استفاده می‌شود، ترکیب اشعه‌ی UV با هیدروژن پراکسید است. در این روش، طی فتولیز، اشعه‌ی UV با انرژی بیشتری از انرژی پیوندی ترکیب، آن را مستقیماً می‌شکند؛ ولی در مواردی که با هیدروژن پراکسید ترکیب می‌شود، این اکسیدکننده، اشعه‌ی UV را در طول موج ۲۵۴ نانومتر یا کمتر جذب کرده و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند؛ در حقیقت رادیکال هیدروکسیل با آلاینده‌ها واکنش داده و آنها را اکسید می‌کند. مزیت مهم فرایند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ، سادگی آن است؛ همچنین  $\text{H}_2\text{O}_2$  می‌تواند به راحتی به سیستم اضافه شود و به علت حلالیت بالای آن در آب هیچ محدودیتی از نظر انتقال جرمی ندارد و سرانجام، این روش می‌تواند سمیت ترکیبات را بدون تولید لجن شیمیایی کاهش دهد [۱۲]. در سال‌های اخیر مطالعات مختلفی در این زمینه انجام شده است؛ برای نمونه: در پژوهشی که به‌وسیله‌ی Olmez-Hanci و همکاران (۲۰۱۰) برای تجزیه‌ی سورفاکتانت آنیونی (dioctyl sulfosuccinate)، کاتیونی (ethoxylate quaternary ammonium) و غیریونی (a nonyl phe- nol ethoxylate derivative) از فاضلاب نساجی با استفاده از روند  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_C$  با غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  برابر  $7\text{--}15\text{mMol}$  و زمان  $100\text{ min}$  انجام شد، در غیاب  $\text{UV}_C$  در اکسیداسیون با  $\text{H}_2\text{O}_2$  به تنهایی، تجزیه‌ای در سه نوع سورفاکتانت رخ نداد و همچنین در اکسیداسیون با UV فقط کاهشی در حد کمتر از ۱۰ درصد به دست آمد؛ ولی تجزیه‌ی

ساختار حشره‌کش‌ها، داروسازی، پالایش نفت، کاغذ و خمیر، صنایع نساجی و دباغی استفاده می‌شود [۱ و ۵]. براساس باری که این زنجیره‌ی مولکولی دارد به ۴ گروه آنیونی، کاتیونی، آمفوتریک و غیریونی تقسیم می‌شوند [۱ و ۲]. تخلیه‌ی فاضلاب‌های خانگی و صنایع حاوی سورفاکتانت به منابع آبی و خاکی و همچنین استفاده از لجن فاضلاب به عنوان حاصلخیزکننده در زمین‌های کشاورزی، سبب ورود سورفاکتانت به اکوسیستم آبی و خاکی می‌شود [۵]. ورود این ترکیبات به محیط زیست به ویژه اکوسیستم آبی، مشکلاتی مانند سمیت برای انسان‌ها و حیوانات، آثار خطرناک روی آبزیان و گیاهان، آلودگی آب‌های زیرزمینی و دریاچه‌ها، افزایش آلگ‌ها و تولید کف را به دنبال دارد. بنابراین حذف سورفاکتانت‌ها قبل از تخلیه‌ی پساب به محیط زیست لازم است. امروزه روش‌های گوناگونی برای حذف سورفاکتانت‌ها مطرح می‌شود مانند جذب روی کربن فعال و یا مواد دیگر، تجزیه بیولوژیکی، اکسیداسیون شیمیایی، حذف الکتروشیمیایی و فرایندهای [۶، ۷ و ۸]. در شرایط بی‌هوازی، سورفاکتانت‌های موجود در فاضلاب، تجزیه‌ی بیولوژیکی نمی‌شوند و آثار نامطلوبی روی موجودات آبی می‌گذارند؛ همچنین با این‌که در شرایط هوازی تا حدودی تجزیه‌ی بیولوژیکی می‌شوند ولی بعضی از آن‌ها خاصیت بیوسیدال دارند که از فعالیت باکتری‌های مسئول تصفیه بیولوژیکی در تصفیه‌خانه فاضلاب جلوگیری می‌کنند. افزون بر این، روش‌های تصفیه‌ی بیولوژیکی، زمان‌بر است که سبب افزایش هزینه‌ها نیز می‌شود. با توجه به این مشکلات باید روش‌های دیگر را جایگزین کرد [۵، ۹ و ۱۰]. طی چند دهه‌ی گذشته مطالعاتی روی فناوری جدید با عنوان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته<sup>۱</sup> (AOPs) انجام شده که تأثیر زیادی روی اکسیداسیون مواد آلی و ریزآلاینده‌های غیرآلی دارند [۱۱]. فناوری AOP،

1- Advanced oxidation process

غشایی و نیاز به احیای جاذبها در روش جذب، این پژوهش برای بررسی بازده روش  $UV/H_2O_2$  در حذف سورفاکتانت‌های آنیونی انجام شده است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

برای تهیه‌ی غلظت‌های گوناگون سورفاکتانت، مقدار ۱ گرم از پودر SDS به آب مقطر اضافه شده و به عنوان محلول استوک استفاده شد. غلظت مورد نظر SDS با رقیق‌سازی محلول استوک تهیه شد. از رنگ آکریدین ارنج با ۹۸ درصد خلوص به عنوان معرف رنگی و از ترت بوتانول به عنوان اسکونجر استفاده شد. از بین مواد استفاده‌شده، رنگ آکریدین ارنج محصول شرکت B.D.H انگلیس،  $H_2O_2$  ساخت آزمایشگاه دکتر مجللی و سایر مواد محصول شرکت مرک بوده است.

### ۲-۲- روش کار

وسایل آزمایش استفاده‌شده در شکل ۱ به صورت شماتیک نشان داده شده است که شامل فوتورآکتور شیشه‌ای مجهز به لامپ UV از نوع c با طول موج غالب ۲۵۴ نانومتر و مارک فیلیپس با توان ۴W و حجم مفید ۸۰ml، یک پمپ هوا، شیرهای نمونه‌برداری و سایر تجهیزات و اتصالات بود. این بررسی در سه مرحله شامل UV تنها،  $H_2O_2$  تنها و ترکیب  $UV/H_2O_2$  به عنوان فرایند AOP انجام شد. pH فاضلاب مصنوعی، ثابت انتخاب شد که pH طبیعی محلول حاوی آلاینده است و سپس اثر غلظت  $H_2O_2$  (۲۵-۵) و زمان واکنش (۲ تا ۳۰ دقیقه) بر تجزیه SDS بررسی شد.

همه‌ی سورفاکتانت‌های گفته‌شده، ۱۰ تا ۲۰ دقیقه بعد از تصفیه‌ی فوتوشیمیایی رخ داد و همچنین بازده بالای ۹۰ درصد برای  $COD^1$  و  $TOC^2$  در شرایط COD ورودی برابر  $450\text{ mg/L}$  و pH اولیه ۱۰/۵ به دست آمد [۵]. *Dehghani* و همکاران (۲۰۰۹) برای تجزیه‌ی سورفاکتانت از آلکیل بنزن سولفونات خطی (LAS) موجود در خروجی تصفیه‌خانه با غلظت ۰/۲ تا ۱ میلی‌گرم در لیتر با pH ورودی ۷-۶/۸ از یک رآکتور سونوشیمیایی با بسامد ۱۳۰ کیلوهرتز استفاده کردند که نشان داد این رآکتور می‌تواند تا حدودی  $LAS^3$  را در محلول سینتتیک آبی تجزیه کند و برای بیشترین غلظت یعنی  $1\text{ mg/L}$  بعد از زمان ۱۲۰ دقیقه، حذف ۵۱/۷ درصد به دست آمد [۱۳]. *J.Rivera-Utrilla* و همکاران (۲۰۱۰)، اکسیداسیون پیشرفته سورفاکتانت سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS)، با رادیکال‌های هیدروکسیل و سولفات را بررسی کردند که نتایج نشان داد روش فتون در  $pH=2$  بازده خوبی در تجزیه SDBS داشته و بعد از گذشت ۲ دقیقه، بازده ۷۰ درصد به دست آمده است. فوتواکسیداسیون مستقیم برای حذف SDBS<sup>4</sup> از محلول آبی، چندان مؤثر نبوده و فقط ۳۲ درصد حذف بعد از نیم ساعت، بدون تأثیر نوع لامپ استفاده‌شده (تکرنگ یا چندرنگ) به دست آمد؛ ولی در حضور  $H_2O_2$  با غلظت  $300\text{ }\mu\text{M}$  بعد از ۱۰ دقیقه یک تغییر شکل کلی ایجاد شد اما معدنی‌سازی کامل سورفاکتانت حتی با افزایش غلظت  $H_2O_2$  نیز به دست نیامد. فوتواکسیداسیون با سولفات مؤثرترین روند بوده که به‌خاطر تولید رادیکال‌های OH و  $SO_4$  است [۱۱]. با توجه به مطالعات انجام‌شده و اثبات بازده بالای روش‌های AOP، مزایای روش فوتواکسیداسیون و ماهیت مقاوم سورفاکتانت SDS نسبت به تجزیه‌ی بیولوژیکی و مشکلات سایر روش‌ها مانند گرفتگی و کاهش فلاکس روش‌های

1- Chemical oxygen demand

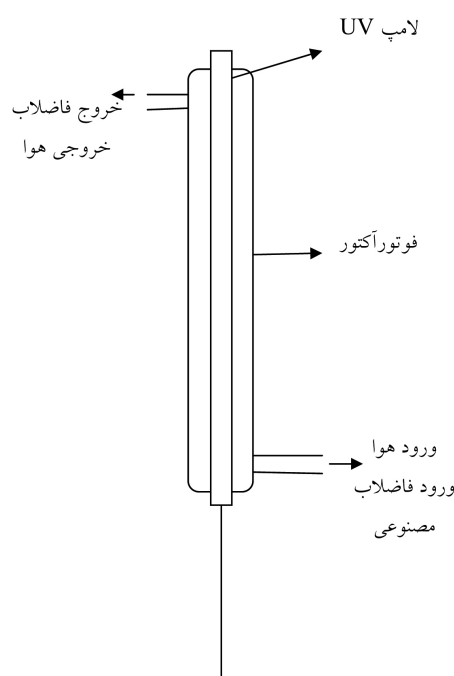
2- Total organic carbon

3- Linear alkyl sulphunate

4- Sodium dodecyl banzen sulphunate

### ۳-۲- روش آزمایش

روش سنجش غلظت سورفاکتانت: ۱۰ سی سی نمونه به یک کیف جداکننده ۲۵ میلی لیتری اضافه شد؛ سپس ۱۰۰ ریزلیتر محلول آکریدین ارنج ۰/۰۰۵ مولار به فرمول  $ZnCl_2$   $C_{17}H_{20}ClN_3 \cdot 0.5$ ، ۱۰۰ ریزلیتر اسید استیک غلیظ و ۵ mL تولوئن به آن اضافه و به مدت ۱ دقیقه با هم زن مخلوط شد. جذب محلول بالایی در مقابل شاهد تولوئن در طول موج ۴۶۷ نانومتر با دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Unico-UV 2100 UV/VIS اندازه گیری و نتایج بر اساس منحنی کالیبراسیون استاندارد گزارش شد.



شکل (۱) شماتیک وسایل آزمایش

### ۳- نتیجه گیری و بحث

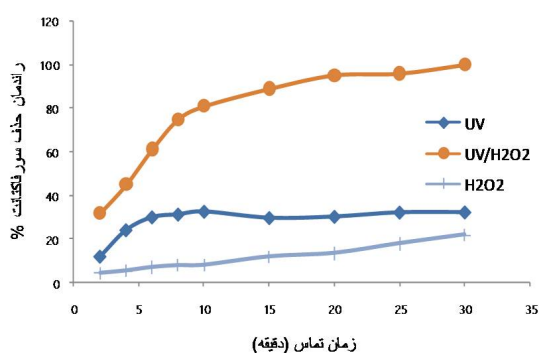
اکسیداسیون SDS در سه مرحله آزمایشگاهی انجام شد: (۱) اکسیداسیون مستقیم با اشعه UV (۲) اکسیداسیون با  $H_2O_2$  به تنهایی و (۳) فوتواکسیداسیون در حضور  $H_2O_2$  (UV/ $H_2O_2$ ). در ادامه، نتایج به دست آمده از تجزیه SDS

در این فرایندها جداگانه ارائه و بحث شود.

### ۳-۱- اثر نوع فرایند

در این مرحله از آزمایش، غلظت اولیه سورفاکتانت ورودی به رآکتور برابر  $700 \text{ mg/L}$  و  $\text{pH}$  محلول برابر ۸ و زمان آزمونها، ۲ تا ۳۰ دقیقه بود. در مرحله اول که فرایند اکسیداسیون مستقیم با اشعه UV بررسی شد، همان گونه که در شکل ۲ مشخص است با افزایش زمان، بازده تجزیه نیز افزایش یافته و حداکثر بازده در مدت ۳۰ دقیقه ۳۲ درصد به دست آمده است. در مرحله دوم که فرایند اکسیداسیون با  $H_2O_2$  انجام شد، پراکسید هیدروژن به سیستم اضافه گردید که پس از ۳۰ دقیقه واکنش، بازده ۲۲ درصد به دست آمد.

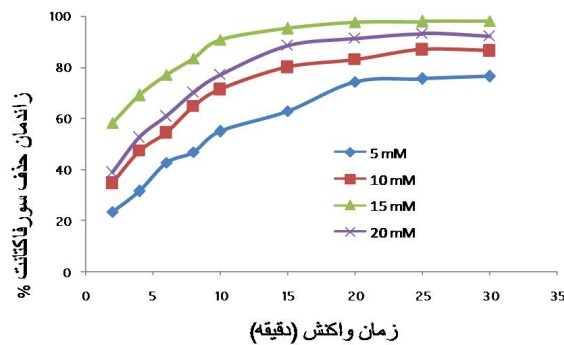
در مرحله سوم، فرایند UV/ $H_2O_2$  با غلظت  $0.5 \text{ mMol}$   $H_2O_2$  انجام شد که در این فرایند با افزایش زمان، بازده حذف به گونه ای چشم گیر افزایش یافت، به طوری که پس از ۳۰ دقیقه واکنش، بازده تجزیه به ۹۲ درصد رسید. به بیان دیگر بازده حذف SDS در فرایند UV/ $H_2O_2$  حدود ۳۸ درصد بیشتر از مجموع بازده رآکتور UV و  $H_2O_2$  به تنهایی بوده است. در شکل ۲ مشاهده می شود که بعد از ۱۰ دقیقه، با افزایش زمان تا ۳۰ دقیقه تغییر چندانی در بازده حذف رخ نداده است؛ پس افزایش بیشتر زمان ماند، منطقی و عملی نیست.



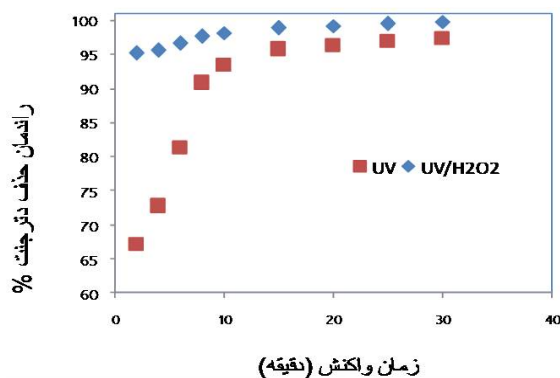
شکل (۲) اثر نوع فرایند، غلظت سورفاکتانت =  $700 \text{ mg/L}$ ،  $\text{pH} = 8$

$t = 2 - 30 \text{ min}$

محلول برابر ۸ در نظر گرفته شد. منحنی شکل ۴ (الف) و (ب) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت سورفاکتانت از ۲۰۰ mg/L به ۷۰۰ mg/L، بازده تجزیه کاهش می‌یابد. با مقایسه دو قسمت الف و ب شکل ۴، متوجه می‌شویم که در فرایند UV به تنهایی حداکثر بازده در مدت زمان ۳۰ دقیقه به ترتیب در غلظت ۲۰۰ mg/L و ۷۰۰ mg/L برابر با ۹۷/۳ درصد و ۳۲/۳ درصد بوده است. در فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، بازده حذف در زمان ۳۰ دقیقه در غلظت ۲۰۰ mg/L، ۹۹/۸ درصد بوده که در همین مدت زمان برای ۷۰۰ mg/L، ۹۲ درصد رسیده است. به عبارت دیگر با افزایش غلظت SDS، بازده حذف آن تا حدی کاهش یافته است.



شکل (۳) اثر غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: غلظت سورفاکتانت: ۶۰۰ mg/L، pH=۸، غلظت پراکسید هیدروژن: ۵-۲۵ mM، ۲-۳۰ min



شکل (۴) (الف) - اثر غلظت SDS=۲۰۰ mg/L بر فرایندهای UV و UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### ۳-۲- اثر غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

در این آزمایش، غلظت اولیه سورفاکتانت ۶۰۰ mg/L و pH محلول برابر ۸ و زمان‌های ماند سورفاکتانت در رآکتور بین ۲ تا ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد؛ همچنین مقدار پراکسید هیدروژن ورودی به رآکتور ۵-۲۵ mM بود. نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل مشخص است بازده حذف با افزایش مقدار پراکسید هیدروژن ورودی، افزایش یافته است؛ به گونه‌ای که با گذشت ۲ دقیقه از زمان واکنش با غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ورودی ۵ mM، بازده حذف ۲۳/۲ درصد بوده که با افزایش H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> تا ۲۵ mM در همان زمان، بازده حذف افزایش یافته و به ۵۸/۳ درصد رسیده است که افزایش ۲۵ درصدی را نشان می‌دهد.

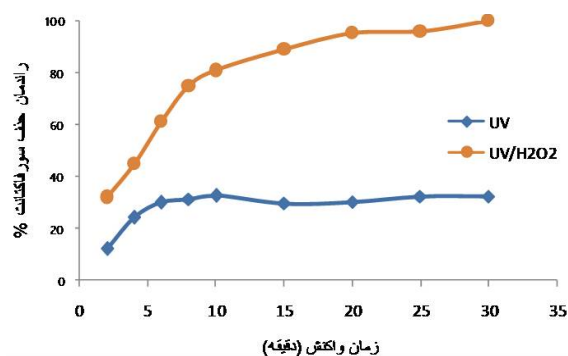
همچنین در زمان ۳۰ دقیقه پس از واکنش بازده حذف ۷۶/۲ درصد برای مقدار H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ۵ mM حاصل شده که با افزایش مقدار H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به ۲۵ mM این عدد به ۹۶ درصد در همان زمان رسیده است. پس می‌توان به این نتیجه رسید که با افزایش مقدار H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در تمامی زمان‌های به کار برده شده بازده افزایش می‌یابد؛ یعنی اگر ما زمان‌های واکنش را ثابت نگه داریم و مقدار پراکسید هیدروژن را افزایش دهیم، بازده حذف سورفاکتانت همراه با افزایش مقدار H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> افزایش می‌یابد.

البته به این نکته باید اشاره کرد که افزودن مقادیر زیاد H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ممکن است باعث افزایش هزینه طرح شود که این موضوع باید از جنبه‌ی اقتصادی بررسی شود.

### ۳-۳- تأثیر غلظت SDS بر کارایی فرایند

در این آزمایش، غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ورودی به رآکتور ۰/۵ mM، غلظت اولیه سورفاکتانت ۲۰۰ mg/L و محدوده زمان آزمایش ۲ تا ۳۰ دقیقه و pH

UV از نوع C با طول موج غالب ۲۵۴ نانومتر به تنهایی بیشتر از بازده مرحله‌ای است که در آن از اکسیدکننده  $H_2O_2$  به تنهایی استفاده می‌شود؛ در حالی که در هر دو فرایند، بازده حذف با گذشت زمان افزایش می‌یابد. در پژوهشی که به وسیله *Mehrab Mehrvar* و همکاران (۲۰۰۵) برای تجزیه سورفاکتانت آنیونی LAS با فرایندهای UV-254 و  $H_2O_2$  به تنهایی و UV/ $H_2O_2$  در غلظت ثابت ۱۰۰ mg/L انجام شد، بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه، مشاهده شد که فرایند UV/ $H_2O_2$  سورفاکتانت را تا بالای ۹۵ درصد حذف کرده در حالی که بازده حذف SDS با  $H_2O_2$  و UV-254 به ترتیب ۱۳ و ۴۱ درصد بوده است [۱۲]. این گزارش همراه نتیجه‌ی آزمایش نشان می‌دهد که فرایندهای UV و  $H_2O_2$  به تنهایی، نقش مهمی در اکسیداسیون آلایندها ندارند؛ بنابراین در مرحله سوم، اکسیداسیون سورفاکتانت آنیونی SDS با روش UV/ $H_2O_2$  انجام شد. در این روش همان‌گونه که در منحنی شکل ۲ پیدا است، بازده حذف خوبی برای سورفاکتانت به دست آمد؛ به گونه‌ای که ۹۲ درصد سورفاکتانت با غلظت ۷۰۰ mg/L بعد از زمان ۳۰ دقیقه حذف شد. در زمان ۲ دقیقه، غلظت SDS از ۷۰۰ mg/L به ۵۲۳/۶ mg/L رسید و بازده ۲۴/۸ درصد به دست آمد و به ترتیب، افزایش بازده بعدی در ۴ دقیقه با ۳۷/۲ درصد آغاز و در ۳۰ دقیقه با ۹۲ درصد به پایان رسید. با مقایسه ۳ منحنی شکل ۲ می‌توان به تفاوت حدود ۶۰ درصدی بازده حذف دو فرایند UV و  $H_2O_2$  به تنهایی و روش UV/ $H_2O_2$  در زمان مشابه، پی برد و به این نتیجه رسید که بازده حذف در فرایند پیشرفته UV/ $H_2O_2$  بیشتر از دو روش دیگر است. در پژوهشی که *Mehrab Mehrvar* و همکاران (۲۰۰۵) برای تجزیه سورفاکتانت آنیونی LAS با فرایندهای UV-254 و  $H_2O_2$  به تنهایی و UV/ $H_2O_2$  در غلظت ثابت ۱۰۰ mg/L انجام دادند



شکل (۴) (ب)- اثر غلظت SDS=۷۰۰ mg/L بر فرایندهای UV و UV/ $H_2O_2$

#### ۴- تحلیل نتایج

از شکل ۲ و در مرحله‌ی اکسیداسیون مستقیم با اشعه UV، متوجه می‌شویم که در ۲ دقیقه اول پس از واکنش، غلظت سورفاکتانت از ۷۰۰ mg/L به ۶۱۲/۴ mg/L رسیده و بازده حذف نیز برابر ۱۲ درصد به دست آمده است. با گذشت زمان، بعد از ۴ دقیقه، بازده حذف افزایش یافته و به ۲۴/۱ درصد رسید ولی بعد از آن تفاوت چندانی در بازده حذف ایجاد نشده بعد از ۴ دقیقه تا زمان ۳۰ دقیقه در محدوده‌ی حذف ۳۰ درصد باقی ماند. یعنی افزایش زمان بعد از ۴ دقیقه تأثیر چندانی در افزایش بازده حذف در این فرایند نداشته است. در مرحله‌ی دوم این آزمایش یعنی اکسیداسیون با  $H_2O_2$  (واکنش تریکی) با این که با افزایش زمان، افزایش حذف وجود داشت ولی مشاهده شد که بعد از گذشت نیم ساعت، تنها ۲۲ درصد از حذف سورفاکتانت حاصل شده است که بازده کمی است. در این فرایند برخلاف فرایند قبلی که با گذشت ۴ دقیقه از زمان واکنش، بازده حذف تقریباً ثابت ماند، با گذشت زمان از ۲ تا ۳۰ دقیقه، بازده حذف سورفاکتانت افزایش یافت؛ اگرچه با حذف اندکی همراه بود. از مقایسه‌ی این مرحله با مرحله‌ی قبل می‌توان به این نتیجه رسید که در غلظت و شرایط مشابه، بازده اکسیداسیون سورفاکتانت با استفاده از اشعه‌ی

درصد رسید و همچنین در انتها در زمان ۳۰ دقیقه پس از واکنش در غلظت ۵ mMol، بازده حذف، ۷۶/۲ درصد بوده که به ۹۸ درصد در ۲۵ mMol در همان زمان رسیده است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که در فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> با افزایش غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ورودی به واکنش، بازده حذف افزایش می یابد. *Lin* و همکاران (۲۰۰۵) با تحقیقاتی که در مورد فرایند فتون انجام دادند، نشان دادند که افزایش یون های فرو و غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> سبب افزایش تجزیه ی ترکیبات آلی می شود. به طور تئوری و همان گونه که از نتایج بالا پیدا است، در روند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> غلظت بیشتر پراکسید هیدروژن ورودی سبب تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتری می شود که تجزیه ی بالاتری از ترکیب هدف را به دنبال دارد. با این که با افزایش مقدار H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بازده حذف افزایش می یابد ولی مطالعات نشان می دهد که این پدیده تا یک غلظت بهینه از H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ادامه دارد و بعد از آن تأثیر منفی روی بازده حذف می گذارد. در پژوهشی که *Mehrab* و *Mehrvar* (۲۰۰۵) انجام دادند، برای تعیین مقدار بهینه ی پراکسید هیدروژن، مقادیر مختلفی از H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> برای غلظت ثابت سورفاکتانت LAS برابر ۱۰۰ mg/L آزمایش شد. نتایج نشان داد که H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> همراه با اشعه ی UV توانایی بیشتری برای تجزیه ی سریع تر سورفاکتانت دارد. اضافه کردن ۱۲۰ mg/L پراکسید هیدروژن می تواند ۸۰ درصد از LAS را طی ۲ ساعت حذف کند و همچنین افزایش غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> سبب افزایش سرعت تجزیه ی LAS شد. برای پیدا کردن مقدار بهینه ی پراکسید هیدروژن، یک مدل درجه اول حدس زده و مشاهده شد که افزایش غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> تا ۷۲۰ mg/L سبب افزایش بازده حذف شد ولی افزایش بیشتر از این مقدار، اثر منفی روی تجزیه ی LAS داشت. این رویداد می تواند ناشی از اکسیداسیون خودبه خودی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (auto-oxidation) به O<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O و همچنین ترکیب

مشخص شد که روند UV به تنهایی می تواند سورفاکتانت LAS را تا ۶۰ درصد طی ۶ ساعت تجزیه کند که بازده کمی در این مدت زمان است. سپس از فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> برای بالا بردن بازده و کاهش زمان واکنش (افزایش سرعت تجزیه ی LAS و در نتیجه کاهش زمان صرف شده برای تجزیه ی سورفاکتانت) استفاده شد و نتایج نشان داد زمان واکنش (زمان لازم برای تجزیه ی LAS) ۴/۵ ساعت از فرایند قبلی کمتر شده است [۱۲]. همچنین *Pagano M* و همکاران (۲۰۰۸) که دو فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و فتون را برای حذف سورفاکتانت های غیر یونی آزمایش کردند، گزارش دادند که هر دو فرایند بازده خوبی (۹۶-۹۹ درصد) در حذف دارد [۱۶]. دلیل بالاتر بودن بازده فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> نسبت به UV و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به تنهایی را می توان تولید رادیکال های هیدروکسیل دانست که طی روند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در اثر شکستن ترکیب O-O به وسیله ی اشعه ی UV به وجود می آیند. رادیکال های هیدروکسیل با ترکیبات آلی واکنش داده و آن ها را به آب و CO<sub>2</sub> تجزیه می کنند. شکل ۳ بازده فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> را در غلظت های مختلف H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> نشان می دهد. با ۵ mMol، H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بعد از ۲ دقیقه زمان، غلظت سورفاکتانت از ۶۰۰ mg/L به ۴۴۳/۳ mg/L رسید و بازده ۲۳/۲ درصد به دست آمد و همان گونه که انتظار می رفت با افزایش زمان از ۴ تا ۳۰ دقیقه، بازده از ۳۱/۳ درصد به ۷۶/۲ درصد افزایش یافت. همچنین با افزایش زمان در غلظت های مختلف H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> نیز افزایش بازده مشاهده شد. با مقایسه ی منحنی های شکل ۳ می توان به نتیجه دیگری هم رسید؛ این که با افزایش مقدار H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ورودی به رآکتور در زمان های ثابت و در غلظت ثابت سورفاکتانت ورودی، بازده حذف افزایش می یابد؛ به گونه ای که با ثابت نگه داشتن زمان در ۲ دقیقه و افزایش غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> از ۵ تا ۲۵ میلی مول، بازده حذف افزایش یافته و از ۲۳/۲ به ۵۸/۳

نیز با افزایش غلظت سورفاکتانت، بازده از ۹۹/۸ درصد در غلظت ۲۰۰ mg/L به ۹۲ درصد در غلظت ۷۰۰ mg/L رسیده است. در پژوهشی که Miguel A. Miranda و همکاران (۲۰۰۴) انجام دادند، تأثیر غلظت سورفاکتانت را در روش‌های فوتوفتون و واکنش‌های TiO<sub>2</sub> بررسی و مشاهده کردند که غلظت‌های بالای سورفاکتانت سبب کاهش سرعت واکنش می‌شود [۱۹].

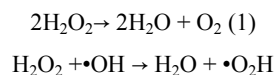
### ۵- نتیجه گیری

با توجه به این یافته‌ها می‌توان نتیجه گرفت که فرایند AOP UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> می‌تواند غلظت‌های گوناگون سورفاکتانت بازده بالایی داشته باشد؛ در صورتی که در فرایند UV، کاهش بازده با افزایش غلظت سورفاکتانت به طور محسوسی قابل مشاهده است. به طور کلی می‌توان چنین نتیجه گرفت که فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> می‌تواند یک روش مناسب برای تجزیه سورفاکتانت باشد.

### ۶- مراجع

- [1] Erol Ayranci, Osman Duman; "Removal of anionic surfactants from aqueous solutions by adsorption onto high area activated carbon cloth studied by in situ UV spectroscopy"; *Journal of Hazardous Materials*, 148, (2007), 75-82.
- [2] Evrim Yuksel, I. Ayhan S engil, Mahmut Ozacar; "The removal of sodium dodecyl sulfate in synthetic wastewater by peroxi-electrocoagulation method"; *Chemical Engineering Journal*, 152, (2009), 347-353.
- [3] Erick R. Bandala, Miguel A. Pel'aez, Maria J. Salgado, Luis Torres; "Degradation of sodium dodecyl sulphate in water using solar driven Fenton-like advanced oxidation processes"; *Journal of Hazardous Materials*, 151, (2008), 578-584.
- [4] B. Louhichi, M.F. Ahmadi, N. Bensalah, A. Gadri, M.A. Rodrigo; "Electrochemical degradation of an anionic surfactant on boron-doped

دوباره‌ی رادیکال هیدروکسیل به وسیله ی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> باشد که بر پایه‌ی واکنش‌های زیر است:



بنابراین در مطالعات مختلف نسبت مولی، (آلاینده) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ را بین ۱ و ۲۵۰ پیشنهاد کرده اند (۱۲). در شکل ۴ (الف و ب) غلظت سورفاکتانت ورودی ۲۰۰ mg/L و ۷۰۰ mg/L در نظر گرفته شده و تأثیر تغییرات غلظت سورفاکتانت روی بازده حذف در دو فرایند اکسیداسیون مستقیم با UV و نیز همراه H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بررسی شد. همان‌گونه که در این شکل‌ها نشان داده شده است، در فرایند UV به تنهایی، هنگامی که غلظت اولیه سورفاکتانت ۲۰۰ mg/L (شکل ۴-الف) است بازده حذف بعد از ۲ دقیقه واکنش به ۶۷ درصد رسیده است. سپس با افزایش غلظت سورفاکتانت به ۷۰۰ mg/L (شکل ۴-ب) در همین زمان، بازده حذف به ۱۲ درصد رسیده است که نشان‌دهنده‌ی کاهش چشم‌گیر ۵۵ درصدی بازده حذف است. با افزایش زمان تا ۳۰ دقیقه در این فرایند در غلظت اولیه‌ی سورفاکتانت ۲۰۰ mg/L، بازده حذف به ۹۷/۳ درصد رسیده است ولی با افزایش غلظت سورفاکتانت تا ۷۰۰ mg/L، بازده حذف سورفاکتانت کاهش یافته و به ۳۲/۳ درصد رسیده که بیانگر کاهش ۶۰ درصدی بازده حذف است. در مرحله‌ی دوم که از فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> استفاده شده بود بازده حذف SDS در غلظت ۲۰۰ mg/L در همان دقایق ابتدایی بالای ۹۵ درصد بوده و به ۹۹/۸ درصد در زمان ۳۰ دقیقه رسید. در غلظت سورفاکتانت ۷۰۰ mg/L، ۲ دقیقه پس از واکنش، بازده، ۲۴/۸ درصد بوده که به ۹۲ درصد در زمان ۳۰ دقیقه رسید. نتیجه گرفته می‌شود که با افزایش غلظت سورفاکتانت از ۲۰۰ mg/L به ۷۰۰ mg/L، بازده حذف از ۹۵ درصد به ۲۴/۸ درصد رسیده که نشان‌دهنده‌ی کاهش ۷۰ درصدی بازده است و ۳۰ دقیقه بعد از واکنش



- [13] M.H. Dehghani, A.A. Najafpoor, K. Azam; "Using sonochemical reactor for degradation of LAS from effluent of wastewater treatment plant"; *Desalination*, 250, (2010), 82–86.
- [14] Dorota B. edzka, Dorota Gryglik, Magdalena Olak, Jerzy L. G. ebicki, Jacek S. Mille; "Degradation of n-butylparaben and 4-tert-octylphenol in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system"; *Radiation Physics and Chemistry*, 79, (2010), 409–416.
- [15] Gregory A. Loraine, "Oxidation of Polyvinylpyrrolidone and an Ethoxylate Surfactant in Phase-Inversion Wastewater"; *Water Environment Research*, Volume 80, Number 4 (2008), 373-379
- [16] Pagano M, Lopez A, Volpe A, Mascolo G, Ciannarella R; "Oxidation of nonionic surfactants by Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV processes"; *Environ Technol*, 2008 Apr;29, (4):423-33.
- [17] Lester Y, Avisar D, Mamane H; "Photodegradation of the antibiotic sulphamethoxazole in water with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process"; *Environ Technol*, 2010 Feb;31(2), 1783.
- [18] A.S. Stasinakis; "Use Of Selected Advanced Oxidation Processes (Aops) For Wastewater Treatment – A Mini Review"; *Global NEST Journal*, Vol 10, No 3, 2008, pp 376-385.
- [19] Ana M. Amat, Antonio Arques, Miguel A. Miranda, Sergio Segu; "Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant"; *Solar Energy*, 77, (2004), 559–566
- diamond anodes"; *Journal of Hazardous Materials*, 158, (2008), 430–437.
- [5] Tugba Olmez-Hanci, Idil Arslan-Alaton, Gulcan Basar; "Multivariate analysis of anionic, cationic and nonionic textile surfactant degradation with the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C process by using the capabilities of response surface methodology"; *Journal of Hazardous Materials*, xxx, (2010), xxx–xxx.
- [6] J. Beltrán- Heredia, J. Sánchez- Martín, C. Solera- Hernández; "Removal of sodium dodecyl benzene sulfonate from water by means of a new tannin-based coagulant: Optimisation studies through design of experiments"; *Chemical Engineering Journal*, 153, (2009), 56–61.
- [7] M.C.F. Moraes, M.F Romanelli, H.C. Sena, G. Pasqualini da Silva, M.H.O. Sampa, S.I. Borrelly; "Whole acute toxicity removal from industrial and domestic effluents treated by electron beam radiation: emphasis on anionic surfactants"; *Radiation Physics and Chemistry*, 71, (2004), 461–463.
- [8] Yasemin Kaya, Hulusi Barlas, Semiha Arayici; "Nanofiltration of Cleaning-in-Place (CIP) wastewater in a detergent plant: Effects of pH, temperature and transmembrane pressure on flux behavior"; *Separation and Purification Technology*, 65 (2009), 117–129.
- [9] Jimmy Lea, Adesoji A. Adesina; "The photo-oxidative degradation of sodium dodecyl sulphate in aerated aqueous TiO<sub>2</sub> suspension"; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 118, (1998), 111±122.
- [10] J.D. Méndez-Díaz, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, M.I. Bautista-Toledo; "Effectiveness of different oxidizing agents for removing sodium dodecylbenzenesulphonate in aqueous systems"; *Water Research*, 43, (2009), 1621 – 1629.
- [11] J. Méndez-Díaz, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, S. Canonica, U. von Gunten; "Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals"; *Chemical Engineering Journal*, 163, (2010), 300–306.
- [12] Gelareh Bankian Tabrizi, Mehrab Mehrvar; "Pilot-plant study for the photochemical treatment of aqueous linear alkylbenzene sulfonate"; *Separation and Purification Technology*, 49, (2006), 115–121.