

کاربرد فرایند فتوفتون در کاهش COD فاضلاب ناشی از شست‌وشوی خاک‌های آلوده به ترکیبات نفتی (TPH) با استفاده از سورفکتانت

محمد رضا مهراسبی^۱، سرور صفا^۲، امیرحسین محوی^۳، علی اسدی^۴، حامد محمدی^۵

نویسنده مسئول: زنجان، خیابان پروین اعتصامی، دانشگاه علوم پزشکی زنجان، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط Sorur.Safa@gmail.com

پذیرش: ۹۱/۰۵/۰۱

دریافت: ۹۱/۰۲/۰۵

چکیده

زمینه و هدف: اساس ساختار تمامی هیدروکربن‌های نفتی (TPH)، هیدروژن و کربن است. کاربرد گسترده، دفع نامناسب، نشت‌های تصادفی و نشت این ترکیبات باعث می‌شود حلال‌های آلی و هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک (PAH) به مدت طولانی در خاک و آب‌های زیرزمینی باقی بمانند که منجر به پیامدهای زیست محیطی مهمی می‌گردد. در این پژوهش خاک آلوده به ترکیبات نفتی توسط سورفکتانت توپین ۸۰ شسته شد و کاربرد فرایند فتوفتون در تصفیه فاضلاب حاصل مورد بررسی قرار گرفت.

روش بررسی: توپین ۸۰ مایعی زرد رنگ با ویسکوزیته بالا و قابل حل در آب است. برای بررسی کارایی فرایند فتوفتون متغیرهای غلظت آهن، غلظت H_2O_2 ، pH و مدت زمان تابش مطالعه گردیدند. منبع تابش UV لامپ فشار متوسط بخار جیوه‌ای (W400) بود که به شکل عمودی و مستغرق در محلول داخل راکتور از جنس شیشه به حجم ۲ L قرار داده شده بود.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که راندمان فرایند فتوفتون جهت حذف COD فاضلاب تولیدی تابعی از مقدار اولیه آهن، H_2O_2 ، pH محیط واکنش و مدت زمان تابش نور UV است. در شرایط بهینه، ۶۷/۳٪ از COD در غلظت آهن ۱ mM، پراکسید هیدروژن ۰/۴۳ M و pH=۳ و زمان تابش لامپ UV به مدت ۲h ساعت حذف شد. pH نقش بسیار مهمی در کارایی این فرایند دارد به طوری که با کاهش pH، میزان حذف بالا می‌رود. نتیجه‌گیری: مطابق نتایج حاصل از این مطالعه، فرایند فتوفتون در شرایط اسیدی (pH=۳) یک روش موثر در حذف COD حاصل از فاضلاب مذکور است.

واژگان کلیدی: کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH)، توپین ۸۰، اکسیداسیون پیشرفته، فرایند $UV/Fe^{2+}/H_2O_2$

- ۱- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زنجان
- ۲- کارشناس ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زنجان
- ۳- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران
- ۴- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زنجان
- ۵- کارشناس ارشد بهداشت محیط، مربی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زنجان

مقدمه

نفت خام و محصولات تولیدی از نفت خام حاوی مقادیر متفاوتی از ترکیبات هیدروکربنه نفتی هستند. بعضی از این ترکیبات هیدروکربنه نفتی مایعاتی سبک بوده و به آسانی تبخیر می‌شوند و بعضی دیگر به صورت نیمه جامد بوده که تبخیر نمی‌شوند. اکثر این ترکیبات دارای خصوصیات بنزین و کرزون بوده و بو دارند. مقدار کل هیدروکربن‌های نفتی به دست آمده یک شاخص کلی از آلودگی نفتی در یک محل خواهد بود (۱). اساس ساختار تمامی هیدروکربن‌های نفتی (TPH)، هیدروژن و کربن است (۲). متداول‌ترین آلاینده‌های نفتی شامل نفت، گازوییل، حلال‌های کلردار، بنزن، تولوئن، اتیلن، زایلن و هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای (PAH_s) هستند. این ترکیبات هم اکوسیستم آبی و هم اکوسیستم خشکی را به خطر می‌اندازند. از جمله علل ایجاد آلودگی‌های نفتی، تصادف تانکرهای نفت و دیگر حوادث حمل و نقل، بمباران، پخش مواد نفتی و نشت گاز در اطراف چاه‌های نفت و برخی فعالیت‌های بی‌ملاحظه انسان است (۳). به علاوه کاربرد گسترده، دفع نامناسب، نشت‌های تصادفی و نشت این ترکیبات باعث می‌شود حلال‌های آلی و هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک (PAH_s) به مدت طولانی در خاک و آب‌های زیرزمینی باقی بمانند که منجر به پیامدهای زیست محیطی مهمی می‌گردد، زیرا اثرات مضر بر سلامت انسان دارد (۳). آژانس حفاظت محیط زیست (EPA) تخلیه ۱۰ lb یا بیشتر بنزین به محیط زیست را در اثر نشت یا حوادث به عنوان معیار گزارش کرده است (۱). روش‌های مختلفی برای حذف کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH) از خاک وجود دارد که عبارتند از: روش اولتراسونیک، اصلاح زیستی (Bioremediation)، شست‌وشو با بیوپلیمر، شست‌وشو با سورفکتانت و غیره (۳). به دلیل هزینه کمتر و زمان‌بر نبودن استفاده از سورفکتانت‌ها، این روش توسط محققین به عنوان گزینه مناسب جهت حذف آلودگی از خاک پیشنهاد شده است.

شست‌وشوی خاک یک روش فیزیکی - دینامیکی برای تصفیه خاک‌های آلوده است که شامل انتقال آلودگی از فاز جامد به فاز مایع است (۴). این روش به طور مداوم ارتقا یافته و به طور موفقیت‌آمیزی برای پاک‌سازی کلیه خاک‌ها به کار

رفته است (۵ و ۶). در سال‌های اخیر با پیشرفت‌هایی که برای اصلاح درجا صورت گرفته است، قابلیت سورفکتانت‌ها نیز جهت حذف تنوع زیادی از آلاینده‌های آلی، روش شست‌وشو را به یک گزینه عملی برای حذف آلاینده‌های آلی خاک ناشی از سوخت‌ها و انواع مختلف حشره‌کش‌ها، تبدیل کرده است (۷ و ۴). سورفکتانت غیریونی توپین ۸۰ جهت فرایند شست‌وشوی خاک‌های آلوده به گازوییل انتخاب گردید. این سورفکتانت مایعی زرد رنگ با ویسکوزیته بالا و قابل حل در آب است که گروه آب‌دوست آن، پلی اتیلن اکسید و گروه آب‌گریز آن زنجیره هیدروکربنه است. فرمول شیمیایی آن $C_{24}H_{124}O_{27}$ و دارای خاصیت تجزیه بیولوژیکی است. همچنین این ماده می‌تواند در صنایع دارویی برای قطره چشم و در صنایع غذایی به عنوان امولسیون‌کننده مورد استفاده قرار بگیرد (۸). اگرچه شست‌وشو فرایندی موثر است، ولی آلاینده‌ها از بین نمی‌روند، بنابراین تصفیه تکمیلی برای حذف ترکیبات موردنظر از فاضلاب لازم است (۶). توسعه روش‌های موثر برای تصفیه نهایی فاضلاب، یکی از الزامات مهم جهت کاربرد ایمن فرایندهای شست‌وشوی خاک است. روش‌های مختلفی برای تصفیه این فاضلاب‌ها به کار گرفته شده که از مهم‌ترین آنها می‌توان به جذب سطحی، تصفیه بیولوژیک و اکسیداسیون پیشرفته اشاره کرد که در حال حاضر مطالعات گزارش شده کمی در این مورد وجود دارد (۷). در سال‌های اخیر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان یک فناوری کارآمد و پر قدرت در زمینه‌های مختلف علوم مهندسی محیط به منظور حفظ محیط زیست از آلاینده‌ها و به عنوان یک تکنولوژی کلیدی برای آینده در دو دهه گذشته در جهان مورد توجه خاص قرار گرفته‌اند (۹-۱۱). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته نظیر UV، UV/H_2O_2 ، UV/TiO_2 ، UV/O_3 ، H_2O_2/O_3 به طور معمول در برگیرنده تولید و استفاده از رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet) به عنوان یک اکسیدکننده قوی برای تجزیه و تخریب موادی است که به وسیله اکسیدکننده‌های متداول از قبیل اکسیژن، ازن و کلر اکسید نمی‌گردد (۱۲). پتانسیل اکسیدکنندگی رادیکال هیدروکسیل $E^\circ = 2.73 \text{ V}$ است که توانایی اکسیدکنندگی غیرانتخابی گروه وسیعی از ترکیبات آلی را داراست (۱۳). به

دلیل این که فرایند فنتون قابلیت بالایی در تجزیه ترکیبات آلی و تبدیل این ترکیبات به فرم معدنی و پایدار نسبت به سایر فرایندهای AOP را داراست، و از طرفی این فرایند در حضور نور UV به دلیل احیا نوری Fe(III) به Fe(II) و فتولیز H_2O_2 راندمان تجزیه چشم گیری می یابد، از این فرایند به عنوان یک روش موثر استفاده می گردد (۱۴).

در مطالعه ای که در سال ۲۰۰۲ توسط Stepnowski و همکاران بر روی تجزیه نوری پیشرفته آلاینده ها در فاضلاب حاصل از پالایشگاه مواد نفتی انجام گرفت، اکسیداسیون کل ترکیبات نفتی (TPH) در غلظت های نسبتا پایین H_2O_2 رخ داد و افزایش تابش UV به دلیل افزایش تولید رادیکال های هیدروکسیل، سبب تسریع در واکنش اکسیداسیون گردید. نتیجه به دست آمده از این تحقیق نشان داد که تجزیه TPH در فاضلاب بررسی شده، به آهستگی انجام گرفته و در طی ۸d، ۶۹٪ آن حذف گردیده است (مقدار TPH اولیه در فاضلاب این پالایشگاه $107 \pm 1534 \mu\text{g/L}$ بود) (۱۵). Richardo و همکاران در سال ۲۰۱۰ مطالعه ای بر روی اصلاح خاک با استفاده از دو فرایند هم زمان، شست و شوی خاک با سورفکتانت و سپس اکسیداسیون با فتوفنتون انجام دادند، که در این تحقیق با استفاده از محلول آبی Triton X-100 (TX-100) جهت شست و شوی خاک، راندمان های حذف از خاک برای DDT، DDE و گازوبیل به ترتیب ۶۶، ۸۰ و ۱۰۰٪ به دست آمد. در نهایت راندمان های تجزیه DDT، DDE و گازوبیل در فاضلاب حاصل، به کمک فرایند فتوفنتون با غلظت آهن و H_2O_2 به ترتیب ۱۲ mM و ۱۰ M و پس از ۶ h تابش، به ترتیب ۹۹، ۹۵ و ۱۰۰٪ به دست آمد (غلظت اولیه گازوبیل، DDT و DDE در فاضلاب به ترتیب 350 mg/L ، ۳۸ و ۱۷ و پس از انجام فرایند غلظت نهایی آنها به ترتیب به 41 mg/L ، 0.51 mg/L و 0.21 mg/L کاهش یافت) (۱۳). Tsai و همکاران مطالعه ای در سال ۲۰۱۰ بر روی کاربرد خوردگی شیمیایی الکتروود آهن همراه با اکسیداسیون الکتروسینتیک فنتون برای پاکسازی خاک های آلوده به گازوبیل انجام دادند آزمایشات نشان دادند که مناسب ترین الکتروولیت NaCl ۰/۱M بود. در این تحقیق غلظت TPH-D از ۱۰۰۰۰ به 300 mg/kg کاهش یافت و هنگامی که نسبت (Fe_0/Fe_t) به همراه افزودن ۸٪ H_2O_2

پس از ۶۰d عملیات، از ۰/۱ به ۰/۳۳ افزایش یافت، راندمان حذف به ۹۷٪ رسید (۱۶). تصفیه خاک های آلوده به هیدروکربن های نفتی با استفاده از فرایند اکسیداسیون با H_2O_2 به همراه کاربرد خاکستر کوره سوزانده شده با اکسیژن (BOF) به عنوان کاتالیست در سال ۲۰۰۹ توسط Kao مطالعه گردیده است. با افزایش ۱۵٪، H_2O_2 و 100 g/kg خاکستر (BOF) پس از ۴۰h واکنش، نفت کوره و گازوبیل به ترتیب ۷۶ و ۹۶٪ حذف شدند (غلظت اولیه کل هیدروکربن های نفتی (TPH) برابر 10000 mg/kg بود) (۱۷). Nogueira و همکاران در سال ۲۰۰۸ مطالعه ای در زمینه مفاهیم زیست محیطی مربوط به اصلاح خاک توسط فرایند فنتون انجام دادند. در این مطالعه غلظت اولیه DDT و گازوبیل در 150 g خاک به ترتیب، $1/6 \text{ mg/g}$ و ۵ m بوده است. پس از ۶۴ h فرایند فنتون بر روی ۵۰۰ mL دوغاب، مقدار DDT به $50 \mu\text{g/L}$ کاهش یافته است که نشان دهنده کاهش ۷۵٪ در غلظت اولیه است. کاهش مقدار گازوبیل در مدت زمان ذکر شده، ۸۰٪ بوده است، در حالی که کربن آلی محلول (DOC) در دوغاب صاف شده از ۸۰ به 880 mg/L افزایش یافته بود (۱۸).

به دلیل این که استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته جهت تصفیه فاضلاب حاصل از شست و شوی خاک با توین ۸۰ کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است، در این پژوهش کارایی سیستم فتوفنتون $UV/Fe^{2+}/H_2O_2$ به عنوان یکی از اشکال فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) برای از بین بردن آلودگی ناشی از ترکیبات نفتی در فاضلاب حاصل از شست و شوی این قبیل خاک ها، مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش ها

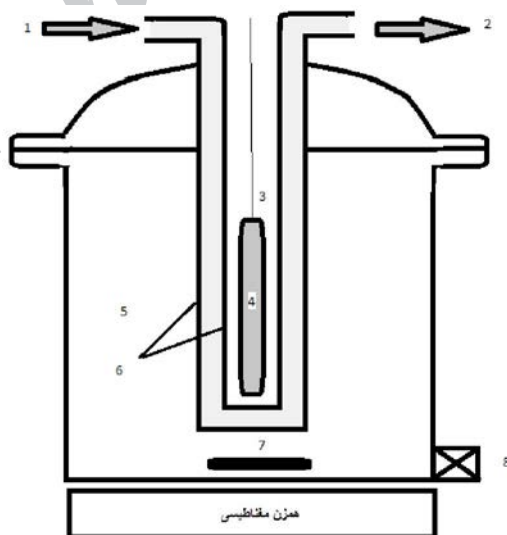
در این تحقیق مشخصات فرایند فتوفنتون جهت حذف COD فاضلاب ناشی از شست و شوی خاک های آلوده به گازوبیل توسط سورفکتانت به شرح ذیل بود. از لامپ UV فشار متوسط (با مشخصات: توان ۴۰۰ W، دوز شدت تابش $3800 \mu\text{w/cm}^2$ در فاصله ۱۵ cm بعد از ۱۰ min، مدل لامپ: UVOX، نوع لامپ: UVC و کمپانی سازنده لامپ: Arda France) به عنوان منبع تابش استفاده شد. راکتور مورد

در فواصل زمانی ۲۰ min، نمونه برداری انجام پذیرفت و سپس میزان حذف اندازه گیری گردید. فرایند به مدت ۲h ساعت ادامه داشت. پس از هر نمونه برداری pH و دمای هر نمونه اندازه گیری شد و از ۲ قطره محلول ۱۰M NaOH برای تثبیت شرایط نمونه و جلوگیری از ادامه اکسیداسیون ترکیبات باقی مانده توسط H_2O_2 استفاده گردید. با این عمل pH نمونه ها به بالای ۱۰ می رسیدند و عمل اکسیداسیون پراکسید هیدروژن متوقف می گردید. بنابراین هیچ تداخلی در نتایج به دست آمده از آزمون COD حاصل نمی شد. سپس pH هر نمونه برای انجام آزمون COD به وسیله ۶ قطره اسید سولفوریک ۳ M به $pH < 2$ رسانده شده و در دمای $4^{\circ}C$ در یخچال (طبق دستورالعمل DR5000) نگهداری می شد. با این عمل نمونه ها تا ۲۸ روز قابل خوانش هستند.

جهت تعیین میزان کارایی حذف از COD به عنوان شاخص حضور مواد آلی (TPH، سورفکتانت و سایر ترکیبات آلی موجود) در فاضلاب ناشی از شست و شوی خاک حاوی فرآورده های نفتی استفاده شده است. به منظور اندازه گیری مقدار COD نمونه ها از ویال های آماده شرکت HACH استفاده گردید. اندازه گیری مقدار COD نمونه ها با این ویال ها که در میزان $0-1500 \text{ mg/L}$ بودند، مطابق دستورالعمل HACH توسط دستگاه DR5000 انجام شده است. پس از گردآوری داده ها، تجزیه و تحلیل با نرم افزار Excel انجام گردید.

استفاده در این تحقیق به حجم ۲ L در شکل ۱ نمایش داده شده است.

همان طور که ملاحظه می گردد راکتور از یک محفظه داخلی تشکیل شده است که لامپ در وسط آن با پوشش کوارتزی دو لایه قرار گرفته است با عبور آب از این پوشش دو لایه عمل خنک سازی نمونه و حفظ شرایط آزمایش در دمای محیط انجام می گیرد. در داخل راکتور از یک همزن مغناطیسی به منظور اختلاط کامل استفاده گردید. آزمایشات در غلظت های 0.25 mM ، 0.1 ، 0.4 و $2/5$ برای آهن، غلظت های 0.2 M ، 0.34 و 0.43 برای H_2O_2 و در pH های ۳، ۷ و ۱۰ در شرایط دمای محیط انجام شد. فاضلاب مورد استفاده در راکتور این تحقیق از شست و شوی خاک آلوده به گازوییل توسط تویین ۸۰ به دست آمد. خاک مورد آزمایش با میزان آلودگی $5100-5800 \text{ mg/Kg}$ COD از منطقه ای در اطراف یکی از پمپ بنزین های موجود در حومه شهر جمع آوری گردید. این پساب واقعی، در تمام مراحل انجام آزمایشات به میزان 700 mL دارای میانگین COD_0 در محدوده $380-4500 \text{ mg/L}$ (به دلیل واقعی بودن پساب) و هم چنین pH اولیه $7/2-7/6$ بود که توسط چند قطره اسید سولفوریک ۳ M به $pH=3$ رسید. در تمام مدت آزمایشات دمای محیط بر شرایط فرایند حاکم بود. در ابتدای آزمایش (جهت تعیین COD پساب خام) و



شکل ۱: طرح شماتیک پیلوت مورد استفاده (۱- شیر نمونه برداری، ۲- ورودی آب خنک کننده، ۳- خروجی آب خنک کننده، ۴- لامپ UV، ۵- محفظه لامپ، ۶- مگنت، ۷- محفظه انجام واکنش، ۸- پوشش دو لایه کوارتز)

تأثیر غلظت‌های مختلف آهن

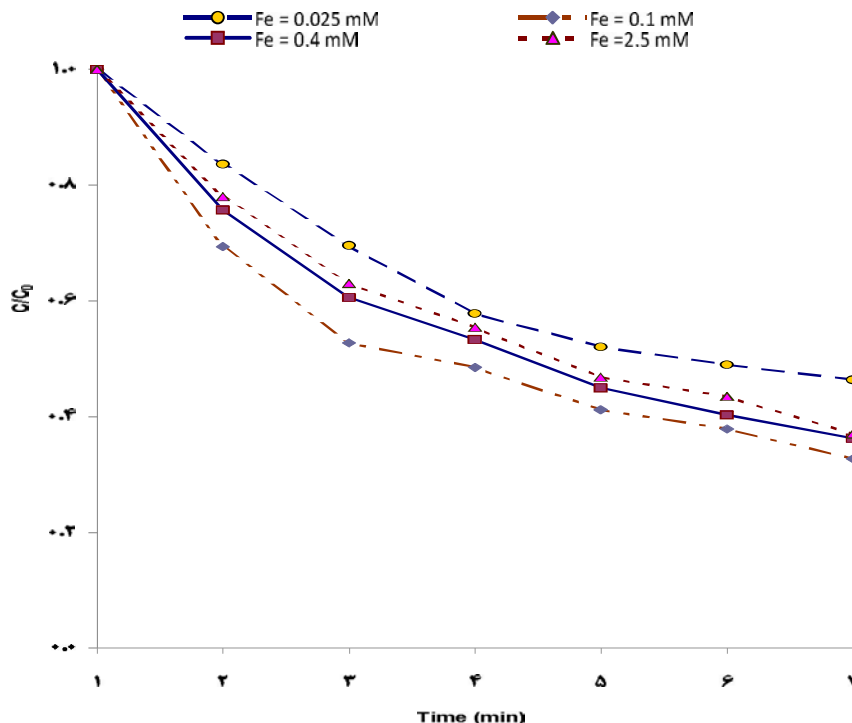
برای بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف آهن بر فرایند $UV/Fe/H_2O_2$ ، آزمایش‌ها بر روی پسایی که در قسمت قبل توضیح داده شد، انجام گردید. محلول آهن آبدار ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) در غلظت‌های 0.025 ، 0.1 ، 0.4 و 2.5 mM و H_2O_2 به میزان 0.43 M در $pH=3$ و دمای محیط جهت به دست آوردن مقدار بهینه آهن به پساب اضافه گردید. فرایند با اضافه شدن H_2O_2 و روشن شدن هم‌زمان لامپ UV آغاز گردید. تمامی مراحل ذکر شده در قبل در طول مدت انجام فرایند لحاظ گردیده است. در شکل ۲ نتایج حاصل از تأثیر غلظت‌های مختلف آهن بر فرایند اکسیداسیون نشان داده شده است. بهترین کارایی حذف COD در غلظت آهن 0.1 mM است. اتفاق می‌افتد که راندمان حذف 67.3% را به همراه دارد. شکل (۱) گویای این واقعیت است که برای پساب طبیعی به کار رفته در این تحقیق، اگر میزان غلظت آهن به دو برابر افزایش یابد میزان حذف برعکس تصور، کاهش می‌یابد و به 63.8% می‌رسد و برای اطمینان از صحت انتخاب غلظت 0.1 mM،

به منظور تعیین درجه واکنش معمولاً ضرایب سرعت واکنش با استفاده از نتایج به دست آمده از آزمایشات ناپیوسته، آزمایش‌های جریان مداوم و در مقیاس پایلوت و میدانی به دست می‌آید. با کمک داده‌های حاصل از آزمایشات ناپیوسته، ضرایب با کاربرد انواع روش‌ها شامل انتگرال‌گیری و روش دیفرانسیل تعیین می‌شود. برای این منظور در مراجع با استفاده از معادلات مربوط به تعیین درجه واکنش و تعیین شیب خط، ثابت سرعت واکنش قابل محاسبه است (۱۹).

یافته‌ها

تأثیر فرایند UV به تنهایی

آزمایش UV به تنهایی جهت تعیین تأثیر مجزای این عامل به تنهایی انجام گردید. آزمایش بر روی پسایی که در قسمت قبل به تفصیل شرح داده شد، انجام گردید. این آزمایش که به مدت 2 h به انجام رسید، نشان داد که کارایی حذف فرایند مجزای UV، 7.14% بوده است.



شکل ۲: اثر تغییرات غلظت آهن بر کاهش COD در فرایند $UV/Fe/H_2O_2$ ($UV=400$ w, $H_2O_2=0.43$ mol, $pH=3$, $COD_0=3880-4500$ mg/L)

یافتند. غلظت آهن و H_2O_2 به ترتیب 0.1 m M و 0.43 mol به دست آمده از آزمایش‌ها قبل به پساب اضافه گردید و جهت تعیین بهترین محدوده pH از ۳ محدودده های ۳، ۷ و ۱۰ استفاده گردید. برای رساندن pH پساب به ۳ از اسید سولفوریک 3μ و جهت رساندن pH به محدوده‌های ۷ و ۱۰ از محلول NaOH، 10 M استفاده شد. فرایند با اضافه شدن H_2O_2 و روشن شدن هم‌زمان لامپ UV آغاز گردید. بالاترین راندمان حذف COD در شرایط بهینه آهن ($0.1 \mu\text{m}$) و بهینه H_2O_2 (0.43μ) و در pH اسیدی ($\text{pH}=3$)، اتفاق می‌افتد که راندمان حذف $67/3\%$ را به دنبال دارد (شکل ۴).

تعیین درجه واکنش و ثابت سرعت واکنش

به منظور بررسی میزان تجزیه COD در فرایند UV/Fe/ H_2O_2 ، سینتیک واکنش هم در حالت درجه اول و هم درجه دوم مورد بررسی قرار گرفت. مطابق شکل ۵ فرایند مذکور به سینتیک واکنش درجه دوم نزدیک‌تر است. زیرا ترسیم منحنی تغییرات $1/C$ نسبت به میزان باقی‌مانده COD در زمان min $0-120$ در مقابل زمان خطی است.

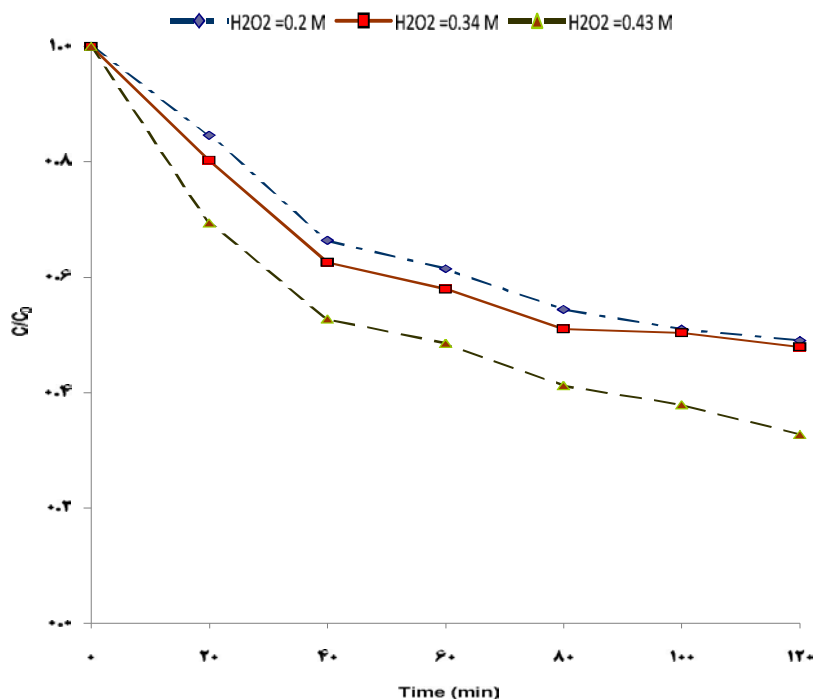
از ۵ برابر غلظت یعنی $2/5 \text{ m M}$ نیز استفاده گردید و مشاهده شد که درصد حذف به 63% کاهش یافت.

تأثیر غلظت‌های مختلف H_2O_2

به منظور بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف H_2O_2 بر روی فرایند UV/Fe/ H_2O_2 ، آزمایش‌ها بر روی پسایی که در قسمت قبل به تفصیل شرح داده شد، انجام گردید. غلظت آهن بهینه $0.1 \text{ m } \mu$ که از آزمایش‌های قبل به دست آمده بود به راکتور اضافه گردید. در غلظت‌های 0.2μ ، 0.34μ و 0.43μ در $\text{pH}=3$ و دمای محیط جهت به دست آوردن مقدار بهینه H_2O_2 به پساب اضافه گردید. فرایند با اضافه شدن H_2O_2 و روشن شدن هم‌زمان لامپ UV آغاز گردید. تمامی مراحل ذکر شده قبلی در طول مدت انجام فرایند لحاظ گردیده است. بهترین کارایی حذف COD در شرایط بهینه آهن ($0.1 \text{ m } \mu$) و در غلظت 0.43 mol ، H_2O_2 اتفاق می‌افتد که راندمان حذف $67/3\%$ را به دنبال دارد (شکل ۳).

تأثیر تغییرات pH

به جهت بررسی تأثیر تغییرات pH بر روی فرایند UV/ Fe/H_2O_2 ، آزمایش‌ها در محدوده pH اسیدی تا بازی ادامه



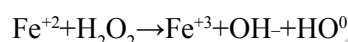
شکل ۳: اثر تغییرات غلظت H_2O_2 بر کاهش COD در فرایند UV/Fe/ H_2O_2 ($\text{pH}_{\text{opt}}=3$ ، $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})_{\text{opt}}=0.1 \text{ mM}$ ، $\text{UV}=400 \text{ w}$)

حد تجاوز ننموده است (۲۱). شکل ۲ گویای این واقعیت است که برای پساب طبیعی به کار رفته در این تحقیق، اگر میزان غلظت آهن به دو برابر افزایش یابد میزان تجزیه برعکس تصور، کاهش می‌یابد و به ۶۳/۸٪ می‌رسد و برای اطمینان از صحت انتخاب غلظت ۰/۱، از ۵ برابر غلظت نیز استفاده گردید و مشاهده شد که درصد حذف به ۶۳٪ کاهش یافته است. علت این امر این است که با افزایش بیشتر آهن، کدورت حاصل از رنگ آهن در پساب که به رنگ آجری تیره نمایان گردیده است، مانع جذب پرتو UV مورد نیاز برای فتولیز می‌شود. هم‌چنین آهن مازاد باعث ترکیب مجدد رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. در این مورد Fe(II) با رادیکال (HO⁰) به عنوان گیرنده واکنش می‌دهد (۲۰). غلظت H₂O₂ اولیه جهت انجام واکنش اکسیداسیون ترکیبات آلی و حذف COD پساب بسیار با اهمیت است. هرچه غلظت H₂O₂ مصرفی پایین‌تر باشد، راندمان حذف نیز کاهش خواهد یافت. افزایش غلظت اولیه H₂O₂، به محیط واکنش، تجزیه نوری مواد آلی را افزایش می‌دهد. البته این افزایش تا نقطه معینی اتفاق می‌افتد و از آن به بعد H₂O₂ خود مانعی برای تجزیه فتولیتیکی مواد آلی مبدل می‌گردد. زیرا H₂O₂ در مقادیر بالاتر، خود به عنوان مصرف‌کننده (جمع‌کننده) رادیکال آزاد عمل می‌کند (۲۲ و ۲۰). بنابراین غلظت رادیکال آزاد تولیدی کاهش می‌یابد. معادلات

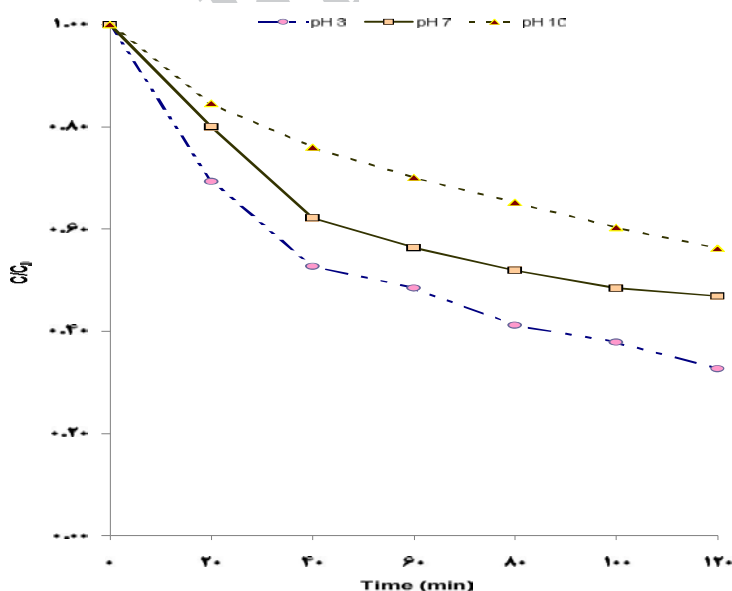
در حالی که در شکل ۶ که نشان‌دهنده سینتیک واکنش درجه اول است، ترسیم منحنی تغییرات $\ln(C/C_0)$ در مقابل زمان از یک خط کاملاً مستقیم پیروی نمی‌کند.

بحث

نتایج آزمایش‌های انجام گرفته حاکی از آن است که تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل با استفاده از فرایند فتوفتون با کاربرد Fe(II) طبق معادله زیر انجام می‌پذیرد:

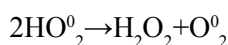
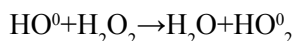


تابش UV باعث تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل اضافی و بازچرخش کاتالیست Fe(II) با احیای Fe(II) می‌گردد. به همین علت غلظت Fe(II) افزایش می‌یابد و واکنش سریع‌تر انجام می‌شود (۱۴ و ۲۰). غلظت اولیه آهن در سیستم تاثیر بسزایی در میزان حذف COD دارد. بهترین کارایی حذف COD در غلظت آهن ۰/۱ mM اتفاق می‌افتد که راندمان حذف ۶۷/۳٪ را به همراه دارد. بدین ترتیب با استفاده از این مقدار بهینه آهن در فرایند، نیازی به تصفیه مجدد پساب خروجی از لحاظ رعایت قوانین زیست محیطی دفع پساب حاوی مقادیر بالای آهن نخواهد بود. زیرا حد مجاز دفع یون‌های آهن بر طبق قانون زیست محیطی محلی، ۰/۲۷ mM است که از این



شکل ۴: اثر تغییرات pH بر کاهش COD در فرایند UV/Fe/H₂O₂ (UV=۴۰۰ w, (FeSO₄·7H₂O)_{opt}= ۰/۱ mM, (H₂O₂)_{opt}=۰/۴۳ mol)

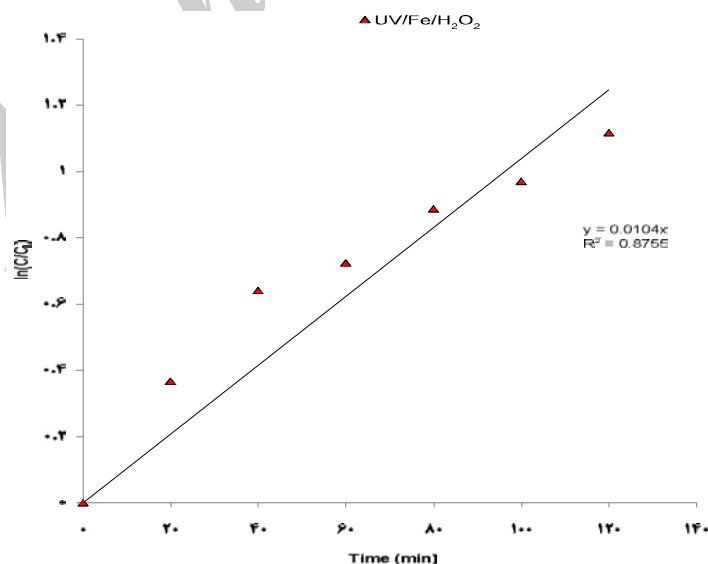
زیر گویای بهتر این موضوع هستند:



و به نظر می‌رسد نوع خاک، نوع سورفکتانت به کار رفته و کدورت فاضلاب مورد آزمایش از پارامترهای تاثیرگذار در راندمان حذف و مقادیر مورد نیاز آهن و پراکسید است. نتایج این تحقیق در مقایسه با نتایج تحقیقات مشابه نشان داد که وقتی از توپین ۸۰ به عنوان سورفکتانت استفاده می‌شود، فرایند فتوفنتون قادر است تا ۶۷٪ از COD فاضلاب حاصل را کاهش می‌دهد. در ضمن در این تحقیق جهت بررسی میزان حذف، از COD به عنوان شاخص استفاده شده است. در حالی که در بسیاری از تحقیقاتی که ذکر می‌شود، درصد حذف به دست آمده مربوط به ترکیبات نفتی است ولی با توجه به این که باقی‌مانده سورفکتانت و دیگر مواد آلی نیز در محیط خاک وجود دارند، COD شاخص مناسب‌تری جهت بررسی کارایی فرایند است.

طبق مطالعه‌ای که Hua و Kang در سال ۲۰۰۵ بر روی اکسیداسیون شیمیایی پیشرفته بر روی هیدروکربن‌های آروماتیک موجود در سیستم‌های خاک انجام دادند، تجزیه BTX توسط فنتون را در راکتورهای بسته محتوی دوغاب خاک بررسی نمودند. در این تحقیق از سه غلظت Fe^{2+} ۲، ۵ و ۱۰ و سه غلظت H_2O_2 ۳۰، ۱۵۰ و ۳۰۰ استفاده

گردید. بهترین شرایط حذف BTX در مدت زمان ۳h و غلظت H_2O_2 ۳۰۰ mM و Fe^{2+} ۱۰ mM رخ داد که راندمان حذف ۹۷٪ را در پی داشت (۲۳). در مطالعه‌ای که توسط Osvaldo Chiavone-Filho و همکاران بر روی کاربرد فرایند فتوفنتون جهت تصفیه فاضلاب‌های آلوده به دیزل در سال ۲۰۰۶ انجام گرفت، از غلظت‌های H_2O_2 و آهن به ترتیب ۲۰۰-۵ و ۰/۱-۱ mM استفاده گردید و مقدار بهینه آهن ۰/۱ mM و بهینه پراکسید هیدروژن ۵۰ Mm تعیین گردید که تحت شرایط مذکور راندمان معدنی‌سازی ۹۹٪ با کمک فرایند فتوفنتون به دست آمد (۲۱). تاثیر pH محیط واکنش برای فرایند فتون نقش بسزایی دارد. طبق نتایج به دست آمده در شکل ۴، بهترین محدوده فعالیت فنتون در pH اسیدی است و هرچه pH محیط واکنش افزایش می‌یابد، کارایی حذف ترکیبات نفتی، کاهش پیدا می‌کند. دلیل این امر، دو موضوع مهم است: ۱- با افزایش pH محیط، آهن به صورت هیدروکسید رسوب کرده و سبب کاهش انتقال تابش UV می‌شود و در این امر تداخل ایجاد می‌کند زیرا کدورت مضاعفی ایجاد خواهد شد. ۲- با افزایش pH، خاصیت اکسیدکنندگی H_2O_2 بسیار کاهش پیدا می‌کند، زیرا در $\text{pH}=10$ و بالاتر، H_2O_2 به آب تبدیل می‌گردد. Raquel F. PupoNogueira و همکاران نیز که در سال ۲۰۱۰ بر روی اصلاح خاک و تصفیه پساب حاصل از شست‌وشوی خاک با سورفکتانت TritonX-100 (TX-۱۰۰) توسط فرایند فتوفنتون



شکل ۵: تعیین درجه واکنش در کاهش COD توسط سیستم $\text{UV/Fe/H}_2\text{O}_2$
 $(\text{UV}=400 \text{ w}, (\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})_{\text{opt}}=0/1 \text{ m}\mu, (\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{opt}}=0/43 \text{ mol}, (\text{pH})_{\text{opt}}=3)$

کردند، به درصد حذف ۲۸٪ رسیدند که به دلیل استفاده از پساب سنتتیک و عدم وجود کدورت در محلول، نتایج بالاتر بوده ولی در مقابل نتایجی که از سایر فرایندهای به کار گرفته جهت حذف، حاصل گردیده است، مقدار قابل ملاحظه‌ای نیست (۲۱).

بر طبق معادله زیر شیب خط نشان‌دهنده ثابت سرعت واکنش، k است. این معادله برای واکنش درجه دوم تعریف می‌شود. بنابراین واکنش حذف COD از پساب با زمان طبق رابطه زیر بیان می‌شود:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k.t$$

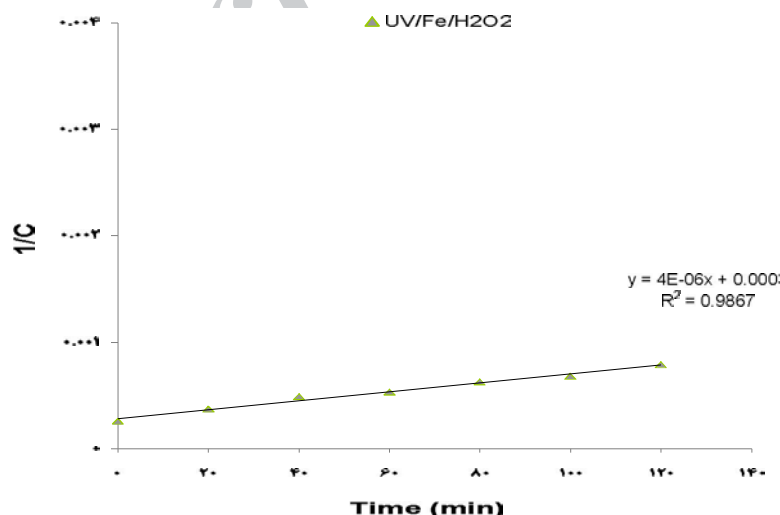
بر اساس آزمایشات انجام گرفته حذف COD از سنتتیک واکنش درجه دوم پیروی می‌کند. مطالعه‌ای که توسط Farrokhi و همکاران در زمینه بررسی خصوصیات اکسیداسیون فنتون بر روی ۲، ۴ و ۶ تری کلروفلن در سال ۲۰۰۴ انجام شد، نتیجه مشابهی را ارائه داده است (۲۷).

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از انجام این مطالعه نشان می‌دهد که استفاده از فرایند فتوفنتون به طور قابل توجهی در حذف COD موثر است. نتایج به دست آمده از این آزمایش‌ها موید آنست که محیط اسیدی (pH=۳)، بهترین محدوده فعالیت فنتون جهت

مطالعه‌ای انجام دادند، محدوده pH فرایند فتوفنتون را جهت حذف گازوییل، ۲/۸ گزارش نمودند (۱۳). PupoNogueira و همکاران در بررسی که در سال ۲۰۰۸ روی مفاهیم زیست محیطی اصلاح خاک توسط فرایند فنتون انجام دادند، مقدار بهینه pH را برای فرایند فنتون ۵-۲/۵ در نظر گرفتند و توانستند ۸۰٪ دیزل را حذف نمایند (۱۸). J. Watts و همکاران نیز در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۰۰ بر روی تصفیه خاک‌های آلوده به بنزین با استفاده از فرایند اصلاح شده فنتون، انجام دادند، توانستند بیش از ۹۵٪ BTX را در pH=۳ حذف نمایند (۲۴). Kavitha و Palanivelu در بررسی فرایند UV/Fe/H₂O₂ راندمان تجزیه ۱۹۸،۲/۸ mg/L و ۴ دی نیتروفلن را در مدت زمان ۷/۳۰ min و در pH=۳، به میزان ۹۳٪ گزارش نمودند (۲۵). Farrokhi و همکاران از فرایند فنتون برای بهبود تجزیه‌پذیری ۲، ۴، ۶ تری کلروفلن (TCP) استفاده کردند. آزمایش در یک سیستم بسته که در بهینه غلظت فنتون (H₂O₂=۱/۸ mM و Fe⁺²=۶ mM) و pH مناسب ۳، در مدت زمان ۱۰ min، ۹۹٪ از TCP تجزیه گردید (۲۶).

نتایج آزمایش نشان می‌دهد که قرارگیری محلول حاوی TPH در معرض تابش UV به تنهایی تاثیر بسیار کمی در حذف COD دارد. در تایید نتایج به دست آمده، Osvaldo و همکاران در سال ۲۰۰۶ برای تجزیه دیزل تحت شرایط در نظر گرفته شده در مطالعه خود، هنگامی که از UV تنها استفاده



شکل ۶: تعیین درجه واکنش در کاهش COD توسط سیستم UV/Fe/H₂O₂ (UV=۴۰۰ w, (FeSO₄.7H₂O)_{opt}=۰/۱ mM, (H₂O₂)_{opt}=۰/۴۳ mol, (pH)_{opt}=۳)

منابع

1. Todd GD, Chessin RL, Colman J. Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH). Georgia: U.S. Department of health and human services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry; 1999 Sep.
2. Flotron V, Delteil C, Padellec Y, Camel V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*. 2005;59:1427-37.
3. Mouton J, Mercier G, Blais JF. Amphoteric surfactants for PAH and lead polluted- soil treatment using flotation. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2009;197(1-4):381-93.
4. Feng D, Lorenzen L, Aldrich C, Mare' PW. Ex situ diesel contaminated soil washing with mechanical methods. *Minerals Engineering*. 2001;14(9):1093-100.
5. Chu W, Chan KH. The mechanism of the surfactant-aided soil washing system for hydrophobic and partial hydrophobic organics. *Science of The Total Environment*. 2003;307(1-3):83-92.
6. Fabbri D, Prevot AB, Zelano V, Ginepro M, Pramauro E. Removal and degradation of aromatic compounds from a highly polluted site by coupling soil washing with photocatalysis. *Chemosphere*. 2008;71(1):59-65.
7. Lee M, Kang H, Do W. Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site. *Water Research*. 2005;39:139-46.
8. Chou DK, Krishnamurthy R, Randolph TW, Carpenter JF, Manning MC. Effects of Tween 20 and Tween 80 on the stability of Albutropin during agitation. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2005;94(6):1368-81.
9. Daneshvar N, Aber S, Vatanpour V, Rasoulifard MH. Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008;615(2):165-74.
10. Wang J, Sun W, Zhang Z, Jiang Z, Wang X, Xu R, et al. Preparation of Fe-doped mixed crystal TiO₂ catalyst and investigation of its sonocatalytic activity during degradation of azo fuchsine under ultrasonic irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*.

تجزیه آلاینده‌های آلی مانند ترکیبات نفتی است. در محدوده غلظت‌های مورد بررسی برای آهن، مشاهده گردید که با افزایش میزان آهن مصرفی به عنوان کاتالیزور فرایند راندمان حذف برعکس تصور کاهش می‌یابد. نتایج آزمایش‌ها در شرایط بهینه نشان داد که کاهش COD پساب حاصل از شست‌وشوی خاک از سینتیک واکنش درجه دوم پیروی می‌کند.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان نامه کارشناسی ارشد با عنوان "بررسی کارایی فرایند فتوفتتون در تصفیه فاضلاب ناشی از شست‌وشوی خاک‌های آلوده به ترکیبات نفتی (TPH) توسط توئین ۸۰" و کد ۳/۸۳۰-۳/۹۱۵ در سال ۱۳۹۰ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی زنجان اجرا گردیده است.

- 2008;320(1):202-9.
11. Zhang G, Yang F, Liu L. Comparative study of Fe²⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂ electro-oxidation systems in the degradation of amaranth using anthraquinone/polypyrrole composite film modified graphite cathode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2009;632:154-61.
 12. Han DH, Cha SY, Yang HY. Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/H₂O₂ process and kinetic study. *Water Research*. 2004;38(11):2782-90.
 13. Villa RD, Trovo AG, Pupo Nogueira RF. Soil remediation using a coupled process: Soil washing with surfactant followed by photo-Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;174:770-5.
 14. Esplugas S, Gimenez J, Contreras S, Pascual E, Rodriguez M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*. 2002;36(4):1034-42.
 15. Stepnowski P, Siedlecka EM, Behrend P, Jastorff B. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. *Water Research*. 2002;36:2167-72.
 16. Tsai TT, Sah J, Kao CM. Application of iron electrode corrosion enhanced electrokinetic-Fenton oxidation to remediate diesel contaminated soils: A laboratory feasibility study. *Journal of Hydrology*. 2010;380:4-13.
 17. Tsai TT, Kao CM. Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;170:466-72.
 18. Villa RD, Trovo AG, Pupo Nogueira RF. Environmental implications of soil remediation using the Fenton process. *Chemosphere*. 2008;71:43-50.
 19. Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th ed. New York: McGraw-Hill; 2003.
 20. Ghaly MY, Härtel G, Mayer R, Hasender R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process: A comparative study. *Waste Management*. 2001;21(1):41-7.
 21. Galvão SAO, Mota ALN, Silva DN, Moraes JEF, Nascimento CAO, Chiavone-Filho O. Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. *Science of The Total Environment*. 2006;367:42-9.
 22. Chu W. Modeling the quantum yields of herbicide 2,4-D decay in UV/H₂O₂ process. *Chemosphere*. 2001;44(5):935-41.
 23. Kang N, Hua I. Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems. *Chemosphere*. 2005;61(7):909-22.
 24. Watts RJ, Haller DR, Jones AP, Teel AL. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. *Journal of Hazardous Materials*. 2000;76(1):73-89.
 25. Kavitha V, Palanivelu K. Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2005;170(1):83-95.
 26. Farrokhi M, Mesdaghinia A, Yazdanbakhsh AR, Nasserri S. Characteristic of Fenton's oxidation of 2,4,6 Trichlorophenol. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2004;1(1):12-8.

Application of Photo-Fenton Process for COD Removal from Wastewater Produced from Surfactant-Washed Oil-Contaminated (TPH) Soils

Mohammad Reza Mehrasbi¹, *Sorur Safa¹, Amir Hossein Mahvi², Ali Assadi¹, Hamed Mohammadi¹

¹Department of Environmental Health, Faculty of Health, Zanjan University of Medical Sciences, Zanjan, Iran

²Department of Environmental Health, Faculty of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Received; 24 April 2012 Accepted; 22 July 2012

ABSTRACT

Background and Objective: The base structure of total petroleum hydrocarbons (TPH) is made of hydrogen and carbon. Widespread use, improper disposal and accidental spills of this compounds lead to long term remaining of contaminations such as organic solvents and poly aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soil and groundwater resources, resulting in critical environmental issues. In this study, an oil-contaminated soil was washed using Tween 80 surfactant and the application of photo-Fenton process (UV/Fe²⁺/H₂O₂) for treatment of the produced wastewater was evaluated.

Materials and Methods: Tween 80 is a yellow liquid with high viscosity and soluble in water. In order to determine of the photo-Fenton process efficiency, we studied effective variables including Fe concentration, pH, H₂O₂ concentration, and irradiation time. The UV irradiation source was a medium-pressure mercury vapor lamp (400 w) vertically immersed in the solution within 2 L volume glass cylindrical reactor.

Results: The results showed that efficiency of COD removal depends on the initial Fe concentration, pH, H₂O₂ concentration and irradiation time.

Under optimum conditions, (Fe: 0.1 mM, H₂O₂: 0.43 mM, pH: 3 and UV light irradiation time: 2 hours) the removal efficiency of COD was 67.3%. pH plays a crucial role in the photo-Fenton process such that the removal efficiency increased with decreasing of pH.

Conclusion: According to the results of this study, under acidic condition, this process is an efficient method for COD removal from the wastewater studied.

Keywords: Total Petroleum Hydrocarbon (TPH), Tween 80, Advanced oxidation, UV/Fe²⁺/H₂O₂ process

*Corresponding Author: Sorur.Safa@gmail.com

Tel: +98 241 7273128, Fax: +98 241 7273153