

مقایسه کارایی فرایندهای سونولیز، فتولیز و فتوسونولیز در تجزیه مواد آلی

افشین ملکی^۱

امیرحسین محوی^۲

رضا رضایی^۳

(دریافت ۸۶/۸/۲۰ پذیرش ۸۷/۹/۱۲)

چکیده

فنل یکی از ترکیبات معمول در فاضلاب صنایع مختلف همچون نفت، پتروشیمی، صنایع دارویی، صنایع تولید آفت‌کشها، صنایع رنگ و نقاشی و صنایع تولید مواد شیمیایی آلی است. به دلیل سمیت زیاد این ماده، آلوده شدن منابع آب به آن، یک مشکل جدی و تهدیدی برای سلامتی انسان محسوب می‌شود. در این تحقیق، تجزیه سونوشیمیایی، فتوشیمیایی و فتوسونوشیمیایی فنل در محیط‌های آبی بررسی شد. آزمایش‌های سونوشیمیایی با استفاده از یک دستگاه مولد امواج فراصوت (۵۰۰ وات) در دو فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلو هرتز و آزمایش‌های فتوشیمیایی توسط یک لامپ ۴۰۰ وات از نوع بخار جیوه با فشار متوسط انجام شد. غلظت فنل در تمام آزمایش‌ها بین ۱ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر بود. در این تحقیق اثر فاکتورهایی مانند pH محیط آبی، غلظت اولیه فنل و مدت زمان فرایند بررسی شد. نتایج نشان داد که اثر امواج فراصوت در اکسیداسیون فنل به‌طور عمده از طریق واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی در طی کاویتاسیون آب انجام می‌شود. به‌طور معمول سرعت تجزیه فنل توسط امواج فراصوت کند است. با این حال نتایج نشان داد که سرعت تجزیه فنل در فرکانس ۱۳۰ کیلو هرتز بیشتر از فرکانس ۳۵ کیلو هرتز است. این وضعیت بیانگر این است که سرعت واکنش‌های مربوط به رادیکال هیدروکسیل (تولید پراکسید هیدروژن و تجزیه فنل) در فرکانس‌های بالاتر، بیشتر است. نتایج مطالعه نشان داد که سرعت واکنش فتوشیمیایی بیشتر از واکنش‌های سونوشیمیایی است. همچنین مشخص گردید که ترکیب امواج فراصوت با اشعه فرابنفش بسیار مؤثرتر از کاربرد تنهای هر کدام از آنها است. بنابراین با ادغام این دو روش (فرایند فتوسونیک)، به دلیل سه مکانیسم عمده شامل تجزیه فتوشیمیایی، اکسیداسیون سونوشیمیایی و اکسیداسیون توسط ازن به‌وجود آمده از اثر اشعه فرابنفش بر روی اکسیژن محلول در راکتور فتوسونیک، افزایش قابل توجهی در تجزیه فنل به‌وجود می‌آید. نتایج این بررسی همچنین نشان داد که سرعت تجزیه فنل با کاهش pH محیط و غلظت اولیه فنل، در تمام فرایندهای مورد مطالعه، افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، سونوشیمی، فتوشیمی، فنل، فاضلاب‌های صنعتی.

Comparison of Sonolysis, Photolysis, and Photosonolysis for the Degradation of Organic Matter

Afshin Maleki¹

Amir Hossein Mahvi²

Reza Rezaee³

(Received Nov. 11, 2007 Accepted Dec. 3, 2008)

Abstract

Phenol is one of the most common compounds found in the effluents of many industries such as petroleum refining and petrochemicals, pharmaceuticals, pesticides, paint and dye industries, organic chemicals manufacturing, etc. Due to the high toxicity of phenol, the contamination of bodies of water with this chemical is a serious problem for the environment and human health. In this study, the sonochemical, photochemical, and photosonochemical degradation of phenol in an aqueous solution were investigated. The sonochemical and photochemical experiments were carried out using a bath sonicator (500 W) working at 35 and 130 kHz frequencies and a 400W medium pressure UV lamp. Experiments were performed at initial concentrations varying from 1 to 100 mg L⁻¹. The effects of such parameters as pH, initial phenol concentration, and oxidation period have been determined. Results showed that the effects of ultrasound wave for phenol oxidation were mainly due to hydroxyl radical production during cavitation-induced water decomposition. However, low rates

1. Assist. Prof., Faculty of Health, Kurdistan University of Medical Sciences
2. Assist. Prof., Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, (Corresponding Author) (+98 21) 88954914 ahmahvi@yahoo.com
3. Faculty Member, Dept. of Environmental Health, Kurdistan University of Medical Sciences

- ۱- استادیار گروه بهداشت محیط دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان
- ۲- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران (نویسنده مسئول) ۸۸۹۵۴۹۱۴ (۰۲۱) ahmahvi@yahoo.com
- ۳- عضو هیئت علمی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان

underwent degradation at a faster rate at 130 kHz than 35 kHz. Besides, it was shown that reaction rates involving hydroxyl radicals (hydrogen peroxide formation and phenol oxidation) had a maximum value at higher frequencies. The best yield was observed at 130 kHz for phenol degradation perhaps due to the greater availability of hydroxyl radical on the outer surface of cavitation bubbles. It was found that the rate of photochemical degradation of phenol was higher than sonochemical destruction. Also, the results showed that the combination of ultrasound wave and ultraviolet irradiation was considerably more effective than either ultrasound or ultraviolet light alone. Thus, based on the results of this study, the synergistic action of ultrasound and ultraviolet light is confirmed. This may be the result of three different oxidative processes: direct photochemical action, high frequency sonochemistry, and reaction with ozone (produced by UV irradiation of air). The results of the study showed that the degradation of phenol was increased by decreasing both pH value and phenol concentration in all the processes used.

Keywords: Advanced Oxidation Process, Sonochemistry, Photochemistry, Phenol, Industrial Wastewater.

۱- مقدمه

است [۱]. مسلماً یکی از دلایل حمایت و استقبال از این فناوری ضرورتی است که به لحاظ الزام رعایت قوانین و مقررات تخلیه پسابهای صنعتی به وجود آمده است. انطباق با قوانین جدید و سخت برای تصفیه‌خانه‌هایی که کماکان با روشهای متداول عمل می‌نمایند، امکان‌پذیر نیست. مکانیسم عمل امواج فراصوت در تجزیه ترکیبات آلی از طریق شکل‌گیری رادیکال هیدروکسیل، تجزیه حرارتی و اثر نیروی برشی هیدرومکانیکی است. البته در کنار تخریب ناشی از اکسیداسیون، مسیرهای تجزیه دیگری بدون اضافه کردن مواد شیمیایی رخ خواهد داد که یکی از برجسته‌ترین مزایای این روش به حساب می‌آید. لذا این فرایند مستقیماً و به تنهایی یا غیر مستقیم و به همراه سایر روشها مانند پرتودهی با اشعه فرابنفش که فناوری فتوسونیک نامیده می‌شود، به منظور تخریب عوامل بیولوژیکی و شیمیایی مثل ترکیبات آلی، فلزات سنگین، سموم آلی، ترکیبات فنلی، پیش‌سازهای تری‌هالومتان‌ها، تی‌ان‌تی و ... بسیار کارآمد بوده و منجر به دستیابی نتایج بهتری در مقایسه با کاربرد مجزای هر کدام از روشها می‌شود. سایر مزایای فرایند فتوسونیک^۳ شامل، عدم تولید محصولات جانبی و مواد زائد جامد یا پسماند ثانویه، عدم نیاز به افزودن مواد شیمیایی و راه‌اندازی آسان است. از جمله معایب این فرایند می‌توان به هزینه‌های نسبتاً بالای بهره‌برداری سالیانه و نیاز به نیروی ماهر و متخصص اشاره کرد [۱ و ۴]. مطالعه اثر امواج فراصوت و اشعه فرابنفش به تنهایی و مشترکاً در حذف فنل توسط بیین و همکاران^۴ نشان داد که اثر ترکیبی این دو فرایند بسیار کارآمدتر از اثرات هرکدام از آنها به تنهایی است. نتایج نشان داد که هم امواج فراصوت و هم اشعه فرابنفش قابلیت حذف فنل را دارند و سرعت تخریب بالاتری از ترکیب دو فرایند حاصل می‌شود، به طوری که در فرایند ترکیبی راندمان ۹۹ درصد در حذف فنل بعد

امروزه وجود ترکیبات و مواد مقاوم و سمی در منابع آب و همچنین تولید فاضلابهای حاوی ترکیبات سمی و پیچیده، مشکلات زیست‌محیطی عدیده‌ای را به وجود آورده‌اند [۱]. در بین ترکیبات شیمیایی موجود در پسابهای صنعتی، فنل و مشتقات آن یکی از ترکیبات فراگیر است که علاوه بر روشهای مصنوعی از طریق طبیعی نیز وارد منابع آب شده و به دلیل ساختمان فیزیکی در بیشتر ترکیبات شیمیایی یافت می‌شود و حتی در فاضلابهای شهری نیز وجود دارد. همچنین به دلیل پایداری در محیط، قابلیت انحلال در آب و مشکلات بهداشتی، به‌طور ویژه مورد توجه است [۲]. فنل در صنایع فولاد، صنایع تولید منسوجات مصنوعی، ساخت رزین و پلاستیک به عنوان کاتالیست، صنایع رنگ، خودروسازی، ساخت آفت‌کشها، صنایع دارویی و آرایشی، پتروشیمی و... کاربرد دارد. لذا به‌عنوان یک آلاینده مهم در پساب صنایع فوق یافت می‌شود. به‌عنوان مثال به ازای هر ۱۰۰ پوند رزین تولیدی، ۷ پوند فاضلاب حاوی فنل با غلظت بالاتر از ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تولید می‌شود [۳].

وجود ترکیبات مقاوم و سمی در منابع آب و فاضلاب، کاربرد فرایندهای متداول تصفیه آب و فاضلاب را ناکافی و بعضاً ناتوان ساخته است. لذا با توجه به لزوم تأمین بهداشت عمومی و حفظ محیط زیست، توجه به تکنولوژی‌های کارآمد در این زمینه الزامی است. از جمله این فناوری‌ها، می‌توان به فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ اشاره کرد. استفاده از امواج فراصوت^۲ برای تجزیه آلاینده‌ها در آب یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است که به‌عنوان یک فناوری کارآمد و پر قدرت در زمینه‌های مختلف علوم مهندسی محیط به کار می‌رود و به دلیل توانایی در حفظ محیط زیست از آلاینده‌ها به‌عنوان یک تکنولوژی کلیدی برای آینده در آخرین سالهای قرن بیستم در جهان مورد توجه خاص قرار گرفته

³ Photosonic

⁴ Bien et al.

¹ Advanced Oxidation Processes (AOPs)

² Ultrasound Waves

از ۸۰ دقیقه حاصل شد در حالی که در کاربرد امواج فرا صوت به تنهایی فقط ۵۴ درصد حذف به دست آمد [۵].

نفرچونکر^۱ در سال ۲۰۰۰ اکسیداسیون مواد آلی توسط فرایندهای سونوشیمیایی و فتوشیمیایی را مورد بررسی قرار داد. در این بررسی از امواج فرا صوت و اشعه فرابنفش (راکتور فتوسونیک) برای تخریب فنل و کاهش COD در فاضلابهای شهری استفاده نمودند. نتایج نشان داد که تخریب فنل در راکتور فتوسونیک سریع تر از سایر تکنیکها مثل لامپهای فرابنفش با فشار بالا، کاربرد فرا صوت در فرکانسهای ۲۰ و ۲۰۰ کیلوهرتز، کاربرد ازن و یا کاربرد فرا صوت به همراه ازن است [۶]. هر چند نتایج تجربیات قبلی نشان داده است که فنل قابلیت تجزیه بیولوژیکی را دارد ولی غلظتهای زیاد، کارایی سیستم بیولوژیکی را مختل خواهد کرد؛ لذا توجه و کاربرد سایر روشها به ویژه روشهای اکسیداسیون پیشرفته ضروری است. از جمله این روشها کاربرد فناوری فتوسونیک است که می تواند به عنوان یک گزینه قابل توجه و برجسته مطرح گردد. لذا با توجه به برخورداری از منابع عظیم نفت و توسعه صنایع پالایشگاهی و پتروشیمی و سایر صنایع فوق الذکر و با عنایت به کارایی مجهول سیستمهای تصفیه موجود از یک سو و مشکلات زیست محیطی حاصل از سوی دیگر، بررسی روشهای جدید آلودگی زدایی از پسابهای این صنایع یک ضرورت اجتناب ناپذیر است. هدف از این تحقیق بررسی کارایی تجزیه سونوشیمیایی، فتوشیمیایی و فتوسونوشیمیایی فنل و مقایسه آنها با یکدیگر در محیطهای آبی بود.

۲- مواد و روشها

این تحقیق یک مطالعه تجربی کاربردی بوده و به منظور راه اندازی یک سیستم علمی، اجرایی به منظور حذف فنل با استفاده از امواج فرا صوت و پرتو فرابنفش به صورت مجزا، توأم و متوالی طراحی و در مقیاس آزمایشگاهی و به شکل منقطع انجام گردید. به منظور تولید امواج فرا صوت از یک حمام التراسونیک ساخت شرکت الما^۲ که قابلیت تولید امواج فرا صوت در دو فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز با توان ورودی ۵۰۰ وات را داشت، استفاده گردید. همچنین به منظور تولید اشعه فرابنفش از یک لامپ بخار جیوه با فشار متوسط ۴۰۰ وات ساخت شرکت آردا^۳ استفاده شد. با توجه به هدف اصلی مطالعه به منظور تعیین شرایط بهینه هر یک از فرایندهای مورد نظر، اثر pH محیط مایع، اثر غلظت اولیه فنل، اثر مدت زمان فرایند و اثر فرکانس در حذف فنل مورد بررسی قرار

گرفت و آزمایشها در چند مرحله به شرح زیر انجام گردید. ابتدا محلول استوک^۴ فنل تهیه و سپس نمونهها با غلظتهای مورد نظر (غلظت فنل در نمونهها بر اساس بررسی متون در حد پسابهای صنعتی در نظر گرفته شد) بین ۱ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر تهیه گردید.

الف) مرحله تابش امواج فرا صوت (فرایند اولتراسونیک): برای این منظور نمونههایی به حجم دو لیتر تهیه شد و در داخل محفظه دستگاه مولد امواج فرا صوت مورد آزمایش قرار گرفت. کل فرایند آزمایشگاهی برای این مرحله، در شش محدوده غلظت فنل (۱، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر)، هشت محدوده زمان ماند (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۳۰۰ دقیقه)، پنج محدوده pH و دو محدوده فرکانس (۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز) به منظور تعیین زمان، pH و فرکانس بهینه انجام شد.

ب) مرحله تابش اشعه فرابنفش (فرایند فتولیز^۵): برای این منظور نمونههایی به حجم دو لیتر تهیه شد و در داخل بشر ریخته و در معرض تابش اشعه فرابنفش قرار گرفت. کل فرایند آزمایشگاهی برای این مرحله، در شش محدوده غلظت فنل (۱، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) هشت محدوده زمان ماند (۵، ۱۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) و پنج محدوده pH به منظور تعیین زمان و pH بهینه انجام گردید.

ج) مرحله تابش امواج فرا صوت و تابش اشعه فرابنفش به صورت متوالی و هم زمان (فوتوسونیک): در این مرحله اثر ترکیبی هر دو فرایند در حذف فنل مورد بررسی قرار گرفت. به این صورت که ابتدا فرایندهای متوالی (اولتراسونیک و به دنبال آن فتولیز بر روی یک نمونه و همچنین فتولیز و به دنبال آن اولتراسونیک) و سپس فرایند تابش هم زمان امواج فرا صوت و اشعه فرابنفش (فتوسونیک) در حذف فنل مورد ارزیابی قرار گرفت. کل مراحل آزمایشگاهی برای هر یک از فرایندهای ترکیبی در پنج محدوده غلظت فنل (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر)، شش محدوده زمان ماند (۵، ۱۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰ دقیقه)، دو محدوده فرکانس (۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز) در pH برابر ۳ (بر اساس نتایج تعیین pH بهینه در فرایندهای التراسونیک و فتولیز) به منظور تعیین زمان، غلظت و فرکانس بهینه انجام شد.

برای اندازه گیری غلظت فنل از روش رنگ سنجی با آمینوآنتی پیرین مطابق کتاب روشهای استاندارد انجام آزمایشهای آب و فاضلاب، چاپ سال ۱۹۹۸، استفاده گردید که با دستگاه اسپکتروفتومتر^۶ UV/VIS ساخت شرکت پرکین المر^۱

⁴ Stock

⁵ Photolysis

⁶ Spectrometer

¹ Naffrechoux

² Elma

³ Arda

مدل لمبادا^۲ انجام شد [۷]. پس از پایان کار کلیه داده‌های به دست آمده از فرایندهای اولتراسونیک، فتولیز و فوتوسونیک با استفاده از نرم افزار اکسل^۳، SPSS (آزمون شف)^۴ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

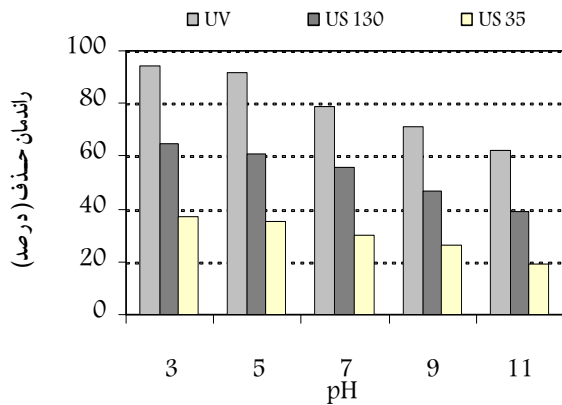
۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر امواج فراصوت (فرایند اولتراسونیک)

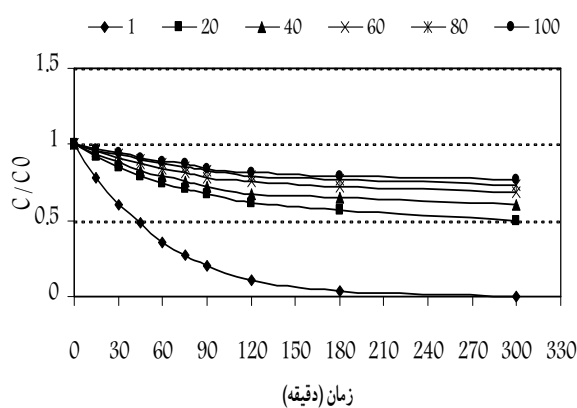
نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان می‌دهد که راندمان تخریب فنل در pH برابر ۳ برای فرکانس‌های ۱۳۰ و ۳۵ کیلوهرتز برابر ۶۵ و ۳۷ درصد است ولی در pH برابر ۱۱، راندمان حذف برای فرکانس‌های ۱۳۰ و ۳۵ کیلوهرتز به ترتیب ۳۹ و ۱۹ درصد است (شکل ۱). لذا در این مرحله تأیید می‌گردد که pH محیط در کارایی فرایند اولتراسونیک در حذف فنل، مؤثر است. شکل ۲ مقایسه اثر غلظت اولیه فنل در میزان حذف آن توسط فرایند اولتراسونیک با فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد، همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، بین ۹۷ تا ۲۳ درصد تخریب فنل در غلظتهای ۱ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر فنل در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه حاصل گردیده است. نتایج این بررسی نشان داد که سرعت تجزیه فنل با کاهش غلظت اولیه فنل، افزایش می‌یابد و به‌طور معمول سرعت تجزیه فنل توسط امواج فراصوت کند است. همچنین سرعت تجزیه فنل در فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز بیشتر از فرکانس ۳۵ کیلوهرتز است. نتایج نشان داد که اثر امواج فراصوت در اکسیداسیون فنل به‌طور عمده از طریق واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی در طی کاتالیزاسیون^۵ آب انجام می‌شود. این وضعیت نشان می‌دهد که سرعت واکنش‌های مربوط به رادیکال هیدروکسیل (تولید پراکسید هیدروژن و تجزیه فنل) در فرکانس‌های بالاتر، بیشتر است. این اختلاف نرخ تجزیه بین این دو فرکانس به دلیل راندمان پایین تولید رادیکال هیدروکسیل و امکان خروج کمتر این رادیکال‌ها از داخل حبابهای کاتالیزاسیون به داخل محلول، در فرکانس ۳۵ کیلوهرتز مربوط می‌شود [۸، ۹ و ۱۰].

۳-۲- اثر اشعه فرابنفش (فتولیز)

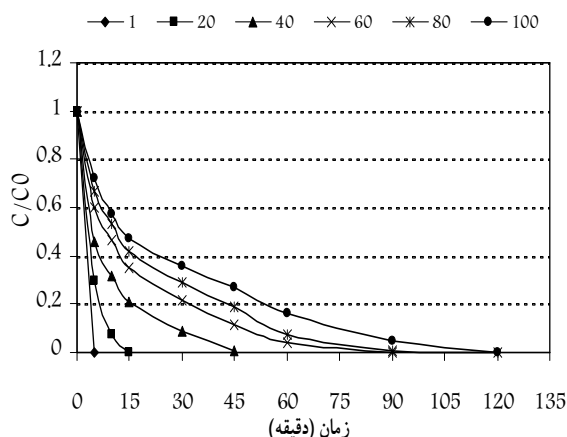
نتایج آزمایش‌ها نشان داد در رابطه با فرایند فتولیز فنل نیز راندمان حذف در محیط اسیدی بیشتر است. همان‌طور که شکل ۱ نشان می‌دهد در pH برابر ۳، راندمان حذف ۹۴ درصد و در pH برابر ۱۱ راندمان حذف به ۶۲ درصد کاهش یافت. در شکل ۳ مقایسه اثر



شکل ۱- اثر pH محیط در میزان تخریب فنل توسط فرایند اولتراسونیک (با غلظت اولیه یک میلی‌گرم در لیتر فنل و زمان ۱۲۰ دقیقه) در فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز و فرایند فتولیز (با غلظت اولیه ۶۰ میلی‌گرم در لیتر فنل و زمان ۶۰ دقیقه)

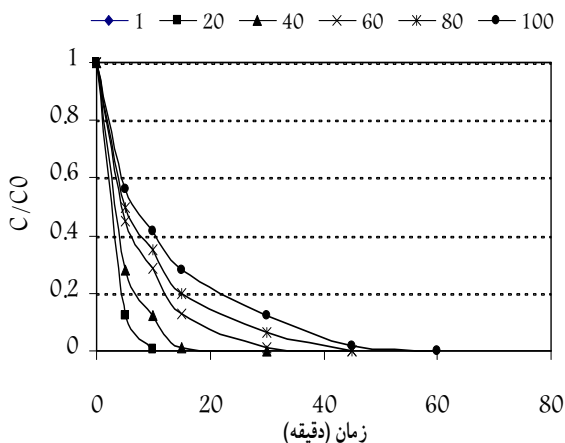


شکل ۲- مقایسه اثر غلظت اولیه فنل در میزان حذف آن توسط فرایند اولتراسونیک با فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز در زمان‌های مختلف

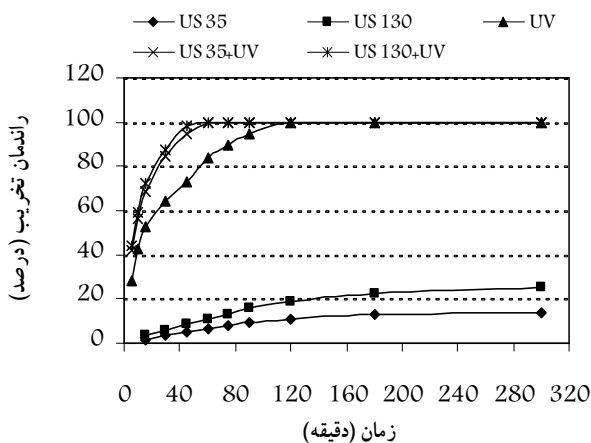


شکل ۳- مقایسه اثر غلظت اولیه فنل در میزان حذف آن توسط فرایند فتولیز در زمان‌های مختلف

1 Perkin Elmer
2 Lambda 25
3 Excel
4 Scheffe
5 Cavitation



شکل ۴- مقایسه اثر غلظت اولیه فنل در میزان حذف آن توسط فرایند فتوسونیک با فرکانس ۱۳۰ کیلو هرتز در زمان‌های مختلف



شکل ۵- مقایسه کارایی فرایندهای اولتراسونیک، فتولیز و فتوسونیک در تخریب فنل در زمان‌های مختلف (غلظت اولیه فنل ۱۰۰ میلی گرم در لیتر)

آن به دلیل اثر هم‌نیروی بخشی^۱ است که توسط سه مکانیسم اکسیداسیون شرح داده می‌شود. این مکانیسم‌ها شامل تخریب نوری، تجزیه فراصوتی و اکسیداسیون توسط ازن است. انتشار نور فرابنفش با طول موج کمتر از ۲۰۰ نانومتر در هوا باعث تولید ازن از اکسیژن می‌شود. بنابراین تابش اشعه فرابنفش در هوای بالای راکتور باعث تولید ازن شده و در اثر انتقال آن به محلول منجر به تجزیه فنل خواهد شد. البته انتقال ازن به مایع مستقیماً به سطح میانی بین مایع و گاز ارتباط دارد [۱۰]. این سطح به دلیل حالت فوران و جوشش مانند ایجاد شده در سطح مایع به خاطر جریان امواج فراصوت، به طور قابل ملاحظه‌ای گسترش می‌یابد و نهایتاً باعث افزایش انتقال ازن و افزایش غلظت آن در محلول می‌شود. البته مقدار کمی ازن در فاز گازی بالای مایع نیز شکل می‌گیرد. در

^۱ Synergism

غلظت اولیه فنل در میزان حذف آن توسط فرایند فتولیز در زمان‌های مختلف نشان داده شده است. ملاحظه می‌گردد که ۹۵ درصد حذف فنل در مدت زمان ۹۰ دقیقه با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. همچنین نتایج این بررسی نشان داد که سرعت تجزیه با کاهش غلظت اولیه فنل، افزایش می‌یابد. به طور معمول سرعت تجزیه فنل توسط اشعه فرابنفش بیشتر از امواج فراصوت است، که علت آن تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل در طی فرایند فتولیز می‌باشد [۹ و ۱۰].

۳-۳- اثر ترکیبی امواج فراصوت و اشعه فرابنفش (فتوسونیک)

فرایند فتوسونیک یک فرایند ترکیبی امواج فراصوت و فرابنفش است. این فرایند به منظور اضافه کردن اثرات سونوشیمیایی بر اثرات فتوشیمیایی در جهت ارتقای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و بالا بردن راندمان تخریب مواد آلی، توسعه پیدا کرده است [۱۱ و ۱۶]. در این مطالعه با توجه به راندمان پایین تا متوسط فرایند اولتراسونیک و فتولیز، کاربرد توأم امواج فراصوت با اشعه فرابنفش انجام شد. در این رابطه اثرات ترکیبی این دو فرایند به سه صورت زیر بررسی شد:

الف) کاربرد هم‌زمان امواج فراصوت و اشعه فرابنفش در یک راکتور؛

ب) کاربرد متوالی امواج فراصوت سپس اشعه فرابنفش در راکتورهای مجزا؛

ج) کاربرد متوالی اشعه فرابنفش سپس امواج فراصوت در راکتورهای مجزا.

نتایج بررسی نشان داد که اولاً فنل در هر سه حالت مذکور در مقایسه با هر کدام از روشها به تنهایی، نرخ تجزیه بالاتری دارد و ثانیاً ملاحظه گردید راندمان حذف فنل در سه حالت مورد آزمایش متفاوت است (شکل ۴ و ۵). در ادامه به تشریح دلایل مربوط به افزایش راندمان و اختلاف بین درصد حذف در حالت‌های ترکیبی پرداخته می‌شود.

در خصوص کاربرد توأم (حالت الف) همان طوری که از شکل ۴ (برای فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز) پیداست، ملاحظه می‌گردد که برای غلظت‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در مدت ۳۰ دقیقه، راندمان حذف برابر ۱۰۰، ۱۰۰، ۹۹، ۹۳/۷ و ۸۸ درصد است. این در حالی است که برای همان شرایط راندمان حذف توسط تابش امواج فراصوت تنها با فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز برابر ۱۴/۵، ۱۲، ۸/۵، ۷ و ۶ درصد و برای تابش اشعه فرابنفش برابر ۹۱، ۷۸/۳، ۷۱ و ۶۴ درصد است. بنابراین ملاحظه می‌شود که راندمان فرایند توأم خیلی بیشتر از راندمان فرایند اولتراسونیک بوده و اختلاف معنی‌داری بین آنها وجود دارد ($P < 0.05$). علت

مجموع اثر دو فرایند فتوشیمیایی در آب و هوا، کایتاسیون سونوشیمیایی و فتولیز مستقیم با اشعه فرابنفش و عمل اکسیدکنندگی ازن و رادیکال‌های هیدروکسیل در تخریب فنل در فرایند توأم، دلیل راندمان بالای حذف است. تولید رادیکال‌های هیدروکسیل از فتولیز و سونولیز ازن و تجزیه حرارتی در داخل حبابهای کایتاسیون نتیجه می‌شود [۶]. مقایسه فرایندهای متوالی نشان می‌دهد که در حالت ب، یعنی فرایند متوالی کاربرد امواج فراصوت و به دنبال آن کاربرد اشعه فرابنفش، در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم برای فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز، نرخ تجزیه فنل برابر ۰/۰۵۰۷ و برای فرکانس ۳۵ کیلوهرتز برابر ۰/۰۴۱۴ بر حسب min^{-1} است و در حالت ج، یعنی فرایند متوالی کاربرد اشعه فرابنفش و به دنبال آن کاربرد امواج فراصوت برای فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز، نرخ تجزیه فنل ۰/۰۴۲ و برای فرکانس ۳۵ کیلوهرتز برابر ۰/۰۳۱۸ min^{-1} است (جدول ۱). لذا ملاحظه می‌شود که حالت ب، کارایی بالاتری نسبت به حالت ج دارد. این اختلاف در ثابتهای تجزیه و راندمان حذف فنل در فرایندهای متوالی از چند جنبه قابل بحث و بررسی است. یکی از عوامل این اختلاف را می‌توان اثر غلظت پراکسید هیدروژن تولیدی در محیط آزمایش دانست. چرا که اولاً تجزیه پراکسید هیدروژن از اهمیت کمتری نسبت به رادیکال هیدروکسیل برخوردار است و ثانیاً پراکسید هیدروژن دو اثر متفاوت در سرعت واکنش دارد. به این ترتیب که با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا یک حدی راندمان

اکسیداسیون زیاد می‌شود، ولی در صورت افزایش بیش از حد غلظت پراکسید هیدروژن، فرایند افت کرده و سرعت تخریب کم می‌شود؛ زیرا پراکسید هیدروژن در غلظتهای خیلی بالا به‌عنوان جمع‌کننده رادیکال عمل کرده و مقدار رادیکال‌های بسیار فعال را در محیط کاهش می‌دهد [۱۲]. بنابراین در فرایندهای متوالی تقدم و تأخر دو فرایند سونولیز و فتولیز در میزان پراکسید هیدروژن تولیدی مؤثر است. لذا در شرایطی که تابش اشعه فراصوت در ابتدای فرایند متوالی صورت گیرد و به دنبال آن موج تابی با امواج فراصوت انجام شود، در مرحله اول مقادیر قابل توجهی رادیکال هیدروکسیل توسط اشعه فرابنفش پر قدرت، تولید می‌شود که در طی مرحله دوم (تابش اشعه فرابنفش) امکان ترکیب آنها و تولید پراکسید هیدروژن فراهم می‌گردد. همچنین مرحله دوم نیز منجر به تولید مقادیری از پراکسید هیدروژن خواهد شد که در مجموع، مقادیر قابل توجهی پراکسید هیدروژن در مرحله دوم در محیط آزمایش ایجاد خواهد شد و چون عامل خارجی یعنی اشعه فرابنفش در این مرحله وجود ندارد، مازاد غلظت پراکسید هیدروژن منجر به کاهش غلظت رادیکال و افت راندمان فرایند می‌شود. حال در فرایند متوالی که با تابش امواج فراصوت شروع می‌شود مقادیر پراکسید هیدروژن تولیدی در این مرحله تحت تابش اشعه فرابنفش در مرحله دوم مجدداً به رادیکال‌های پر قدرت هیدروکسیل شکسته شده و راندمان تخریب را بالاتر می‌برد (شکل ۵) [۱۰ و ۱۲].

جدول ۱- مقدار ثابت سرعت واکنش و ضریب همبستگی^۱ واکنش‌های اولتراسونیک، فتولیز، فتوسونیک و واکنش‌های متوالی اولتراسونیک و فتولیز

۱۰۰ mg/L		۸۰ mg/L		۶۰ mg/L		۴۰ mg/L		۲۰ mg/L		۱ mg/L		
ضریب همبستگی	تجزیه	ضریب همبستگی	تجزیه	ضریب همبستگی	تجزیه	ضریب همبستگی	تجزیه	ضریب همبستگی	تجزیه	ضریب همبستگی	تجزیه	
R^2	K (min^{-1})	R^2	K (min^{-1})	R^2	K (min^{-1})	R^2	K (min^{-1})	R^2	K (min^{-1})	R^2	K (min^{-1})	
۰/۹۷۳	۰/۰۰۱۱	۰/۹۶۷	۰/۰۰۱۳	۰/۹۶۸	۰/۰۰۱۶	۰/۹۷۶	۰/۰۰۲	۰/۹۸۹	۰/۰۰۲۸	۰/۹۹۵	۰/۰۰۷۶	US ₃₅
۰/۹۸۹	۰/۰۰۱۹	۰/۹۸۳	۰/۰۰۲۱	۰/۹۶۵	۰/۰۰۲۶	۰/۹۸۱	۰/۰۰۳۶	۰/۹۸	۰/۰۰۴۴	۰/۹۹۷	۰/۰۱۷۹	US ₁₃₀
۰/۹۶۸	۰/۰۳۳۶	۰/۹۶۷	۰/۰۴۷	۰/۹۶۷	۰/۰۵۲۷	۰/۹۶۶	۰/۰۹۷۱	۰/۹۹۱	۰/۲۵۵۴	-	-	UV
۰/۹۶۲	۰/۰۳۸۸	۰/۹۶۷	۰/۰۴۷۷	۰/۹۵۷	۰/۰۵۹۱	۰/۹۷۳	۰/۰۹۸۶	۰/۹۹۸	۰/۲۶۳۴	-	-	UV-US ₃₅
۰/۹۶۹	۰/۰۴۲	۰/۹۶۶	۰/۰۵۲۴	۰/۹۶۶	۰/۰۶۲۳	۰/۹۶۷	۰/۱۱۱۸	۰/۹۷۷	۰/۳۳۳	-	-	UV-US ₁₃₀
۰/۹۶۶	۰/۰۴۱۴	۰/۹۵۹	۰/۰۵۲۲	۰/۹۶۵	۰/۰۶۳۱	۰/۹۶۸	۰/۱۱۴	۰/۹۹۶	۰/۲۹۳۵	-	-	US ₃₅ -UV
۰/۹۵۵	۰/۰۵۰۷	۰/۹۷	۰/۰۵۸	۰/۹۷۵	۰/۰۷۴۷	۰/۹۹۷	۰/۱۵۳	۰/۹۸۱	۰/۳۶۵	-	-	US ₁₃₀ -UV
۰/۹۷۴	۰/۰۶۶۴	۰/۹۷	۰/۰۸۳۲	۰/۹۹۶	۰/۱۲۳۱	۰/۹۸۶	۰/۱۹۶۷	۰/۹۹۳	۰/۴۴۸۵	-	-	UV+US ₃₅
۰/۹۸	۰/۰۸۲۶	۰/۹۷۸	۰/۰۹۷	۰/۹۹۱	۰/۱۴۸	۰/۹۸۴	۰/۲۲	۰/۹۸۱	۰/۵۰۷	-	-	UV+US ₁₃₀

¹ Correlation Coefficient

² Rate Constant

۴- نتیجه گیری

کاربرد تنها و حتی متوالی هر کدام از آنها است. بنابراین با ادغام این دو روش (فرایند فتوسونیک)، افزایش قابل توجه تجزیه فنل به دلیل سه مکانیسم عمده شامل تجزیه فتوشیمیایی، اکسیداسیون سونوشیمیایی و اکسیداسیون توسط ازن به وجود آمده از اثر اشعه فرابنفش بر روی اکسیژن محلول در راکتور فتوسونیک قابل حصول خواهد بود. نتایج این بررسی همچنین نشان داد که سرعت تجزیه فنل با کاهش pH محیط و غلظت اولیه فنل، در تمام فرایندهای مورد مطالعه، افزایش می یابد.

نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که سرعت تجزیه فنل در فرایند اولتراسونیک در فرکانس ۱۳۰ کیلو هرتز بیشتر از فرکانس ۳۵ کیلو هرتز است. بنابراین راندمان بالاتر حذف در فرکانس ۱۳۰ کیلو هرتز به دلیل خروج بیشتر رادیکال هیدروکسیل از داخل حباب و مواجهه بیشتر آن با فنل، قابل تأمین خواهد بود. همچنین نتایج مطالعه نشان داد که سرعت واکنش فتوشیمیایی بیشتر از واکنش های سونوشیمیایی است. به علاوه مشخص گردید که ترکیب امواج فراصوت با اشعه فرابنفش به صورت توأم بسیار مؤثرتر از

۵- مراجع

- 1- Lifka, J., Ondruschka, B., and Hofmann, J. (2003). "The use of ultrasound for the degradation of pollutants in water: Aquasonolysis- A Review." *Engineering in Life Sciences*, 3(6), 253-262.
- 2- Sawyer, C.N., McCarty, P.L., and Parkin, G.E. (2000). *Chemistry for environmental engineering*, 4th Ed., Tata McGraw-Hill, New Delhi.
- 3- Nemerow, N.L. (1991). *Industrial and hazardous waste treatment*, 2nd Ed., Van Nostrand Reinhol, New York.
- 4- Hoffman, M.R. (1996). "Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water." *Ultrasonics Sonochemistry*, 3 (3), 163-172.
- 5- Bien, B. J., Kempa, E.S., and Bien J.D. (1997). "Influence of ultrasonic field on structure and parameters of sewage sludge for dewatering process." *Wat. Sci. Tech.*, 36 (4), 287-291.
- 6- Naffrechoux, E., Chanoux, S., Petrier, J., and Suptil, J. (2000). "Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter." *Ultrasonics Sonochemistry*, 7 (4), 255-259.
- 7- APHA, AWWA, WEF. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 9th Ed., Washington.
- 8- Lesko, T.M. (2004). "Chemical effects of acoustic cavitation." Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, California.
- 9- Lorimer, J. P. (2002). *Applied solochemistry*, VELEY VCH VERLAG GMBH Co., weihem.
- 10- Wu, C., Liu, X., Wei, D., Fan, J., and Wang L. (2001). "Photosonochemical degradation of phenol in water." *Water Research*, 35(16), 3927-3933.
- 11- Mahamuni, N.N., and Pandit, A.B. (2006). "Effect of additives on ultrasonic degradation of phenol." *Ultrasonics Sonochemistry*, 13(2), 165-174.
- 12- Alnaizy, R., and Akgerman, A. (2000). "Advanced oxidation of phenolic compounds." *Advances in Environmental Research*, 4 (3), 233-244.