

تعیین شرایط بهینه اکسیداسیون فنتون در حذف الکیل بنزن سولفونات خطی با روش تاگوچی و نیازسنجی به آن برای تصفیه تکمیلی پساب فرایند بیولاک

حسن خرسندی^{۱*}، امیر محمدی^۲، فاطمه کریمی نژاد^۳، محسن حقیقی^۴، رحیمه علیزاده^۵

تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۷/۱۹

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۴/۲۳

چکیده

زمینه و هدف: ورود سورفاکتانت‌ها از طریق پساب تصفیه خانه‌های فاضلاب به منابع آبی موجب تغییر طعم و بوی آب، مرگ و میر آبزیان، محدودیت انتقال اکسیژن به آب و اختلال در فرآیندهای تصفیه می‌گردد. لذا هدف از این مطالعه، تعیین شرایط بهینه فرایند اکسیداسیون فنتون با روش تاگوچی در حذف الکیل بنزن سولفونات خطی از محیط‌های آبی و نیازسنجی به آن برای تصفیه تکمیلی پساب فرایند بیولاک در حذف الکیل سولفونات خطی (LAS) از فاضلاب شهری است.

روش بررسی: حذف LAS با اکسیداسیون فنتون، به صورت تجربی در مقیاس آزمایشگاهی در یک راکتور ناپیوسته 500 mL مورد بررسی قرار گرفت. به منظور صرفه جویی در هزینه‌های مربوطه، برای تعیین شرایط بهینه اکسیداسیون فنتون، ۲۵ حالت با روش *Taghuchi* بوسیله نرم‌افزار *Minitab 16* استخراج شدند. نمونه برداری و آزمایش‌های لازم بر اساس کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب انجام شدند. برای کفایت سنجی فرایند بیولاک در حذف LAS، راندمان بیولاک در تصفیه خانه فاضلاب شهر ارومیه در سال ۱۳۹۱ مورد ارزیابی قرار گرفت. یافته‌ها: نرم‌افزار *Minitab 16* براساس میزان حذف LAS و مواد شیمیایی موردنیاز، شرایط بهینه اکسیداسیون فنتون را در 900 mg/L پراکسید هیدروژن، 170 mg/L یون فرو، pH برابر ۴ و زمان 20 min معرفی نمود. نتایج نشان دادند که اکسیداسیون فنتون در شرایط بهینه به عنوان واکنش درجه دوم با ضریب سرعت $0/152\text{ L/mg.min}$ می‌تواند 25 mg/L از LAS ورودی را $86/5\%$ درصد حذف کند. فرایند بیولاک با عنایت به تامین استاندارد LAS در پساب تصفیه فاضلاب شهری، به تصفیه تکمیلی شیمیایی نیاز ندارد. بطوریکه این فرایند، مقدار LAS فاضلاب شهری را بطور میانگین از $5/28\text{ mg/L}$ به $0/734\text{ mg/L}$ کاهش داد.

نتیجه‌گیری: علیرغم اینکه اکسیداسیون فنتون به عنوان یک فرایند شیمیایی، راندمان زیادی در حذف LAS دارد؛ پایین بودن راندمان «COD» متناظر با LAS، نشانگر تجزیه ناقص الکیل بنزن سولفونات خطی توسط اکسیداسیون فنتون است.

واژگان کلیدی: الکیل بنزن سولفونات خطی، اکسیداسیون فنتون، بیولاک، فاضلاب

۱- (نویسنده مسئول): دانشیار مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت و گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ارومیه
hassankhorsandi@yahoo.com

۲- دانشجوی دکترای مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی یزد

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مازندران

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کاشان

۵- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، شرکت آب و فاضلاب استان آذربایجان غربی

مقدمه

سورفاکتانت ها یا عوامل کاهش دهنده کشش سطحی، به دلیل دارا بودن «بخش های غیرقطبی و قطبی» قادر به حل مواد غیرمحلول بوده و به عنوان یکی از ترکیبات اصلی در ساختار دترجتها استفاده میشوند (۱ و ۲). سورفاکتانت آنیونی الکیل بنزن سولفونات خطی (Linear Alkyl Benzene Sulfonate) به سبب برخورداری از قابلیت تجزیه بیولوژیکی، تقریباً ۵ تا ۳۰ درصد وزن انواع مواد پاک کننده را تشکیل می دهد. بطوریکه در سال ۲۰۰۶ بیش از $12/5 \times 10^6$ ton LAS در تولید مواد پاک کننده مورد مصرف قرار گرفته است (۱، ۳). سورفاکتانت ها در غلظت های بیش از 1 mg/L منجر به ایجاد کف پایدار در سطح آب می شوند و ورود آنها به منابع آبی موجب تغییر طعم و بوی آب، مرگ و میر آبزیان، محدودیت انتقال اکسیژن به آب و اختلال در فرایندهای تصفیه می گردد (۴، ۵ و ۶).

علاوه بر فاضلاب خانگی، فاضلاب صنایع تولیدکننده مواد شوینده و پاک کننده، مواد آرایشی و بهداشتی، نساجی و عملیات شستشو در صنایع مختلف از عوامل عمده ورود سورفاکتانت ها به منابع آبی هستند (۳-۱). محدوده غلظت LAS در «فاضلاب خانگی تصفیه نشده» 3 mg/L تا ۲۱ است (۶).

سازمان حفاظت محیط زیست ایران، حداکثر مجاز مواد پاک کننده موجود در پساب را برای تخلیه به آب های سطحی $1/5 \text{ mg/L}$ و برای تخلیه به چاه های جاذب و مصارف کشاورزی $0/5 \text{ mg/L}$ تعیین کرده است (۷).

تاکنون برای حذف دترجنت ها از فاضلاب، روش های مختلفی نظیر فرایندهای انعقاد و لخته سازی، شناورسازی، بیولوژیکی، جذب سطحی، اسمز معکوس و اکسیداسیون پیشرفته مورد بررسی قرار گرفته اند (۶-۱).

الکیل بنزن سولفونات شاخه ای (Branched Alkyl Benzene Sulfonate) و خطی با کاهش انتقال اکسیژن میتوانند راندمان روش های تصفیه بیولوژیکی از جمله لجن فعال را گاهی ۳۰ تا ۴۰ درصد پایین بیاورند (۸). بنابراین، روش های پیش تصفیه فاضلاب های حاوی سورفاکتانت ضروری به نظر می رسد. امروزه فرایندهای تلفیقی شیمیایی-بیولوژیکی بعنوان

یک روش مؤثر در تصفیه فاضلاب های حاوی ترکیبات دیر تجزیه مطرح هستند (۲).

در دهه های گذشته، از نرنی و سایر روش های اکسیداسیون و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان پیش تصفیه بر روی سورفاکتانت های مقاوم بررسی شده اند (۱۳-۹). نتایج این تحقیقات نشان میدهند که سورفاکتانت های مقاوم به روش تصفیه بیولوژیکی، با از ناسیون و روش های فتوشیمیایی به خوبی حذف می شوند. به طوریکه Dehghani و همکاران (۲۰۱۱) راندمان فرایند $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ را برای حذف 50 mg/L از LAS ورودی در شرایط بهینه، ۹۶/۵ درصد؛ و Ahmadi و همکار (۲۰۱۳) راندمان آن را در «حذف 700 mg/L سورفاکتانت آنیونی سدیم دو دیسولفات» ۹۲ درصد تعیین کرده اند (۱۱، ۱۲). Ghanbarian و همکاران (۲۰۱۱) نیز کارایی فرایند فتوکاتالیزوری UV/TiO_2 را در «حذف 10 mg/L از LAS ورودی» ۹۹/۵ درصد اعلام نموده اند (۱۳). علاوه بر اینها Jurado-Alameda و همکاران (۲۰۱۲) از فرایند از ناسیون، و Manousaki و همکاران (۲۰۰۴) از فرایند ماورای صوت برای حذف LAS استفاده کرده اند (۱۴ و ۱۵). لکن، کاربرد بسیاری از روش های مذکور نظیر روش های فتوشیمیایی برای تصفیه سورفاکتانت ها پرهزینه هستند (۲).

فنتون یکی از فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی است که در آن، یون آهن به عنوان کاتالیست در محیط اسیدی با پراکسید هیدروژن به عنوان اکسیدکننده واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل تولید می کند. این فرایند پتانسیل بالایی در اکسیداسیون ترکیبات آلی مقاوم دارد و در مقایسه با سایر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، ضمن کارایی مطلوب و سادگی در بهره برداری، از هزینه کمتری برخوردار است (۱۰). Lin و همکار (۱۹۹۸) نشان دادند که راندمان فرایند اکسیداسیون فنتون در حذف LAS و ABS در صورت تلفیق با فرایند انعقاد افزایش می یابد (۱۶).

Wang و همکاران (۲۰۰۸) میزان LAS فاضلاب کارخانه مواد شوینده را از طریق پیش تصفیه با اکسیداسیون فنتون و تصفیه بیولوژیکی به کمتر از 5 mg/L کاهش دادند (۱۷).

مطالعات مختلف مورد استفاده قرار گرفته است که از آن جمله می توان به بهینه سازی فرایند فنتون جهت حذف کل کربن آلی از محیط آبی حاوی آموکسی سیلین (۲۳)، بهینه سازی فرایند انعقاد الکتریکی برای حذف کروم شش ظرفیتی (۲۴)، بهینه سازی راکتور زیستی با بستر متحرک (۲۵)، بهینه سازی تجزیه زیستی مازوت توسط میکروارگانسیم های بومی (۲۶)، حذف آلاینده رنگزای اسید رد ۲۰۶ از آب های آلوده به وسیله نانوفوتوکاتالیست در راکتور ناپیوسته $ZnFe_2O_4/Bentonite$ (۲۷) و بهینه سازی حذف بیولوژیکی فاضلاب های حاوی گازوئیل (۲۸) اشاره کرد.

مواد و روش ها

این مطالعه به صورت تجربی مداخله ای در یک راکتور ناپیوسته ۵۰۰ mL در مقیاس آزمایشگاهی در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ارومیه انجام گردید و به منظور تامین اهداف کلی و جزئی، غلظت باقیمانده LAS و COD به عنوان متغیرهای وابسته در مقابل پارامترهای راهبری از جمله غلظت اولیه LAS (۴۰-۸ mg/L) و COD اولیه (۷۰۰-۱۰۰ mg/L) غلظت پراکسید هیدروژن (۸۰-۱۲۰۰ mg/L) و یون فرو (۳۰-۱۷۰ mg/L)، (pH ۴ تا ۸) و زمان واکنش فنتون (۲۰ تا ۶۰ min) به عنوان متغیرهای مستقل مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. گستره پارامترهای بررسی شده براساس خصوصیات فاضلاب شهری و تجربیات حاصله از مطالعات قبلی در خصوص اکسیداسیون فنتون انتخاب شده اند (۱۶ و ۱۸). نمونه برداری و آزمایش های لازم براساس کتاب روش های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب انجام شدند (۲۹). برای تهیه نمونه های سنتتیک، از الکیل بنزن سولفونات خطی شرکت Acros Organic آمریکا با فرمول شیمیایی $C_{18}H_{29}NaO_3S$ و وزن مولکولی ۳۴۸/۴۸ g/mol استفاده شد.

به دلیل واکنش LAS با متیلن آبی، سنجش آن براساس روش استاندارد 5540C انجام شد. در این روش، از واکنش متیلن بلو با LAS، نمک آبی رنگی تشکیل می شود که شدت

Mousavi و همکاران (۲۰۰۹) راندمان حذف ۴۷۰ mg/L از LAS را توسط فرایند فنتون (با ۷۵۰ mg/L پراکسید هیدروژن، ۱۳۰ mg/L یون فرو، pH حدود ۳ و زمان واکنش ۸۰ min) بیش از ۸۶٪ تعیین کردند در حالیکه راندمان حذف «اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) متناظر با الکیل بنزن سولفونات» ۶۰ درصد بود (۱۸).

Ebrahimi و همکاران (۲۰۱۱) نشان دادند که راندمان حذف LAS در برکه های تثبیت فاضلاب شهر یزد در فصول بهار، تابستان، پاییز و زمستان به ترتیب برابر ۶۷/۹، ۶۷، ۲۷ و ۳۵/۵ درصد بود (۱۹).

Oliveria و همکاران (۲۰۱۰) راندمان «فرایند بیولوژیکی بی هوازی با بستر سیال» را در حذف ۴۵ mg/L از LAS ورودی حدود ۹۳ درصد تعیین کردند (۲۰). Khamutian و همکاران نیز راندمان فرایند لجن فعال متداول را در حذف LAS از فاضلاب شهری برابر ۹۳/۹ درصد بدست آوردند (۲۱).

بیولاک (Biolac) یکی از فرایندهای بیولوژیکی نوین در ساختار لاگون با دیواره های دارای پوشش پلی اتیلنی در شرایط هوادهی گسترده از طریق هوادهای پاندولی مستغرق مجهز به دیفیوزرهای حباب ریز است (۲۲). در ایران، این روش نخستین بار در تصفیه خانه فاضلاب شهر ارومیه بهره برداری شده است و تاکنون مطالعه ای در خصوص راندمان آن در حذف LAS منتشر نشده است.

از طرفی هرچند در گذشته مطالعاتی در خصوص کارایی اکسیداسیون فنتون در تصفیه انواع فاضلاب های صنعتی انجام گرفته اند، اما تا به حال روش تاگوچی در استخراج شرایط بهینه این فرایند برای حذف دترجنت های آنیونی استفاده نشده است. لذا هدف از این مطالعه، تعیین شرایط بهینه اکسیداسیون فنتون با روش تاگوچی در حذف الکیل بنزن سولفونات خطی از محیط های آبی و نیازسنجی به آن در تصفیه تکمیلی پساب فرایند بیولوژیکی بیولاک در حذف LAS از فاضلاب شهری است.

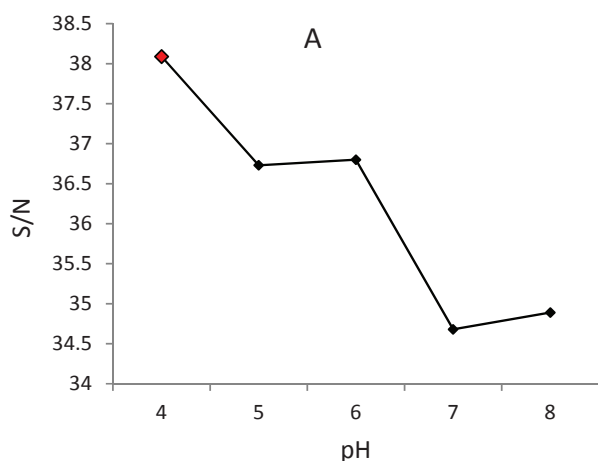
روش تاگوچی با رویکرد کاهش تعداد آزمایشات و هزینه های بهینه سازی فرایندهای مختلف تصفیه آب و فاضلاب در

۱۳۹۱ مورد ارزیابی قرار گرفت. فاز نخست این فرایند در سال ۹۱ دارای زمان ماند هیدرولیکی $2.0h$ ، زمان ماند سلولی $18d$ ، $MLSS = 3718 \text{ mg/L}$ ، بارگذاری آلی $0.531 \text{ kgCOD/m}^3.d$ و $F/M = 0.07 \text{ d}^{-1}$ بود. میانگین سالیانه COD ، LAS و BOD_5 در فاضلاب خام ورودی به این تصفیه خانه، به ترتیب $5/28 \text{ mg/L}$ ، 632 mg/L و 308 mg/L بودند.

یافته ها

به منظور استخراج شرایط بهینه، راندمان حذف LAS توسط اکسیداسیون فنتون در «شرایط ۲۵ گانه طراحی شده با روش تاگوچی» مورد بررسی قرار گرفت که نتایج مربوطه در جدول ۱ ارائه شده است.

مقدار S/N در سطوح مختلف هر پارامتر، در شکل ۱ نشان داده شده است. بر اساس اصول روش تاگوچی، بیشترین مقدار S/N در این نمودار مؤید سطح بهینه هر پارامتر برای حذف LAS است. براین اساس، pH حدود ۴، پراکسید هیدروژن 900 mg/L ، یون فرو 170 mg/L و زمان 20 min به عنوان شرایط بهینه برای حذف LAS با غلظت اولیه 25 mg/L هستند.



شکل ۱: تغییرات S/N بر حسب سطوح مختلف پارامترهای مؤثر بر حذف الکیل بنزن سولفانات خطی: (A) pH ، (B) غلظت پراکسید هیدروژن، (C) غلظت Fe ، (D) زمان و (E) غلظت LAS

رنگ این نمک پس از استخراج توسط کلروفرم، در طول موج 652 قرائت گردیده و نهایتاً با استفاده از منحنی استاندارد، غلظت LAS بر مبنای $mg \text{ MBAS/L}$ تعیین می شود. اکسیژن مورد نیاز برای تجزیه LAS در شرایط آزمایش اکسیداسیون شیمیایی (COD متناظر با LAS) برای ارزیابی فرایند فنتون در میزان تجزیه LAS مورد استفاده قرار گرفت. در این راستا، COD نمونه های سنتتیک خام و پساب فرایند فنتون پس از هضم در شرایط $Reflux$ طبق روش استاندارد $5520D$ از طریق رنگ سنجی اندازه گیری شدند (۲۹).

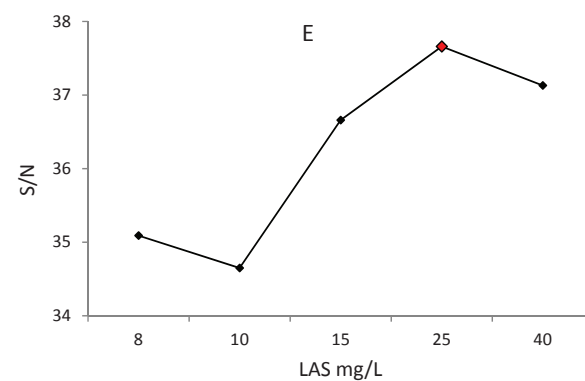
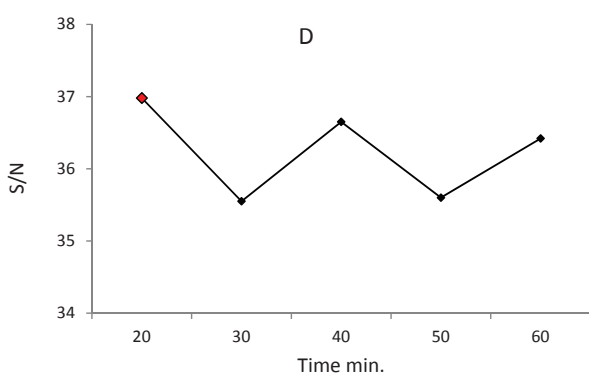
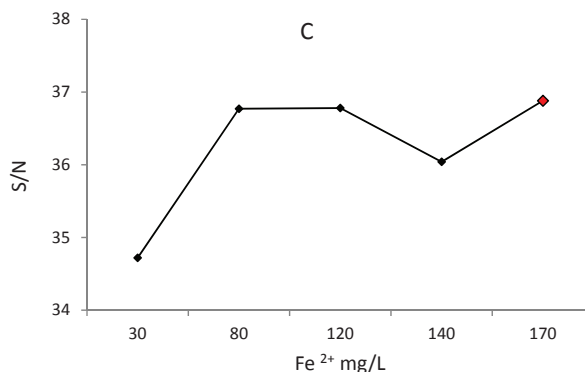
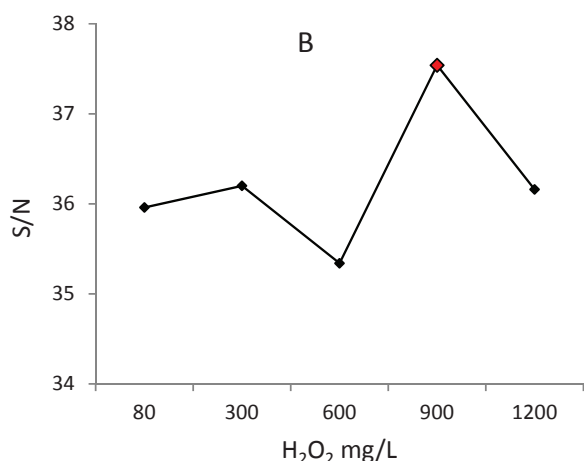
پراکسید هیدروژن در مقدار COD تداخل نموده و مقدار آن را بالاتر از حد واقعی نشان می دهد (۳۰). به منظور خنثی سازی اثر مداخله ای pH ، H_2O_2 نمونه ها قبل از اندازه گیری COD ، در حدود $7-8$ تنظیم گردید. حالت های قابل بررسی اکسیداسیون فنتون برای صرفه جویی در هزینه های مربوطه، بر اساس روش $Taghuchi$ با استفاده از نرم افزار $Minitab16$ تعیین گردید. در این نرم افزار، پارامترهای pH ، غلظت اولیه LAS ، غلظت Fe^{2+} ، غلظت H_2O_2 و زمان واکنش، در ۵ سطح مختلف بررسی و نهایتاً ۲۵ حالت طبق جدول ۱ استخراج و اجرا شدند.

برای تجزیه و تحلیل نتایج یعنی تعیین میزان تاثیر متغیرهای مستقل و نهایتاً معرفی مقدار بهینه و اولویت بندی آنها در حذف LAS ، از نسبت سیگنال به نویز ($Signal \text{ to Noise ratio}$) بر اساس رابطه ۱ استفاده شد.

$$\frac{S}{N} = -10 \left(\log \sum \left(\frac{1}{y_i^2} \right) / n \right) \quad (1)$$

که n تعداد آزمایشات و y_i مقدار پاسخ اندازه گیری شده برای هر آزمایش (درصد حذف LAS) است در این فرمول هر چه نسبت S/N بزرگتر باشد، گزینه بهتری برای شرایط بهینه فرایند خواهد بود.

برای کفایت سنجی فرایند بیولاک در حذف LAS ، راندمان آن بر اساس نمونه برداری های لحظه ای از «فاضلاب ورودی و پساب خروجی از بیولاک در تصفیه خانه فاضلاب شهر ارومیه» با پریود ماهیانه در طول سال



ادامه شکل ۱: تغییرات S/N بر حسب سطوح مختلف پارامترهای مؤثر بر حذف الکیل بنزن سولفونات خطی: (A) pH، (B) غلظت پراکسید هیدروژن، (C) غلظت Fe، (D) زمان و (E) غلظت LAS

آنالیز واریانس با آزمون *kruskal-Wallis* نشان داد که بین راندمان حذف الکیل بنزن سولفونات خطی در شرایط ۲۵ گانه طراحی شده برای اکسیداسیون فنتون، اختلاف معنی داری وجود دارد. ($P_{value} < 0/05$)

بررسی تغییرات غلظت LAS باقیمانده، لگاریتم غلظت LAS باقیمانده و تغییرات عکس غلظت LAS باقیمانده نسبت به زمان در شرایط بهینه بقیه پارامترها براساس مجموعه نمودارهای شکل ۲ نشان داد که واکنش اکسیداسیون فنتون در حذف LAS از نوع درجه دوم بوده و ضریب سرعت آن $0/0152 \text{ L/mg.min}$ است.

میانگین راندمان حذف LAS در شرایط بهینه، بر اساس نتایج آزمایشگاهی ۸۶/۵ درصد تعیین گردید. این در حالی است که بیشترین راندمان «COD متناظر با الکیل بنزن سولفونات» طبق جدول ۱ حدود ۶۵/۸ درصد است.

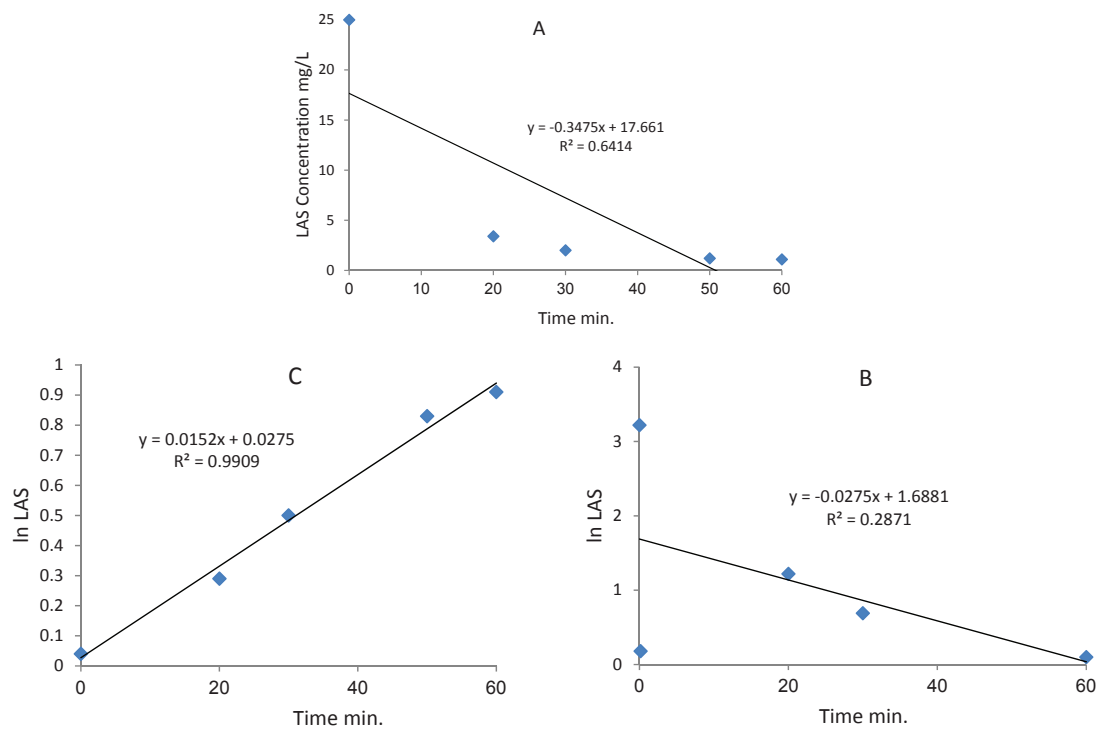
پس از انجام آزمایشات به روش تاگوچی، علاوه بر تعیین مقدار بهینه هر پارامتر، اهمیت متغیرهای مستقل در معرفی شرایط بهینه اکسیداسیون فنتون برای حذف LAS طبق جدول ۲ اولویت بندی شدند. در این جدول، دلتا از اختلاف بیشترین و کمترین مقدار نسبت S/N به دست می آید و پارامتری که بیشترین مقدار دلتا را داشته باشد مهمترین پارامتر اثرگذار در حذف LAS خواهد بود.

جدول ۱: راندمان حذف LAS و COD در فرایند اکسیداسیون فتون

درصد حذف COD	درصد حذف LAS	COD mg/L		LAS mg/L		Time min.	Fe ²⁺ mg/L	H ₂ O ₂ mg/L	pH	Test No.
		ورودی	خروجی	ورودی	خروجی					
۱۸/۳۲	۶۸/۷۵	۱۰۲/۰۶	۱۲۴/۹۵	۲/۵	۸	۲۰	۳۰	۸۰	۴	۱
۴۲/۸۶	۷۱/۰۰	۱۱۰/۶۴	۱۹۳/۶۲	۲/۹	۱۰	۳۰	۸۰	۳۰۰	۴	۲
۴۷/۲۷	۸۴/۰۰	۱۵۶/۴۲	۲۹۶/۶۲	۲/۴	۱۵	۴۰	۱۲۰	۶۰۰	۴	۳
۳۸/۱۲	۸۸/۸۰	۲۵۰/۸۴	۴۰۵/۳۵	۲/۸	۲۵	۵۰	۱۴۰	۹۰۰	۴	۴
۶۵/۸۱	۹۱/۵۰	۱۶۵/۰۰	۴۸۲/۶۰	۳/۴	۴۰	۶۰	۱۷۰	۱۲۰۰	۴	۵
۳۴/۹۳	۸۲/۴۰	۹۰/۶۱	۱۳۹/۲۵	۴/۴	۲۵	۴۰	۸۰	۸۰	۵	۶
۳۳/۴۴	۸۲/۷۵	۱۸۷/۸۹	۲۸۲/۳۱	۶/۹	۴۰	۵۰	۱۲۰	۳۰۰	۵	۷
۴۰/۳۱	۵۸/۷۵	۱۸۹/۱۷	۳۰۵/۲۰	۳/۳	۸	۶۰	۱۴۰	۶۰۰	۵	۸
۲۶/۹۳	۷۷/۰۰	۲۷۹/۴۵	۳۸۲/۴۶	۲/۳	۱۰	۲۰	۱۷۰	۹۰۰	۵	۹
۶۷/۵۰	۴۹/۳۳	۱۷۳/۵۹	۵۳۴/۱۰	۷/۶	۱۵	۳۰	۳۰	۱۲۰۰	۵	۱۰
۴۲/۴۷	۵۴/۰۰	۶۲/۰۰	۱۰۷/۷۸	۴/۶	۱۰	۶۰	۱۲۰	۸۰	۶	۱۱
۳۹/۶۷	۷۲/۶۷	۱۳۹/۲۵	۲۳۰/۸۱	۴/۱	۱۵	۲۰	۱۴۰	۳۰۰	۶	۱۲
۳۴/۲۰	۸۰/۸۰	۲۴۲/۲۶	۳۶۸/۱۵	۴/۸	۲۵	۳۰	۱۷۰	۶۰۰	۶	۱۳
۱۰/۴۶	۸۵/۰۰	۴۶۵/۴۳	۵۱۹/۷۹	۶	۴۰	۴۰	۳۰	۹۰۰	۶	۱۴
۴۰/۴۸	۵۸/۷۵	۳۹۹/۶۲	۶۷۱/۴۴	۳/۳	۸	۵۰	۸۰	۱۲۰۰	۶	۱۵
۴۰/۲۴	۵۲/۰۰	۹۳/۴۷	۱۵۶/۴۲	۱۹/۲	۴۰	۳۰	۱۴۰	۸۰	۷	۱۶
۵۱/۵۰	۴۷/۵۰	۱۰۷/۱۷۸	۲۲۲/۲۳	۴/۲	۸	۴۰	۱۷۰	۳۰۰	۷	۱۷
۱۷/۴۷	۳۰/۰۰	۳۱۰/۹۳	۳۷۶/۷۳	۷	۱۰	۵۰	۳۰	۶۰۰	۷	۱۸
۴۱/۵۹	۳۳/۷۹	۲۴۵/۱۲	۴۱۹/۶۵	۳/۱	۱۵	۶۰	۸۰	۹۰۰	۷	۱۹
۲۶/۲۱	۷۹/۶۰	۳۶۲/۴۳	۴۹۱/۱۸	۵/۱	۲۵	۲۰	۱۲۰	۱۲۰۰	۷	۲۰
۲۴/۴۶	۶۱/۳۳	۱۶۷/۸۷	۲۲۲/۲۳	۵/۸	۱۵	۵۰	۱۷۰	۸۰	۸	۲۱
۲۵/۰۸	۵۵/۲۰	۲۲۲/۲۳	۲۹۶/۶۲	۱۱/۲	۲۵	۶۰	۳۰	۳۰۰	۸	۲۲
۱۷/۲۰	۵۷/۲۵	۲۴۷/۹۸	۲۹۹/۴۸	۱۷/۱	۴۰	۲۰	۸۰	۶۰۰	۸	۲۳
۲۸/۳۸	۵۲/۵۰	۲۰۲/۲۰	۲۸۲/۳۱	۳/۸	۸	۳۰	۱۲۰	۹۰۰	۸	۲۴
۱۵/۵۵	۵۲/۰۰	۴۱۹/۶۵	۴۹۶/۹۰	۴/۸	۱۰	۴۰	۱۴۰	۱۲۰۰	۸	۲۵

جدول ۲: اولویت بندی متغیرهای مستقل برای معرفی شرایط بهینه اکسیداسیون فنتون در حذف LAS

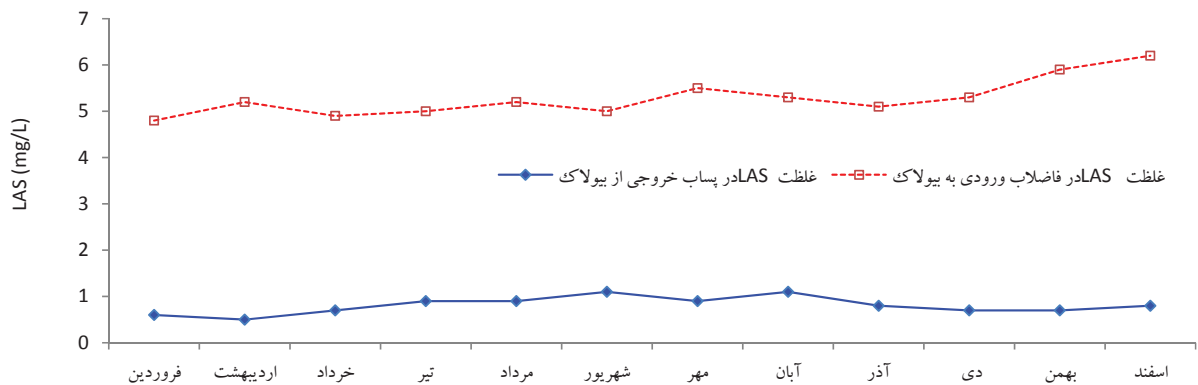
سطح	S/N				
	LAS	Time	Fe	H ₂ O ₂	pH
۱	۳۵/۰۹	۳۶/۹۸	۳۴/۷۲	۳۵/۹۶	۳۸/۰۹
۲	۳۴/۶۵	۳۵/۵۵	۳۶/۷۷	۳۶/۲۰	۳۶/۷۳
۳	۳۶/۶۶	۳۶/۶۵	۳۶/۷۸	۳۵/۳۴	۳۶/۸۰
۴	۳۷/۶۶	۳۵/۶۰	۳۶/۰۴	۳۷/۵۴	۳۴/۶۸
۵	۳۷/۱۳	۳۶/۴۲	۳۶/۸۸	۳۶/۱۶	۳۴/۸۹
دلتا	۳/۰۱	۱/۴۲	۲/۱۶	۲/۱۹	۳/۴۱
رتبه بندی	۲	۵	۴	۳	۱



شکل ۲: بررسی درجه واکنش اکسیداسیون فنتون در شرایط بهینه برای حذف LAS (A: بررسی واکنش درجه صفر، B: بررسی واکنش درجه یک، C: بررسی واکنش درجه دو)

در ورودی و خروجی این فرایند، میانگین سالیانه راندمان فرایند بیولوژیکی بیولاک در تصفیه خانه فاضلاب شهر ارومیه در حذف LAS حدود ۸۶ درصد تعیین گردید.

میانگین تغییرات LAS فاضلاب ورودی به فرایند بیولوژیکی بیولاک ارومیه و پس از خروجی از آن در طول سال ۱۳۹۱ در نمودار ۳ ارائه شده است. بر اساس نتایج اندازه گیری LAS

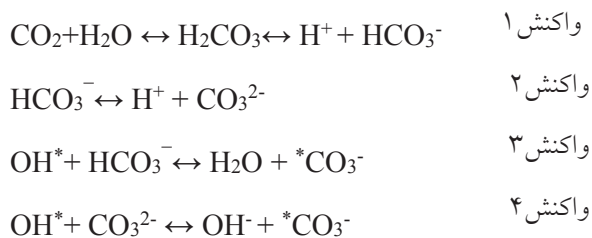


شکل ۳: میزان حذف LAS توسط فرایند بیولوژیکی بیولاک ارومیه در سال ۱۳۹۱

بحث

هر چند طبق یافته های حاصله در جدول ۱، بیشترین راندمان اکسیداسیون فنتون (۹۱٪) برای حذف LAS، در 1200 mg/L ، پراکسید هیدروژن، 170 mg/L یون فرو، pH برابر ۴ و زمان 60 min حاصل شد، اما آنالیز نرم افزار Minitab 16 طبق جدول ۲ و نمودارهای شکل ۱، براساس میزان حذف LAS و مواد شیمیایی مورد نیاز، شرایط بهینه اکسیداسیون فنتون را در 900 mg/L پراکسید هیدروژن، 170 mg/L یون آهن، pH حدود ۴ و زمان 20 min معرفی نمود که میانگین راندمان حذف LAS در شرایط بهینه براساس نتایج آزمایشگاهی $86/5\%$ درصد تعیین گردید.

با افزایش زمان و ثابت نگهداشتن شرایط بهینه بقیه پارامترها، اختلاف معنی داری در راندمان حذف LAS حاصل نشد ($P_{\text{value}} < 0/05$). چرا که در فرایند فنتون، کربن آلی در اثر اکسیداسیون به کربن معدنی نظیر دی اکسید کربن تبدیل شده که دی اکسید کربن در صورت طولانی شدن زمان واکنش، طبق واکنش های ۱ و ۲ به بیکربنات و کربنات تبدیل شده و این دو محصول واسطه مطابق واکنش های ۳ و ۴ به عنوان خاموش کننده رادیکال هیدروکسیل عمل نموده و بدین ترتیب با مصرف رادیکال هیدروکسیل، موجب کاهش سرعت اکسیداسیون LAS می شوند (۳۱، ۳۲).



نتایج Golbaz و همکاران (۳۱) و Biglari و همکاران (۳۲) در خصوص کاهش سرعت واکنش اکسیداسیون فنتون بعد از یک زمان معین با نتایج این مطالعه همخوانی چشمگیری دارند. همانند نتایج این مطالعه، Mohd Arfin و همکاران نیز نشان دادند که با افزایش زمان ماند تا 20 min ، در غلظت های ثابت پراکسید هیدروژن و یون فرو حذف LAS نیز افزایش یافت اما بعد از 20 min ، تغییر چشمگیری در راندمان حذف مشاهده نشد (۳۳).

با توجه به جدول ۱، زمان لازم برای اکسیداسیون فنتون به غلظت کاتالیزور Fe^{2+} ، غلظت پراکسید هیدروژن و مقدار آلاینده بستگی دارد.

بر اساس نتایج حاصله در جدول ۱، نسبت غلظت $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ به عنوان یکی از فاکتورهای تاثیرگذار بر راندمان فرایند فنتون در حذف LAS است. در شرایط بهینه معرفی شده توسط نرم افزار Minitab 16، نسبت مولی $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ برای حذف LAS برابر با $0/08$ است. در مطالعات متعدد با توجه به نوع آلاینده،

و انعقاد جارویی توسط آهن و حذف لخته‌ها در راکتور بیولوژیکی، از pH قلیایی استفاده شده است.

یافته‌های حاصله از این مطالعه ضمن همخوانی با مطالعات مذکور، تجزیه LAS توسط اکسیداسیون فنتون را در قالب واکنش درجه دوم با ضریب سرعت 0.152 L/mg.min بر اساس شکل ۲ تایید می‌کند. لکن طبق جدول ۱، پایین بودن راندمان «حذف COD متناظر با LAS»، نشانگر تجزیه ناقص الکیل بنزن سولفونات خطی با اکسیداسیون فنتون است که با نتایج مطالعه Mousavi و همکاران مطابقت دارد (۱۸). براین اساس، با توجه به خطرات احتمالی محصولات ناشی از اکسیداسیون فنتون، شناسایی آنها با مطالعات اختصاصی ضروری بوده و ارزیابی عملکرد این فرایند در حذف الکیل بنزن سولفونات بدون توجه به میزان حذف COD صحیح به نظر نمی‌رسد.

بررسی جانبی در این مطالعه براساس شکل ۳ نشان داد که فرایند بیولوژیکی بیولاک قادر به تامین استاندارد LAS در پساب نهایی است و لزومی به استفاده از اکسیداسیون فنتون در تصفیه تکمیلی فاضلاب شهری وجود ندارد. بطوریکه این فرایند در تصفیه خانه فاضلاب ارومیه با دارا بودن میزان بارگذاری آلی $0.531 \text{ kg COD/m}^3 \cdot \text{d}$ ، میانگین 5.28 mg/L از LAS فاضلاب خام را به 0.734 mg/L در پساب نهایی کاهش داد. با این وجود، استفاده از فرایندهای شیمیایی نظیر اکسیداسیون فنتون در کاهش LAS از فاضلاب‌های صنعتی حاوی غلظت بالای LAS اجتنابناپذیر است مشروط براینکه با مطالعات اختصاصی در خصوص محصولات جانبی ناشی از اکسیداسیون ناقص و نیازسنجی به فرایندهای تکمیلی مناسب بررسی بیشتری انجام گیرد.

نتیجه گیری

اکسیداسیون فنتون در شرایط بهینه (900 mg/L پراکسید هیدروژن، 170 mg/L یون فرو، pH برابر ۴ و زمان 20 min) طی واکنش درجه دوم با ضریب سرعت 0.152 L/mg.min توانست 25 mg/L الکیل بنزن سولفونات خطی را با راندمان $86/5$ درصد کاهش دهد.

نسبت مولی بهینه $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ بین 0.04 تا 0.12 گزارش شده است. هر چند Fe^{2+} در کنار H_2O_2 در نسبت مولی مناسب، از طریق واکنش ۵ موجب افزایش در تولید رادیکال هیدروکسیل و کاهش سریع آلاینده می‌شود؛ اما افزایش نسبت مولی $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ و حضور بیش از حد یون‌های فرو ضمن مصرف غیرمفید رادیکال هیدروکسیل بر اساس واکنش ۶ موجب کاهش راندمان اکسیداسیون فنتون می‌شود.



چون یون فرو در pH حدود ۳ تا ۴ از حلالیت بیشتری برخوردار است، تولید رادیکال هیدروکسیل در اثر واکنش مطلوب یون فرو و پراکسید هیدروژن در pH اسیدی افزایش می‌یابد. درحالیکه pH قلیایی موجب تشکیل هیدرات آهن و تجزیه سریع H_2O_2 به اکسیژن و آب می‌شود و بدین ترتیب تولید رادیکال OH^* را محدود می‌کند (۳۱ و ۳۴)، لذا راندمان فرایند اکسیداسیون فنتون در حذف LAS در pH اسیدی افزایش می‌یابد. نتایج ارائه شده در جدول ۱ با این تحلیل کاملاً همپوشانی دارد.

Lin و همکار در سال ۱۹۹۸ بهترین شرایط انجام فرایند اکسیداسیون فنتون را در 90 mg/L یون آهن، 60 mg/L پراکسید هیدروژن، زمان 50 min و pH اولیه ۳ معرفی نمودند. تحت این شرایط راندمان حذف LAS و ALBS به ترتیب در صورت عدم تلفیق با انعقاد، $93/21$ و $93/4$ درصد و در شرایط تلفیق با انعقاد، $98/4$ و $99/5$ درصد گزارش گردیده‌اند (۱۶). این مطالعه، اثر انعقاد را در ارتقای نسبی راندمان فرایند اکسیداسیون فنتون نشان می‌دهد.

Wang و همکاران در سال ۲۰۰۸ میزان LAS فاضلاب کارخانه مواد شوینده را با اکسیداسیون فنتون (با pH ورودی 600 mg/L یون آهن، 120 mg/L پراکسید هیدروژن و زمان 40 min) از 490 به 23 mg/L کاهش داده و سپس با تصفیه بیولوژیکی، آن را کمتر از 5 mg/L کاهش دادند (۱۷). در این مطالعه برای فراهم نمودن همزمان اکسیداسیون فنتون

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی ارومیه به شماره ۹۸۸ در سال ۱۳۹۰ است که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ارومیه و همکاری معاونت بهره برداری شرکت آب و فاضلاب شهری آذربایجان غربی اجرا شده است. بدینوسیله از مساعدت آنها قدردانی می شود.

منابع

- 1- Ivancovic T, Hrenovic J. Surfactants in the Environment. Archives of Industrial Hygiene and Toxicology. 2010;:-110.
- 2- Mousavi AR, Mahvi AH, Mesdaghinia AR, Naseri S. Efficiency of the Fenton process in detergent removal and improving biological treatability of wastewater of detergent - producing industries. Journal of School of Public Health And Institute of Public Health Researches. 2008;6(1):-73 (in Persian).
- 3- Ebrahimi A, Poormogadas H, Movahedian H, Amin MM, Vahid Dastjerdi M, Hosseini E. Determination of the removal efficiency of linear alkyl benzene sulfonate acids (LAS) in fixed bed aeration tank and conventional activated sludge. Journal of Water and Wastewater. 2011;:-56 (in Persian).
- 4- Kowalska I. Surfactant removal from water solution by means of ultrafiltration and ion exchange. Desalination. 2008;:-57.
- 5- Tadros TH. Applied Surfactant: Principles and Application. Weinheim: Wiley-VCH; 2005.
- 6- Mahvi AH, Alavi Nakhjavan N, Naddafi K. A survey on detergent removal in Qods township wastewater treatment plant based on activated sludge method. Quarterly of the Horizon of Medical Sciences. 2004;(2):-42 (in Persian).
- 7- Iranian Department of Environment. Environmental regulations and standards. Tehran: Iranian Department of Environment; 2012 (in Persian).
- 8- Mahvi AH, Honari HR, Mousavi SA. Environmental hazards caused by detergents and cleaners

علیرغم اینکه اکسیداسیون فنتون راندمان زیادی را در حذف LAS نشان می دهد، پایین بودن راندمان حذف COD متناظر با LAS، نشانگر تجزیه ناقص کیل بنزن سولفانات خطی در اکسیداسیون فنتون است. فرایند بیولاک با عنایت به تامین استاندارد LAS در تصفیه فاضلاب شهری، به تصفیه تکمیلی شیمیایی نیاز ندارد. بطوریکه این فرایند، ضمن کاهش COD فاضلاب خام از ۶۳۲ mg/L به ۵۱ mg/L، مقدار LAS فاضلاب شهری را از ۵/۲۸ mg/L به ۰/۷۳۴ mg/L کاهش داد.

- industries in Iran. Journal of Toulou-e Behdasht. 2005;(1):-57 (in Persian).
- 9- Sadeghi M, Mesdaghinia AR, Badkoobi A, Nabizadeh R. Enhancement of the biodegradability of methyl tert- butyl ether (MTBE) by advanced oxidation. Journal of Water & Wastewater. 2006;(58):-61 (in Persian).
 - 10- Munter R. Advanced oxidation processes—current status and prospects. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry. 2001;50(2):59-80.
 - 11- Dehghani MH, Naseri S, Ghaderpoori M, Mahvi AH, Nabizadeh R. Investigating the efficiency of UV/H₂O₂ process for removal of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in aqueous solutions. Iranian Journal of Health and Environment. 2011;(4):-18 (in Persian).
 - 12- Ahmadi Mousa Abad N, Moussavi GR. The Removal of sodium dodecyl sulphate anionic surfactant from wastewater using UV/H₂O₂ advanced oxidation process. The Modares Journal of Civil Engineering. 2012;12(4):-10 (in Persian).
 - 13- Ghanbarian M, Nabizadeh R, Mahvi A, Naseri S, Naddafi K. Photocatalytic degradation of linear alkyl benzene sulfonate from aqueous solution by TiO₂ nanoparticles. Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering. 2011;8(4):309-16.
 - 14- Jurado-Alameda E, Vicaria JM, Altmajer-Vaz D, Luzón G, Jiménez-Pérez JL, Moya-Ramírez I. Ozone degradation of alkylbenzene sulfonate in aqueous solutions using a stirred tank reactor with recirculation. Journal of Environmental Science and Health, Part A. 2012;47(14):2205-12.

- 15- Manousaki E, Psillakis E, Kalogerakis N, Mantzavinos D. Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation. *Water Research*. 2004;:-59.
- 16- Lin SH, Leu HG. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Research*. 1999;(7):-41.
- 17- Wang XJ, Song Y, Mai JS. Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;(2-3):-48.
- 18- Mousavi SA, Mahvi AM, Mesdaghinia AR, Nasseri S, Honari HR. Fenton oxidation efficiency in removal of detergents from water. *Journal of Water and Wastewater*. 2009;72:14-23.
- 19- Ebrahimi A, Ehrampoosh MH, Samaie MR, Ghelmani SV, Talebi P, Dehghan M, et al. Removal efficiency of linear alkyl benzene sulfonate (LAS) in Yazd stabilization pond. *Journal of Water and Wastewater*. 2011;76:-43 (in Persian).
- 20- Oliveira LL, Costa RB, Duarte ICS, Luiz Silva E, Varesche MBA. Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate in fluidized bed reactor. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2010;(4):-43.
- 21- Khamutian R, Dargahi A, Pirsahab M, Almasi A. Efficiency of conventional activated sludge in the removal of linear alkylbenzene sulfonate from municipal sewage. *Journal of Kermanshah University of Medical Sciences*. 2014;18(1):-18 (in Persian).
- 22- Metcalf & Eddy. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th ed. New York: McGraw-Hill; 2003.
- 23- Behzadi Sh, Dehghani M, Sekhavatjoo MS, Hashemi H. Optimization of Fenton process for total organic carbon removal from aqueous solution includes amoxicillin antibiotic by using Taguchi experimental design. *Journal of Health System Research*. 2013;(11):-200 (in Persian).
- 24- Asadi Habib M, Alavi Moghaddam SMR, Arami M, Hashemi SH. Optimization of the electrocoagulation process for removal of Cr(VI) using taguchi method. *Journal of Water and Wastewater*. 2011;:-8 (in Persian).
- 25- Jaafarzadeh Haghighifard N, Mehrabani Ardekani MM, Nabizadeh Nodehi R, Yazdanbakhsh AR. Optimization of moving bed biofilm reactor using Taguchi Method. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;2(1):1-14 (in Persian).
- 26- Chackoshian Khorasani A, Mashreghi M, Yaghmaei S. Optimization of mazut biocracking by native microorganisms using Taguchi Method. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2013;6(4):443-54 (in Persian).
- 27- Bayat Beed Koupeh R, Ebrahimi M, Keyvani B. Removal of Acid Red 206 Dye in pollutant water by ZnFe₂O₄/bentonite as a nanophotocatalyst in batch reactor using Taguchi Method, *Journal of Water and Wastewater*. 2013;:-36 (in Persian).
- 28- Talaie AR, Talaie MR, Jafarzadeh Haghighifard N. Optimizing biodegradation of floating diesel fuel contaminated wastewater using the Taguchi Method. *Journal of Water and Wastewater*. 2008;:-68 (in Persian).
- 29- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
- 30- Rezaeei A, Ghaneian MT, Hashemian SJ, Mousavi GR, Ghanizadeh G. Interference of potassium persulphate and hydrogen peroxide in the COD test. *Journal of Water and Wastewater*. 2008;:-81 (in Persian).
- 31- Golbaz S, Jonidi Jafari A, Rezaei Kalantari R. The study of Fenton performance in removal of cyanide from aqueous solution. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2013;5(4):423-32 (in Persian).
- 32- Biglari H, Kord Mostafapour F, Joneidi Jafari A, Bazrafshan E. Removal of Humic acid from environmental aqueous by Fenton oxidation process. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences*. 2013;5(1):37-45 (in Persian).
- 33- Mohd Ariffin AH, Rozilawati Y, Siti Hajar Anaziah M. Fenton degradation of linear alkylbenzene sulphonates (LAS). *Journal of Chemical and Natural Resources Engineering*. 2007;2:-30.
- 34- Kestioglu K, Yonar T, Azbar N. Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a mean of pretreatment of olive mill effluent. *Process Biochemistry*. 2005;40(7):2409-16.

Determination of Optimum Conditions for Fenton Oxidation to Remove Linear Alkyl Benzene Sulfonate using Taghuchi Method and Requirement Evaluation to it for Additional Treatment of Biolac Effluent

H. khorsandi^{*1}, A. Mohammadi², F. Kariminejad³, M. Haghghi⁴, R. Alizadeh⁵

¹Assoc. Prof. of Social Determinant of Health Research center and Environmental Health Engineering, Health Faculty, Urmia University of Medical Sciences, Urmia, Iran

²Ph.D Student of Environmental Health Engineering, Health Faculty, Yazd University of Medical Sciences, Yazd, Iran

³M.S. Student of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Health Faculty, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

⁴M.S. Student of Environmental Health Engineering, Health Faculty, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, Iran

⁵M.S. of Environmental Health Engineering, Municipal Water and Wastewater Company of West Azerbaijan province, Urmia, Iran

Received: 14 Jul 2014; Accepted: 11 Oct 2014

ABSTRACT

Background & Objectives: Entering LAS through the wastewater plant's effluent to water resources causes taste and odor changes, aquatics death, oxygen transfer limitation, and disorders in water treatment processes. Therefore, the study objective was to determine optimum conditions for fenton oxidation process to remove linear alkyl benzene sulfonate from aqueous environments using taguchi method and its requirement evaluation for additional treatment of Biolac effluent.

Materials & Methods: LAS removal using Fenton oxidation was evaluated in a 500 mL laboratory-scale batch reactor. In order to save the costs, to determine the optimum conditions of the Fenton oxidation, 25 runs were computed using Taghuchi method by Minitab 16 software. Sampling and required tests were performed based on standard methods examination for water and wastewater. For evaluation of Biolac process sufficiency in LAS removal, biolac efficiency in Urmia Wastewater Treatment Plant was studied in 2012.

Results: Based on the LAS removal and chemicals required, Minitab software (Ver. 16) recommended the optimum conditions of Fenton oxidation at 900 mg/L H₂O₂, 170 mg/L Ferrous ion, pH of 4, and reaction time of 20 minutes. It was found that the Fenton oxidation for LAS removal had 86.5% efficiency under optimum conditions and it was second order reaction with the rate coefficient of 0.0152 L/mg.min. Biolac process does not need any additional treatment due to meeting LAS standard in municipal wastewater treatment. Thus, this process decreased annually mean LAS from 5.28 mg/L to 0.734 mg/L in municipal wastewater.

Conclusion: Although the Fenton oxidation appears as a chemical process with high efficiency in the removal of LAS, the low efficiency of COD corresponding to the LAS indicated partial decomposition of linear alkyl benzene sulfonate by Fenton oxidation.

Key: Linear alkyl benzene sulfonate, Fenton oxidation, Biolac, Wastewater

***Corresponding Author:** *hassankhorsandi@yahoo.com*

Tel: +98 44 3275 2297