

بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم در حذف سورفاکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات از فاضلاب

محمد ملکوتیان^۱ (Ph.D)، کامیار یغمائیان^{۲*} (Ph.D)، رسول مومنزاده^۳ (M.Sc)

۱- گروه بهداشت محیط، مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۲- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

گروه بهداشت محیط دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

چکیده

سابقه و هدف: مصرف بالای سورفاکتانت‌ها و شوینده‌ها و تخلیه آن‌ها به منابع آبی هم‌واره مشکل‌ساز بوده است. سورفاکتانت‌ها به علت خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ویژه و تجربه‌پذیری زیستی ضعیف در دسته مواد مقاوم به تصفیه بیولوژیکی قرار می‌گیرند. هدف از مطالعه بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم در حذف سورفاکتانت آنیونی از فاضلاب بود.

مواد و روش‌ها: تحقیق تجربی است. آزمایش‌ها به صورت ناپوسته با استفاده از یک فتورآکتور در بازه زمانی مهر لغایت دی ماه ۱۳۹۲ در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام شد. کارایی فرآیند فتوکاتالیست در حذف سورفاکتانت آنیونی با متغیرهای، مقدار نانوذره، g/L (۱/۵-۰/۲۵)، pH (۵، ۹، ۷)، غلظت سورفاکتانت mg/L (۲۵-۲۰۰)، زمان تابش UV (۱۲۰-۱۵) دقیقه بررسی شد. آزمایش‌ها بر روی نمونه سنتتیک، سپس در شرایط بهینه بر روی محلول واقعی نیز انجام شد. اندازه‌گیری غلظت سورفاکتانت، با استفاده از اسپکتروفتومتر انجام گرفت.

یافته‌ها: حد اکثر کارایی فرآیند حذف در محلول سنتتیک تحت شرایط بهینه $pH=5$ ، مقدار نانوذره g/L ۰/۷۵، غلظت اولیه سورفاکتانت mg/L ۱۰۰ و زمان تابش ۶۰ دقیقه ۹۵ درصد حاصل شد. فرآیند از سینتیک درجه اول لانگمویر-هنشلود پیروی نمود. راندمان حذف بر روی محلول واقعی (فاضلاب نوشابه‌سازی) در شرایط بهینه به ۷۴ درصد کاهش یافت.

نتیجه‌گیری: مطالعه نشان داد کارایی فرآیند فتوکاتالیستی تحت شرایط بهینه در حذف سورفاکتانت آنیونی از محلول سنتتیک موثر است. کارایی فرآیند در غلظت‌های بالا سورفاکتانت آنیونی برای محلول واقعی کم‌تر است.

واژه‌های کلیدی: فرآیند شیمی نور، سدیم دودسیل سولفات، دی‌اکسید تیتانیوم، فاضلاب

مقدمه

سورفاکتانت‌ها گروهی از مواد شیمیایی هستند که خاصیت پاک‌کنندگی داشته و به طور گسترده در پاک‌کننده‌های خانگی، رنگ‌ها، جوهرها، پلیمرها، ساختار حشره‌کش‌ها، داروسازی،

پالایش نفت، کاغذ و خمیر، صنایع نساجی و دباغی استفاده می‌شود [۱، ۲]. پرمصرف‌ترین گروه سورفاکتانت‌ها، سورفاکتانت‌های آنیونی است که حدود ۹۰ درصد از کل سورفاکتانت‌های یونی را تشکیل می‌دهد [۳]. از

سال (۲۰۱۳) در جمهوری چک بر روی تجزیه فتوکاتالیستی رنگ‌های نساجی با استفاده از TiO_2 مطالعه‌ای را انجام دادند [۸]. هم‌چنین قدسیان و همکاران در ایران در سال (۲۰۱۳) حذف رنگ‌زاهای راکتیو توسط واکنش‌های فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات TiO_2 انجام دادند [۱۰]. در مطالعه‌ای احمدی موسی‌آباد و همکاران در سال ۲۰۱۲ در ایران، حذف فتوکاتالیستی سورفاکتانت (SDS) را با استفاده از UV/H_2O_2 مورد بررسی قرار دادند [۴]. Utrilla J. Rivera و همکاران سال (۲۰۱۰) در اسپانیا، Maria Visa و Anca Duta سال (۲۰۱۳) در رومانی اکسیداسیون پیشرفته سورفاکتانت سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) را با نانوذره TiO_2 بررسی نمودند [۷]. محوی و همکاران سال (۲۰۱۲) در ایران، تجزیه فتوکاتالیستی آلکیل بنزن سولفونات خطی را از محیط آبی با استفاده از نانوذره TiO_2 بررسی نمودند [۱۱]. با توجه به مزایای روش فوتواکسیداسیون و ماهیت مقاوم سورفاکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) نسبت به تجزیه‌ی بیولوژیکی و مشکلات سایر روش‌ها این مطالعه برای بررسی کارایی روش UV/TiO_2 جهت حذف سورفاکتانت آنیونی (SDS) انجام شد.

مواد و روش‌ها

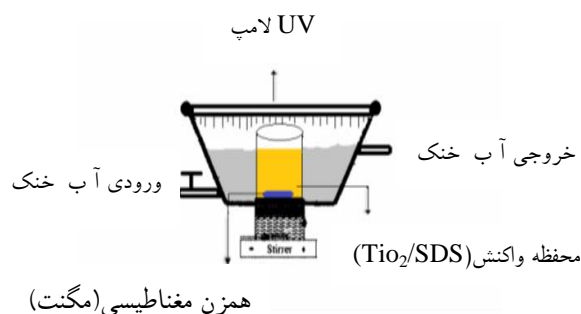
مطالعه تجربی است که در مقیاس آزمایشگاهی به صورت ناپیوسته در بازه زمانی مهر لغایت دی ماه ۱۳۹۲ در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام گردید. پاپلوتی با جنس پلکسی‌گلاس با محفظه واکنش به حجم مفید ۲۵۰ میلی‌لیتر و محفظه ثانویه به حجم ۱ لیتر جهت جریان مداوم آب ساخته و مورد استفاده قرار گرفت. جهت کاهش بازتاب پرتو فرابنفش از راکتور به محیط اطراف از پوشش آلومینیومی به ضخامت ۱۰۰ میکرومتر استفاده شد. لامپ UV با شدت اشعه 280 w/cm^2 با ماکزیمم طول موج 360 nm در فاصله ۱۰ سانتی‌متری از سطح راکتور قرار داده شد. به عنوان منبع نور از لامپ $UV (30 \text{ W})$ و شدت 280 mw/m^2 (ماکزیمم طول موج 360 nm استفاده شد. شدت

پرکاربردترین سورفاکتانت‌های آنیونی که در ترکیب شوینده‌های تجاری استفاده می‌شود، سدیم دودسیل سولفات (SDS) است [۴]. تخلیه‌ی فاضلاب‌های خانگی و صنایع حاوی سورفاکتانت به منابع آبی و خاکی و کاربرد لجن فاضلاب به عنوان ریزمغذی در زمین‌های زراعی، باعث ورود سورفاکتانت به اکوسیستم آبی و خاکی می‌شود [۵]. بسیاری از سورفاکتانت‌ها قابلیت تجزیه بیولوژیکی نسبتاً کمی داشته و غالباً سمیت بالایی دارند، تضعیف اکوسیستم‌ها، ایجاد سمیت برای انسان‌ها و حیوانات، اثرات سوء بر روی آبزیان و گیاهان، آلودگی آب‌های زیرزمینی و دریاچه‌ها، افزایش جلبک‌ها و ایجاد پدیده اوتریفیکاسیون به علت افزایش فسفات، عدم تجزیه‌پذیری مناسب و ایجاد واکنش فیزیولوژیکی در مصرف‌کنندگان آب آلوده، از اثرات زیان‌بار سورفاکتانت‌ها می‌باشند [۶، ۷]. روش‌های گوناگونی برای حذف سورفاکتانت‌ها مطرح است از جمله جذب روی کربن فعال و یا مواد دیگر، تجزیه بیولوژیکی، اکسیداسیون شیمیایی، حذف الکتروشیمیایی و فرایندهای در شرایط بی‌هوازی [۴، ۷]. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به دلیل کارایی بسیار بالا و هم‌چنین عدم ایجاد آلودگی‌های ثانویه بسیار مورد توجه قرار گرفته و برای حذف انواع مختلفی از آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۴، ۸]. TiO_2 یکی از پرکاربردترین نیمه رساناها با باندگپ $3/2$ الکترون ولت (در محدوده نور UV) است که به طور گسترده‌ای به عنوان یک فتوکاتالیست برای تخریب آلاینده‌های آلی و رنگ‌زاهای مورد استفاده قرار گرفته است. از مزایای استفاده از فتوکاتالیست‌ها می‌توان به معدنی‌سازی کامل آلاینده‌های آلی و تبدیل آن‌ها به CO_2 ، آب و اسیدهای معدنی، عدم مشکل دفع باقی‌مانده‌ها و قابلیت انجام در دما و فشار محیط اشاره نمود. مزایای استفاده از TiO_2 غیر سمی، ارزان و در دسترس بودن و پایداری شیمیایی و بیولوژیکی است. TiO_2 به علت جذب اشعه فرابنفش و پایداری زیاد، به میزان زیادی برای تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات شیمیایی در محیط‌های آبی استفاده می‌شود [۹، ۱۰]. به طوری که Jan Sima و Pavel Hasal

آزمایشات فتوکاتالیستی. مقدار اولیه نانوذرات TiO_2 (۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۵) گرم بر لیتر، غلظت اولیه سورفاکتانت (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰) میلی گرم بر لیتر، pH اولیه (۵، ۷، ۹)، و مدت زمان واکنش ۱۵ الی ۱۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد. قبل از تابش UV، محلول سنتتیک به مدت ۲۰ دقیقه در تاریکی توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه هم زده شد تا هر گونه جذب و واجذب به تعادل برسد. در طول آزمایش نیز محلول مذکور به طور مداوم توسط همزن مغناطیسی مدل (Heidolph MR-۳۰۰۱) با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. با تغییر یک متغیر و ثابت نگه داشتن دیگر متغیرها، تعداد نمونه مورد نیاز ۳۰ نمونه سنتتیک به دست آمد. نمونه‌ها در زمان‌های مختلف تابش، برداشت و با دستگاه سانتریفوژ مدل (maximum 3800 rpm-150-Centrifuge) به مدت ۳۰ دقیقه با دور ۳۵۰۰ سانتریفوژ گردید. جهت حذف ذرات کاتالیست از فیلتر μ ۰/۴۵ استفاده شد.

برای اندازه‌گیری غلظت سورفاکتانت، ۱۰ سی سی از نمونه سانتریفوژ شده به یک قیف جداکننده ۲۵ میلی لیتری اضافه شد، سپس ۱۰۰ میکرولیتر محلول آکریدین ارنج ۰/۰۰۵ مولار، ۱۰۰ میکرولیتر اسیداستیک غلیظ و ۵ سی سی تولوئن به آن اضافه و به مدت ۱ دقیقه با همزن مخلوط شد. جذب محلول بالایی در مقابل شاهد تولوئن با دستگاه اسپکتروفتومتری دوپرتیوی مدل (Shimadzu, Japan-1800)-uv در طول موج ۴۶۷ نانومتر اندازه‌گیری شد قبلاً جهت تعیین طول موج حداکثر جذب (SDS)، طیف جذبی آلاینده در محدود ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر تعیین گردید [۱۲، ۴]. سپس آزمایش‌ها تحت شرایط بهینه (مقدار نانوذره و pH)، به دست آمده با محلول سنتتیک، بر روی محلول واقعی (فاضلاب کارخانه نوشابه سازی زمزم کرمان) نیز انجام شد. ابتدا پارامترهای TSS، BOD، COD و دترجنت آنیونی در فاضلاب واقعی اندازه‌گیری شد. در نیمه‌مهر ماه ۱ نمونه جمعاً ۴ نمونه فاضلاب خام از حوضچه متعادل‌سازی تصفیه خانه فاضلاب

لامپ UV با استفاده از لوکس متر HAGNER-EC1 اندازه‌گیری شد شمای فتوراکتور استفاده شده در این تحقیق در شکل ۱



نشان داده شده است.

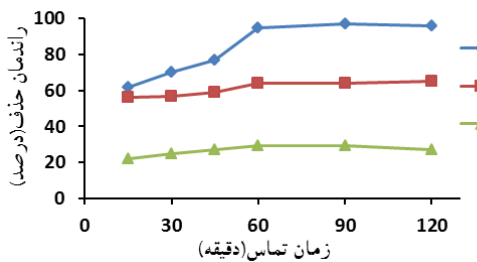
شکل ۱. شماتیک فتوراکتور مورد استفاده جهت آزمایشات فتوکاتالیستی

برای تهیه نمونه سنتتیک سورفاکتانت، محلول mg/L ۱۰۰۰ از پودر (SDS) تهیه شد. غلظت‌های مورد نظر (SDS) از رقیق‌سازی محلول استوک تهیه شد. برای تنظیم pH از اسید سولفوریک و سود ۱ نرمال استفاده شد. اندازه‌گیری مقادیر pH توسط دستگاه pH متر مدل HANNA-pH 211 Microprocessor صورت گرفت. نانوذره TiO_2 از شرکت نانوپارس لیما، پودر SDS جهت ساخت محلول سنتتیک و بقیه مواد شیمیایی لازم از شرکت مرک آلمان تهیه شد. تعداد ۳۰ نمونه سنتتیک در شرایط مختلف (زمان واکنش، مقدار نانوذره، غلظت سورفاکتانت سنتتیک و pH) مورد آزمایش قرار گرفت. نانو ذره دی اکسید تیتانیوم استفاده شده در تحقیق دارای سطح ویژه g/m^2 ۶۰، اندازه ۲۰ نانومتر، درصد خلوص ۹۹/۹٪ و چگالی g/m^3 ۰/۷ می‌باشد. مشخصات پودر سورفاکتانت (SDS) تهیه شده از شرکت مرک در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱. مشخصات فیزیکی و شیمیایی سورفاکتانت آنیونی سدیم دودسیل

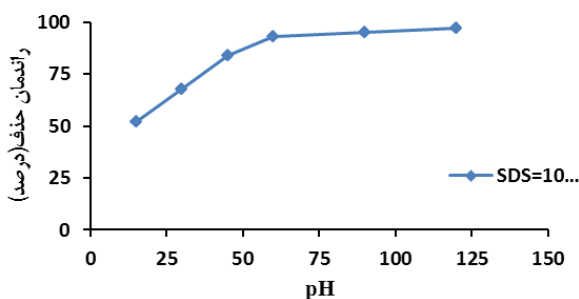
سولفات	نام تجاری
سدیم دو دسیل سولفات	ساختار شیمیایی
	طبقه شیمیایی
آنیونی	فرمول مولکولی
$n-C_{12}H_{25}SO_4Na$	درجه خلوص
۹۹٪	وزن مولکولی
۲۸۸/۳ (گرم بر مول)	

در بررسی تاثیر pH، بر میزان کارایی فرآیند حذف سورفاکتانت آنیونی (SDS) با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L در pH های ۵، ۷، و ۹ با مقدار بهینه نانوذره ۰/۷۵ g/L، راندمان حذف به ترتیب ۹۴، ۶۱ و ۲۷ درصد به دست آمد. لذا pH بهینه (pH=۵) جهت انجام آزمایش انتخاب شد. نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. تاثیر pH بر روی کارایی فرآیند حذف (مقدار دی‌اکسید تیتانیوم ۰/۷۵g/l غلظت سورفاکتانت ۱۰۰mg/l)

در بررسی تاثیر زمان تابش بر روی کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیستی سورفاکتانت آنیونی با غلظت ۱۰۰ mg/L، زمان‌های تابش ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه، تحت شرایط pH و مقدار نانوذره بهینه‌تر نظر گرفته شد. در نتیجه کارایی فرآیند حذف به ترتیب ۸۴، ۶۸، ۵۲، ۹۳، ۹۵ و ۹۷ حاصل شد. نتایج تاثیر زمان تماس در غلظت ۱۰۰ mg/L در شکل ۳ ارائه شده است.



شکل ۳. تاثیر زمان تماس (مقدار ۰/۷۵g/l نانوذره TiO₂ و pH=۵)

با توجه به شکل ۴ در بررسی تاثیر غلظت اولیه سورفاکتانت سنتتیک بر کارایی حذف فتوکاتالیستی، در غلظت‌های (۲۵ mg/L، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰)، تحت شرایط pH بهینه و مقدار نانوذره بهینه به ترتیب راندمان کارایی حذف ۹۸، ۹۵، ۹۳، ۸۸ و ۷۴ درصد حاصل شد. با توجه به

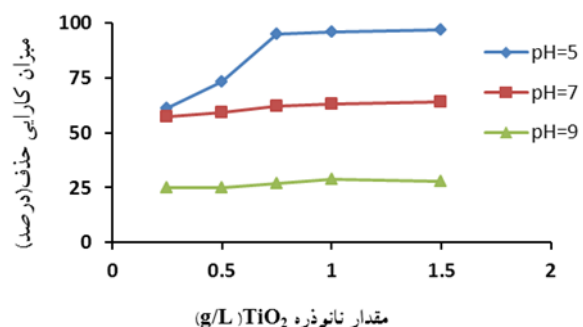
کارخانه نوشابه‌سازی زمزم تهیه گردید. کلیه آزمایش‌ها طبق روش‌های استاندارد آب و فاضلاب چاپ بیستم انجام شد [۱۳]. آنالیز داده‌ها با آمار توصیفی انجام شد.

نتایج

کیفیت فاضلاب خام ورودی به تصفیه‌خانه فاضلاب (کارخانه نوشابه‌سازی زمزم کرمان) از نظر مقدار COD، BOD، TSS و دترجنت در فاصله زمانی مهر الی دی ماه سال ۱۳۹۲ سه بار اندازه‌گیری شد. میانگین غلظت BOD، COD و TSS و دترجنت به ترتیب ۱۴۰۰، ۵۴۰، ۲۵۵ و ۲۹۰ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شد.

نتایج آنالیز، نتایج حاصل از کارایی فرآیند فتوکاتالیستی در حذف سورفاکتانت آنیونی سدیم دو دسیل سولفات از محلول‌های سنتتیک و محلول واقعی در pH (۵، ۷، ۹)، میزان غلظت نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم (۰/۷۵، ۰/۵، ۰/۲۵)، غلظت اولیه سورفاکتانت (۲۰۰، ۱۵۰، ۱۰۰، ۷۵، ۵۰، ۲۵) و زمان واکنش (۱۲۰، ۹۰، ۶۰، ۴۵، ۳۰، ۱۵) در نمودارهای (۱-۵) نشان داده شده است.

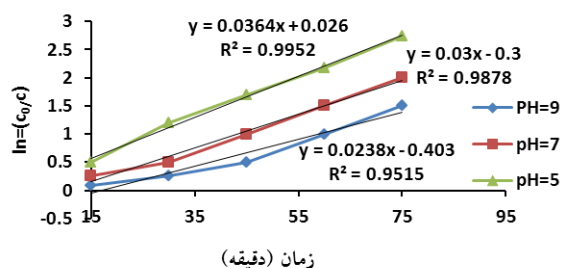
در بررسی تاثیر مقادیر ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱ و ۱/۵ نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم، با توجه به نمودار ۱، کارایی حذف سورفاکتانت آنیونی با غلظت ۱۰۰ mg/L و pH=۵ به ترتیب ۶۱، ۷۳، ۹۴، ۹۵ و ۹۶ درصد حاصل شد. در مقادیر بالاتر از ۰/۷۵ g/L نانوذره TiO₂ راندمان فرآیند حذف جزئی بود. در نتیجه مقدار بهینه نانوذره ۰/۷۵ g/L در نظر گرفته شد.



شکل ۴. تاثیر مقدار نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم (زمان ۶۰ دقیقه، غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سورفاکتانت)

معادله خطی (۲) $\ln(C_0/C) = kt$

در این رابطه، k ثابت سینتیک (min^{-1})، C_0 غلظت اولیه، C غلظت سورفاکتانت بعد از زمان تابش t ، و t زمان تابش می باشد. سنتیک کارایی حذف فتوکاتالیستی سورفاکتانت آنیونی (SDS) در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶. نمودار سینتیک کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیستی (mg/L) ۱۰۰

$$(\text{TiO}_2 = 0.75 \text{ g/L}, C_0 = \dots)$$

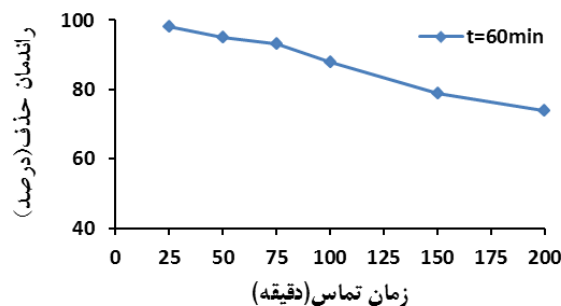
با توجه به شکل ۱ کاهش غلظت آلاینده سورفاکتانت آنیونی SDS با گذشت زمان واکنش، الگوی خطی دارد. بنابراین، سینتیک واکنش از معادله درجه اول پیروی می نماید.

بحث و نتیجه گیری

نتایج حاصل از تأثیر زمان تابش بر روی کارایی حذف سورفاکتانت آنیونی نشان داد که، با افزایش زمان تماس از ۱۵ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه، کارایی فرآیند حذف سورفاکتانت از ۵۲/۵ درصد به ۹۷ درصد افزایش خواهد یافت. افزایش تابش پرتو UV با سطح TiO_2 باعث آزاد شدن جفت الکترون-حفره (e^-/h^+) خواهد شد. با افزایش زمان تشعشع پرتو UV میزان الکترون های بیش تری تولید شده و در نتیجه میزان کارایی حذف افزایش خواهد داشت [۱۵]. در مطالعه ای که توسط Maria Visa و همکاران در سال ۲۰۱۳ در رومانی صورت گرفت، مشاهده شد با افزایش زمان تابش، راندمان حذف سدیم دودسیل بنزن سولفات SDS افزایش می یابد، که با نتیجه این بررسی مطابقت داشت [۷].

pH محلول نقش مهمی در واکنش فتوکاتالیستی داشت به نحوی که کارایی فرآیند حذف سورفاکتانت آنیونی (SDS) با کاهش pH افزایش یافت. به این دلیل که در pH پایین سطح

نمودار شماره ۳ مشاهده می گردد که کارایی فرآیند حذف با افزایش غلظت اولیه سورفاکتانت (SDS) کاهش می یابد.



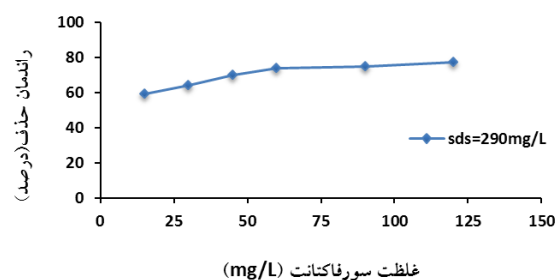
شکل ۴. تأثیر غلظت های مختلف سورفاکتانت ($\text{pH}=5$)، نانوذره دی اکسید تیتانیم (0.75 g/L)، زمان ۶۰ دقیقه

غلظت اولیه سورفاکتانت در فاضلاب واقعی 290 mg/L اندازه گیری شد. با بهره گیری از شرایط بهینه در pH برابر با ۵ و مقدار 0.75 g/L نانوذره دی اکسید تیتانیم، در زمان های تابش (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰) دقیقه راندمان حذف فرآیند فتوکاتالیستی برای محلول واقعی به ترتیب ۵۹، ۶۴، ۷۰، ۷۴، ۷۵، ۷۸ درصد حاصل شد.

شکل ۵. راندمان فرآیند فتوکاتالیستیدر حذف سورفاکتانت از فاضلاب واقعی

$$(\text{pH}=5, \text{nanoparticle} = 0.75 \text{ g/L})$$

مطالعه سینتیک جذب. با توجه به غلظت کم اولیه

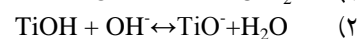
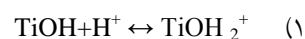


سورفاکتانت آنیونی (SDS) مشخص گردید سینتیک تجزیه سورفاکتانت آنیونی (SDS) توسط روش فتوکاتالیستی از مدل درجه اول لانگمویر - هنشلود پیروی می نماید [۱۱، ۱۴].

$$K1t = [dt/C_0]d \quad (۱)$$

شد. حذف فتوکاتالیستی سورفاکتانت آنیونی (SDS) با افزایش غلظت اولیه سورفاکتانت، به دلیل جذب مولکول‌های بیش‌تر بر روی سطح نانوذره TiO_2 کاهش می‌یابد. افزایش میزان جذب بر روی سطح نانوذره از واکنش مولکول‌های سورفاکتانت با حفره‌های فوتونی تولید شده و رادیکال هیدروکسیل ($HO\cdot$) به علت عدم تماس مستقیم بین آن‌ها جلوگیری می‌کند لذا کارایی فرآیند کاهش می‌یابد [۲۰]. در مطالعه‌ای که توسط محوی و همکاران در سال ۲۰۱۲ در ایران بر روی حذف فتوکاتالیستی آلکیل بنزن سولفونات خطی LAS صورت گرفت، مشخص شد با افزایش غلظت LAS از ۵ به ۵۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف آلکیل بنزن سولفونات خطی از ۹۵ درصد به ۴۱ درصد کاهش می‌یابد. که با نتایج حاصل از مطالعه حاضر مطابقت دارد [۱۱]. با توجه به نتایج به دست آمده، با افزایش زمان واکنش از ۱۵ به ۱۲۰ دقیقه راندمان حذف فتوکاتالیستی سورفاکتانت آنیونی سدیم دو سیل سولفات از فاضلاب واقعی تحت شرایط بهینه (مقدار نانوذره 0.75 g/L و $\text{pH}=5$) به ترتیب از ۵۹ درصد به ۷۷ درصد افزایش یافت. راندمان فرآیند حذف سورفاکتانت تحت شرایط بهینه، برای محلول واقعی در مقایسه با محلول سنتتیک کم‌تر بود. در واکنش فتوکاتالیستی تعدادی از رادیکال‌های هیدروکسیل، جهت اکسیداسیون ترکیبات مواد شیمیایی از جمله COD موجود در فاضلاب مصرف می‌شوند. هم‌چنین مقدار نسبتاً بالای TSS موجود در نمونه واقعی در کاهش شدت لامپ UV بر کل محلول اثرگذار است. در نتیجه، راندمان حذف سورفاکتانت از نمونه واقعی کاهش می‌یابد. در این پژوهش برای تامین منبع نور از لامپ (30) UV وات استفاده شد که یک لامپ فشار متوسط بوده و تابش شدیدتر در ناحیه UV-C دارند و به دلیل بازده تابشی بالاتر در تصفیه‌خانه‌های با ظرفیت بالا به‌کار می‌روند، اما این لامپ‌ها دارای معایبی نیز هستند. هم‌چنین این نوع لامپ‌ها به دلیل کاهش زمان تجربه سبب افزایش کارایی فرآیند فتوکاتالیستی می‌شوند، ولی سبب افزایش دمای محلول نمونه می‌گردند به صورتی که جهت کاهش دما استفاده از سیستم‌های خنک‌کننده ضروری می‌باشد.

نانوذرات TiO_2 دارای بار مثبت بیش‌تری بوده، که میزان تجزیه در محیط اسیدی بیش‌تر شده و باعث جذب بیش‌تر سورفاکتانت آنیونی می‌گردد. در نتیجه کارایی حذف افزایش می‌یابد [۲۰، ۱۹]. بار سطح TiO_2 مطابق رابطه زیر به ترتیب مثبت و منفی است.



بنابراین سطح TiO_2 در محیط اسیدی دارای بار مثبت است و جذب سورفاکتانت آنیونی از طریق گروه آنیونی SO_3^- بر روی سطح مثبت TiO_2 در pH اسیدی راحت‌تر اتفاق می‌افتد. در تحقیقی که محوی و همکاران در سال ۲۰۱۲ در ایران بر روی حذف فتوکاتالیستی آلکیل بنزن سولفونات خطی LAS با استفاده از نانوذره TiO_2 انجام دادند به این نتیجه رسیدند که در شرایط pH اسیدی میزان حذف نسبت به pH خنثی و بازی سریع‌تر صورت می‌گیرد و در واقع حذف کامل (LAS) در زمان کم‌تری رخ می‌دهد. که با نتایج به دست آمده در پژوهش حاضر هم‌خوانی دارد [۱۱].

در بررسی تاثیر میزان اولیه کاتالیست، کارایی فرآیند حذف سورفاکتانت در pH بهینه برابر با ۵، با افزایش مقدار نانوذره از 0.25 g/L به 1.5 به ترتیب از ۶۱ درصد به ۹۴ درصد افزایش داشت. با افزایش میزان کاتالیست تعداد جایگاه‌های فعال در سطح کاتالیست افزایش یافته که سبب افزایش جذب پرتو UV شده، در نتیجه باعث افزایش راندمان حذف سورفاکتانت آنیونی خواهد شد [۱۸، ۱۶]. افزایش کارایی حذف سورفاکتانت آنیونی با ازدیاد مقدار نانوذره بهینه اثری جزئی است. به این دلیل که با ازدیاد مقدار نانوذره، کلوخه شدن نانوذره رخ داده و از شدت لامپ UV کاسته خواهد شد [۱۷]. در مطالعه‌ای که Maria Visa و همکاران در ۲۰۱۳ در رومانی با استفاده از TiO_2 بر روی حذف سدیم دودسیل بنزن سولفات SDBS انجام دادند مشخص نمودند که افزایش کاتالیست تا حد معینی بر روی کارایی فرآیند حذف موثر است که با نتیجه این بررسی مطابقت داشت [۷].

افزایش غلظت سورفاکتانت از ۲۵ به 200 mg/L ، باعث کاهش راندمان حذف در pH بهینه از ۹۸ درصد به ۷۴ درصد

oxidation process UV/H₂O₂. J Lectur Civil Eng 2012; 4:1-9. (Persian).

[5] Olmez-Hanci T, Arslan-Alaton I, Basar G. Multivariate analysis of anionic, cationic and nonionic textile surfactant degradation with the H₂O₂/UV-C process by using the capabilities of response surface methodology. J Hazard Mater 2010; 148:430-470.

[6] Kowalska I. Surfactant removal from water solutions by means of ultrafiltration and ion exchange. Desalination 2008; 221: 351-357.

[7] Visa M, Duta A. TiO₂/fly ash novel substrate for simultaneous removal of heavy metals and surfactants. Chem Eng J 2013; 223: 860-868.

[8] Sima J, Hasal P. Photocatalytic degradation of textile dyes in a TiO₂/UV system. J Chem Eng Trans 2013; 32:79-84.

[9] Doménech J, Peral J. Removal of toxic cyanide from water by heterogeneous photocatalytic oxidation over ZnO. Sol Ener 1988; 41: 55-59.

[10] Ghodsian M, Ayati B, Ganjidoust H. Determination of optimum amounts of effective parameters in reactive dyes removal using photocatalytic reactions by immobilized TiO₂ nano particles on concrete surface water and wastewater. J Water Wastewater 2012; 3:45-53. (Persian).

[11] Mahvi AH, Ghanbariyan M, Nabi Zadeh R, Nasseri S, Naddafi K. Photocatalytic degradation of alkyl benzene sulfonate (LAS) from aqueous solution using TiO₂ nanoparticles. J Water Wastewater 2012; 1:2-9. (Persian).

[12] Adac A, Bandyopadhyay M, Pal A. Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina a case study. Phys Eng 2005; 254:165-171.

[13] Clesceri Lenore S, Greenberg AE, Eaton Andrew D. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. Baltimore: United Book Press Inc; 1998

[14] Vinu R, Madras G. Kinetics of simultaneous photocatalytic degradation of phenolic compounds and reduction of metal ions with Nano-TiO₂. Environ Sci Technol 2007; 42: 913-919.

[15] Asadi A, Dehghani MH, Zare MR, Rahmani A, Golestani Far H. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using process UV / ZnO UV/H₂O₂ and UV/TiO₂. J North Khorasan Univ Med Sci 2011; 4:7-13. (Persian).

[16] Das DP, Parida K, De BR. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over titania pillared zirconium phosphate and titanium phosphate under solar radiation. J Mol Catal A: Chem 2006; 245: 217-224.

[17] Malakootian M, Hashemi Chlych M. Efficiency of photocatalytic process with silica nanoparticles compared with zirconium removing divalent nickel from aqueous solutions and determining the optimum conditions for removal. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 93: 87-96. (Persian).

[18] Marugun J, Van Grieken R, Cassano AE, Alfano OM. Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions. Appl Catal B: Environ 2008; 48: 60-85.

[19] Samarghandi MR, Shirzad Siboni M, Maleki A, Jafari SJ, Nazmi F. Determine the kinetics and efficiency of photocatalytic titanium dioxide process removal days reactive black 5 (RB5) and cyanide from aqueous solutions. J Mazandaran Univ Med Sci 2011; 21:44-52. (Persian).

[20] Muruganandham M, Sobana N, Swaminathan M. Solar assisted photocatalytic and photochemical degradation of reactive black. J Hazard Mater 2006; 137: 1371-1376.

بهترین راندمان حذف با بهره‌گیری از فرایند فتوکاتالیستی UV/TiO₂، در pH اسیدی، میزان دی‌اکسید تیتانیوم ۰/۷۵ g/L و مدت زمان ۶۰ دقیقه برای نمونه‌های سنتتیک در غلظت ۱۰۰ mg/L سورفاکتانت آنیونی SDS به میزان ۹۵ درصد حاصل شد. راندمان فرآیند حذف تحت شرایط بهینه برای محلول واقعی ۷۴ درصد حاصل شد. هم‌چنین با توجه به پایین بودن غلظت اولیه سورفاکتانت آنیونی در این تحقیق سینتیک واکنش از معادله درجه اول لانگمویر-هنشلود پیروی نمود. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان از فرایند فتوکاتالیستی UV/TiO₂ در حذف غلظت‌های پایین سورفاکتانت آنیونی (SDS) از فاضلاب استفاده نمود.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاصل بخشی از پایان‌نامه دانشجویی در مقطع کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط می‌باشد که در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان و با حمایت معاونت تحقیقات و فن‌آوری این دانشگاه به انجام رسیده است. بدین وسیله از همکاری تمامی عزیزان تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

منابع

[1] Ebrahimi A, Ehrampoosh MH, Samaie MR, Ghelmani V, Talebi V, Dehghan M, et al. Removal efficiency of linear alkyl benzene sulfonate (LAS) in Yazd stabilization pond. J Wastewater 2011; 4:38-43. (Persian).

[2] Guang Guo Y. Behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. Int J Environ 2004; 32: 417-431.

[3] Ayranci E, Duman O. Removal of anionic surfactants from aqueous solutions by adsorption onto high area activated carbon cloth studied by in situ UV spectroscopy. J Hazard Mater 2007; 148: 75-82.

[4] Ahmad Mousa Abad N, Mousavi GH. Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate from wastewater with advanced

Efficiency of titanium dioxide photocatalytic activity in removing anionic surfactant of sodium dodecyl sulfate from waste water

Mohammad Malakootian (Ph.D)¹, Kamyar Yaghmaeian (Ph.D)^{*2}, Rasoul Momenzadeh (MS.c)³

1 - Environmental Health Engineering Research Center and Dept. of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

2 - Dept. of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3 - Dept. of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

(Received: 20 Jul 2014; Accepted: 22 Oct 2014)

Introduction: The over use of surfactants, detergents and their draining have always been a problem for preserving water resources. Surfactants' physical and chemical properties, especially their poor biodegradability, made them resistant to biological treatments. The aim of the present study was to assess the efficiency of titanium dioxide photocatalytic activity in removing anionic surfactant from the sewage water.

Materials and Methods: The research was performed using a Basic – applied method. The batch experiment was conducted by using a Photocatalytic reactor in the Environmental Health Research Center, Kerman University within the period of October – December 2013. The Performance of photo catalysis for the removal of anionic surfactant was assessed with variables such as, nano particles (0.25-1.5 g/L), PH (5-7-9), surfactant concentration, and UV irradiation time. Premiere experiments were conducted on synthetic wastewater and under the optimal condition they were continued with samples of real solutions. Surfactant was measured by spectrophotometer.

Results: The maximum removal efficiency (95 %) was achieved with synthetic solution under the optimal conditions of pH =5, nano particle 0.75g/L, initial concentration of surfactant 100mg/L and 60min exposure time. The activity process followed Langmuir - Hinshelwood kinetics. The removal process with real solutions (wastewater beverage chime) failed to 74% under the optimal conditions.

Conclusion: Study showed the high efficiency of photocatalytic processing for the removal of soluble synthetic anionic surfactant under optimal conditions. The efficiency was much lower when used with real-solutions and high anionic surfactant concentrations.

Keywords: Sodium Dodecyl Sulfate, Titanium, Photochemistry, Wastewater

*Corresponding author: Tel: +98 2188954914

K_yaghmaeian@yahoo.com