

# بررسی تأثیر عوامل مختلف بر کارایی روش اولتراسونیک در تصفیه پساب ثانویه

سکینه حدادی<sup>۱</sup> سیمین ناصری<sup>۲</sup> فروغ واعظی<sup>۳</sup> امیرحسین محوی<sup>۴</sup> رامین نبی‌زاده<sup>۴</sup>

(دریافت ۸۵/۶/۱۱ پذیرش ۸۶/۵/۹)

## چکیده

تصفیه سونوشیمیایی که باعث تجزیه ترکیبات از طریق واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل و تجزیه حرارتی می‌شود، یکی از فرآیندهای جدید اکسیداسیون پیشرفته است که می‌تواند کارایی مطلوبی در حذف مقادیر جزئی اغلب مواد آلی از محیط‌های آبی داشته باشد. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل تولید و استفاده از رادیکال هیدروکسیل به عنوان یک اکسیدان قوی برای تجزیه ترکیبات است. سرعت تجزیه ترکیبات به وسیله اولتراسوند متأثر از عوامل مختلف است. در این تحقیق اثر غلظت اولیه مواد آلی، pH، غلظت آب اکسیژنه و میزان ذرات معلق بر تجزیه مواد آلی پساب ثانویه به وسیله اولتراسوند مورد بررسی قرار گرفت و آزمایش COD به عنوان اندیس تعیین مواد آلی در نظر گرفته شد. برای انجام این پژوهش از حمام اولتراسوند در دو فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلو هرتز استفاده شد. نتایج نشان داد که حضور مواد آلی با غلظتی در محدوده ۲۰ تا ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر باعث کاهش کارایی حذف این مواد به وسیله اولتراسوند می‌شود ( $p < 0.05$ ). افزودن هیدروژن پراکسید و ذرات معلق، کارایی حذف را افزایش می‌دهد. البته تأثیر هیدروژن پراکسید بستگی به غلظت آن دارد. این ماده شیمیایی در غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر به تنهایی و توأم با اولتراسوند تأثیری بر کارایی تصفیه ندارد ولی در غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر باعث افزایش کارایی حذف مواد آلی به وسیله اولتراسوند می‌شود ( $p < 0.01$ ). تغییر pH در سه محدوده اسیدی ( $pH=3$ )، خنثی ( $pH=7$ ) و قلیایی ( $pH=11$ ) تأثیری بر کارایی حذف مواد آلی به وسیله اولتراسوند و ترکیب اولتراسوند و آب اکسیژنه نداشت ( $p > 0.05$ ). افزایش TSS به مقدار ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، کارایی حذف را حدود ۴۰ درصد افزایش داد. بنابراین می‌توان گفت افزودن TSS و هیدروژن پراکسید کارایی اولتراسوند را بالا برده در حالی که افزایش غلظت آلاینده‌های آلی، کارایی حذف آنها را به وسیله این فناوری کاهش می‌دهد؛ بعلاوه تغییرات pH تأثیری بر تصفیه ندارد.

**واژه‌های کلیدی:** مواد آلی، پساب ثانویه، اولتراسونیک، ذرات معلق، پراکسید هیدروژن.

## Determining the Effects of Various Factors on the Effectiveness of Ultrasonic Treatment of Secondary Effluent

Sakineh Haddadi<sup>1</sup> Simin Naseri<sup>2</sup> Forough Vaezi<sup>3</sup> Amir Hossein Mahvi<sup>4</sup> Ramin Nabizadeh<sup>4</sup>

(Received Sep. 2, 2006 Accepted July, 31, 2007)

### Abstract

Sonochemical degradation which combines destruction of the target compounds by free radical reaction and thermal cleavage is a recent advanced oxidation process (AOP) with the potential to be effective for removing low concentrations of organic pollutants from aqueous streams. AOPs typically involve the generation and use of the hydroxyl free radical as a strong oxidant to destroy compounds. The decomposition rate of pollutants by ultrasound depends on various factors. In this study, the effects of pH, initial concentration, hydrogen peroxide addition, and TSS concentration on the decomposition of organics in the secondary effluent have been investigated. COD analysis was taken as the index for organic concentration and two ultrasonic frequencies of 35 kHz and 130 kHz were used for treatment of wastewater samples. Results indicated that increases in organic concentration within the range of 20-60 mg/L would decrease organic removal efficiency from wastewater ( $p < 0.05$ ). But this efficiency may be improved by increasing TSS and  $H_2O_2$  concentration levels. However, the

1. Former Grad. Student of Environmental Health, Department of Environmental Health, Tehran University of Medical Sciences, thekabir 2004@yahoo.com

2. Professor of Environmental Health, Tehran University of Medical Sciences

3. Assoc. Prof. of Environmental Health, Tehran University of Medical Sciences

4. Assistant Prof. of Environmental Health, Tehran University of Medical Sciences

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، thekabir 2004@yahoo.com

۲- استاد دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۳- دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۴- استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

effect of  $H_2O_2$  depends on its concentration such that no considerable increase was detected in organic removal efficiency with  $\leq 5$  mg/L of this chemical. Higher organic removal efficiencies can be expected only when  $H_2O_2$  is added at a concentration level of 20 mg/L ( $p < 0.01$ ). Changes in pH level had no detectable effect on organic removal and for either methods of treatment (the ultrasound or the combined ultrasound/ $H_2O_2$ ), the efficiency of organic treatment did not increase neither at an acidic pH (=3) nor at a basic pH (=11). This result clearly shows the independence of the treatment on pH. Finally, it is noteworthy that increased TSS level (30 mg/L) has a positive effect on ultrasound treatment so that a nearly 40 percent improvement was observed in organic removal efficiency in this experiment. It may be concluded that increased TSS and  $H_2O_2$  both increase the effectiveness of the ultrasound whereas, organic removal efficiency may decrease in this method as a result of increased concentration levels of these pollutants. Furthermore, pH variation was found to have no considerable effect on the treatment process.

**Keywords:** Organic Matter, Secondary Effluent, Ultrasonic, Suspended Solids, Hydrogen Peroxide.

## ۱- مقدمه

ترکیبات آلی هیدروفیلیک ممکن است در ناحیه بینابینی حباب و مایع اطراف و یا داخل مایع محاطی حباب به وسیله رادیکال‌های هیدروکسیل تجزیه شوند. مواد هیدروفوب و فرار، خیلی سریع در داخل حباب از طریق پیرولیز تجزیه می‌شوند. موادی که در داخل حباب تجزیه می‌شوند، سرعت تجزیه بالاتری نسبت به موادی دارند که در بیرون از حباب تجزیه می‌شوند. هر چه مواد نزدیک‌تر به حباب باشند سرعت تجزیه آنها بیشتر است، چون دسترسی به رادیکال‌ها راحت‌تر است و بنابراین اکسیداسیون مواد هیدروفیل و غیر فرار به وسیله اولتراسوند مشکل‌تر می‌شود. می‌توان با بهینه کردن هندسه راکتور و متغیرهای عملیات تا حدودی تجزیه این ترکیبات را بهبود بخشید. تشدید سرعت واکنش ترکیبات آلی در محیط‌های آبی به وسیله اضافه کردن کاتالیست امکانی دیگر برای افزایش کارایی فرآیند تجزیه است؛ همان‌گونه که کاتالیست  $TiO_2$  سرعت تجزیه تری کلروفلن را افزایش می‌دهد [۴].

تعداد زیادی از ترکیبات آلی هیدروفیلیک و هیدروفوبیک به وسیله اولتراسوند تجزیه می‌شوند. فرآیندهای دیگر از جمله UV،  $O_3$ ،  $H_2O_2$  و غیره نیز در ترکیب با اولتراسوند برای تجزیه مواد استفاده شده‌اند [۶]. فرآیندهای ترکیبی تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را افزایش داده و در نتیجه منجر به اکسیداسیون بهتر مواد آلی می‌شود [۷].  $H_2O_2$ ، تجزیه سونوشیمیایی p-کلروفلن را افزایش می‌دهد در صورتی که  $H_2O_2$  به تنهایی تأثیری بر حذف این ماده ندارد. در تلاشی دیگر برای افزایش سرعت تجزیه سونوشیمیایی، ویسچر<sup>۱</sup> و همکاران دریافتند اضافه کردن  $H_2O_2$  فقط تجزیه بعضی از ترکیبات آلی را افزایش می‌دهد [۸]. اضافه کردن آهن (II) نیز تجزیه ۱ و ۴ دی اکسان را افزایش داده و اضافه کردن آهن عنصری سرعت تجزیه  $CCl_4$  را ۴۰ برابر افزایش داد [۳]. تا زمان انجام این مطالعه در مورد استفاده از اولتراسوند برای تصفیه پیشرفته پساب ثانویه آزمایشی صورت نگرفته است و در

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در اکسید کردن ترکیبات آلی و پیچیده موجود در فاضلاب کاربرد دارند. در این فرآیندها رادیکال هیدروکسیل آزاد تولید می‌شود که یک اکسیدکننده قوی است. در حال حاضر فرآیندهای مختلفی برای تولید رادیکال هیدروکسیل وجود دارند. گاهی ترکیب دو یا چند نوع از این فرآیندها تولید رادیکال هیدروکسیل و در نتیجه سرعت تجزیه مواد را بهبود می‌بخشد [۱]. سونولیز به عنوان یک فرآیند اکسیداسیون پیشرفته قادر به تجزیه ترکیبات آلی است. اکسیدان‌های شیمیایی قدرت اکسیدکنندگی این فناوری را در تجزیه بعضی مواد آلی افزایش می‌دهند [۲]. پراکسید هیدروژن می‌تواند یکی از این اکسیدان‌ها باشد.

وقتی که محلول آبی تحت فرآیند اولتراسونیک قرار می‌گیرد گرادیان فشار زیادی در مایع ایجاد می‌شود که باعث ایجاد انبساط و انقباض حبابهایی در حد میکرون می‌شود. این فرآیند (کاویتاسیون صوتی) منجر به تشکیل نقاطی با دما و فشار بالا در درون محیط مایع می‌گردد [۳]. این نقاط داغ می‌توانند موجب تجزیه شیمیایی مواد شوند، بعلاوه در یک محیط آبی، رادیکال‌های  $H^0$  و  $OH^0$  که در نتیجه کاویتاسیون تشکیل می‌شوند، مواد آلی را در داخل و یا خارج از حباب تجزیه می‌کنند [۴]. برای غلبه بر نیروی کششی مایع به منظور تشکیل حبابهای کاویتاسیون، فشار زیادی لازم است. از نظر محاسباتی فشار صوتی لازم برای ایجاد کاویتاسیون در آب تقریباً ۱۵۰۰ اتمسفر می‌باشد. اگرچه در عمل کاویتاسیون در فشارهای پایین‌تر (کمتر از ۲۰ اتمسفر) نیز رخ می‌دهد. بدون شک حضور نقاط ضعیف در مایع، کشش سطحی را پایین می‌آورد. در حال حاضر شواهد کافی وجود دارد که نشان می‌دهند حضور مولکول‌های گاز در مایع موجب به وجود آمدن نقاط ضعیف هستند. همچنین وجود ذرات معلق و گازهایی که در شکاف این ذرات معلق، گیر افتاده‌اند نیز آستانه کاویتاسیون را پایین می‌آورند [۵].

<sup>1</sup> Visscher

بیشتر تحقیقات اثر اولتراسوند بر مواد آلی به صورت خاص مورد بررسی قرار گرفته و بر مجموع مواد آلی مطالعات کمی انجام شده است. در این مطالعه افزودن  $H_2O_2$  و TSS، اثر غلظت مواد آلی و pH بر تجزیه مواد آلی پساب ثانویه به وسیله اولتراسوند در دو فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- روش کار

### ۲-۱- برداشت نمونه‌ها

در این تحقیق، نمونه‌های واقعی پساب از تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری شهرک قدس و شهرک شوش تهران برداشت گردید. این دو تصفیه‌خانه به روش لجن فعال فاضلاب را تصفیه می‌نمایند. نمونه‌ها در فصل بهار و بین ساعت ۸ تا ۱۰ صبح برداشت شدند. به طور کلی ۱۰ نمونه برای آزمایش‌های اصلی برداشت شد. نمونه‌ها بلافاصله بعد از ته‌نشینی ثانویه و قبل از کلرزنی برداشت شده و حداکثر با تأخیر زمانی یک ساعت برای آنالیز به آزمایشگاه فرستاده شدند.

### ۲-۲- تصفیه و آنالیز نمونه

نمونه‌ها در حمام اولتراسوند با مشخصات ذکر شده در جدول ۱ تصفیه شدند. برای این کار تمامی نمونه‌ها در بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری در دستگاه قرار داده شد.

به منظور بررسی افزایش کارایی اولتراسوند با  $H_2O_2$ ، مقدار کمی  $H_2O_2$  تجاری (ساخت شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان) به تعدادی از نمونه‌ها اضافه شد. غلظت  $H_2O_2$  کاربردی در این آزمایش ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. مدت زمان لازم برای بررسی اثر این ماده بر کارایی اولتراسوند ۳۰ دقیقه بود. این زمان بر اساس پیش مطالعه انتخاب شده است. معمولاً  $H_2O_2$  باقیمانده در نمونه‌ها در آزمایش COD تداخل می‌نماید. چگونگی این عمل و نحوه رفع مزاحمت آن در آزمایش COD در قسمت بعد شرح داده شده است.

<sup>۱</sup> Merck

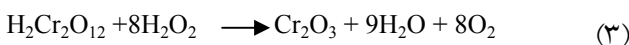
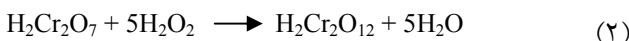
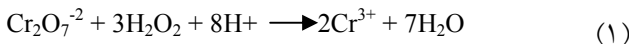
در این مطالعه اثر TSS نیز بر کارایی فناوری اولتراسوند در حذف مواد آلی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور TSS در دو محدوده (TSS اولیه پساب که کمتر از ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر بود و دیگری افزودن ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر TSS به پساب) آزمایش شد و برای افزایش TSS از خاک رس استفاده شد. زمانهای تماس برای تعیین این اثر ۱۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه بود.

آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق بر اساس روشهای ذکر شده در استاندارد متد انجام شده است [۹].

برای آنالیز آماری نمونه‌ها از نرم افزار SPSS استفاده شده است. آزمون مورد استفاده برای آنالیز اثر TSS بر کارایی حذف، آزمون t و آنالیز اثر سایر فاکتورها توسط آزمون Anova یک طرفه انجام شد.

### ۲-۳- مزاحمت $H_2O_2$ در آزمایش COD و رفع آن

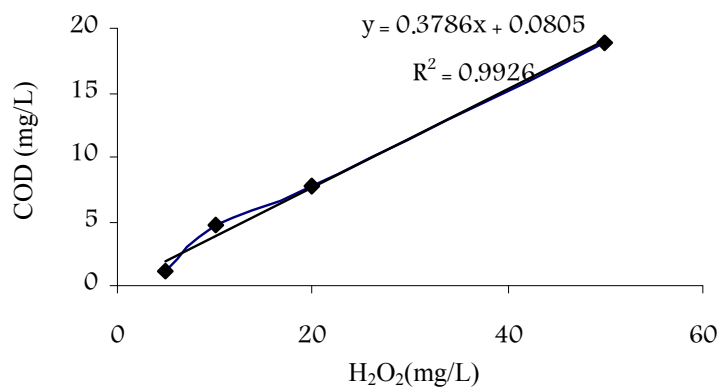
$H_2O_2$  طبق واکنش‌های زیر در آزمایش COD تداخل می‌نماید [۱۰]:



البته  $H_2O_2$  فرآر است ولی در نمونه‌های سنتتیک با افزودن برخی مواد این قابلیت را کاهش می‌دهند. در نتیجه بهترین راه حذف مزاحمت  $H_2O_2$  اندازه‌گیری باقیمانده آن در نمونه‌ها و تصحیح COD است. COD تولید شده توسط  $H_2O_2$  در آب مقطر در شکل ۱ نشان داده شده است. البته این آزمایش در ۳ تکرار انجام شده و نتایجی کاملاً مشابه به دست آمده است. برای اندازه‌گیری  $H_2O_2$  از دو طریق عمل شد: ۱- استفاده از کیت مدل Hach (برای غلظت‌های کمتر از ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) ۲- از طریق تیتراسیون با پرمنگنات پتاسیم ۰/۰۱ نرمال (برای غلظت‌های بیشتر از ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر).

جدول ۱- مشخصات دستگاه اولتراسوند

Elma TI-H-5, Germany	نوع ژنراتور
۲۵۰×۱۳۰×۱۵۰ سانتی‌متر	ابعاد
۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز	فرکانس
۲ عدد ترانس‌دیوسر پیژوالکتریک با قطر ۵ سانتی‌متر	تعداد و نوع ترانس‌دیوسر
۵۰۰ وات	شدت ورودی
۲۵ وات بر سانتی‌متر مربع	انرژی که در راکتور پخش می‌شود
۳/۷ لیتر	ظرفیت دستگاه اولتراسوند



شکل ۱- مقدار COD تولید شده ناشی از H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در آب مقطر

### ۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر غلظت مواد آلی بر کارایی حذف آنها به وسیله اولتراسوند شکل ۲ اثر غلظت اولیه را بر حذف مواد آلی به وسیله اولتراسونیک نشان می‌دهد. همان طور که در شکل مشخص است در هر دو فرکانس با افزایش غلظت، کارایی حذف کاهش می‌یابد. کارایی حذف غلظت ۱۸/۶ بیشتر از غلظت ۳۴ و کارایی حذف در غلظت ۳۴ بیشتر از ۵۸/۲ میلی‌گرم بر لیتر است. در غلظت ۱۸/۶ میلی‌گرم بر لیتر COD و در زمان ۶۰ دقیقه در فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز کارایی حذف برابر ۳۶/۵ درصد است، در صورتی که تحت همین شرایط کارایی حذف COD در غلظت ۵۸/۲ میلی‌گرم بر لیتر برابر ۲۶/۷ می‌باشد. ارتباط بین غلظت و کارایی حذف در چهار غلظت COD (۱۸/۶، ۳۴، ۴۹/۲ و ۵۸/۲) معنی‌دار است ( $p < 0.05$ ).

کاهش سرعت تجزیه در اثر افزایش غلظت را می‌توان به علت رقابت برای واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل در غلظتهای بالا دانست. علاوه بر آن وقتی غلظت در فاز مایع افزایش می‌یابد، ممکن است فشار جزئی در حبابهای کاویتاسیون افزایش یافته و در نتیجه دمای اضمحلال کاهش یابد که خود می‌تواند بر تجزیه برخی مواد مؤثر باشد. غلظت مواد همچنین می‌تواند در ناحیه تجزیه مواد (داخل حباب، ناحیه بینابینی و یا داخل محلول) و در نتیجه بر سرعت تجزیه مؤثر باشد [۱۱].

در مطالعه هوا<sup>۱</sup> و همکاران با ۱۰ برابر کردن غلظت CCl<sub>4</sub> تأثیری در ثابت سرعت تجزیه ایجاد نشد ولی سرعت تجزیه پارا- نیتروفلن با غلظت اولیه رابطه معکوسی نشان داد. در چورز<sup>۲</sup> و همکاران نیز نشان دادند غلظت اولیه اثر مهمی بر سینتیک تجزیه مواد آلی در محیط آبی دارد [۱۲]. در مطالعه مقایسه‌ای بین تجزیه

مواد فرآر و غیرفرآر نیز افزایش غلظت اولیه باعث کاهش سرعت تجزیه هم مواد فرآر و هم غیرفرآر شد [۱۳].

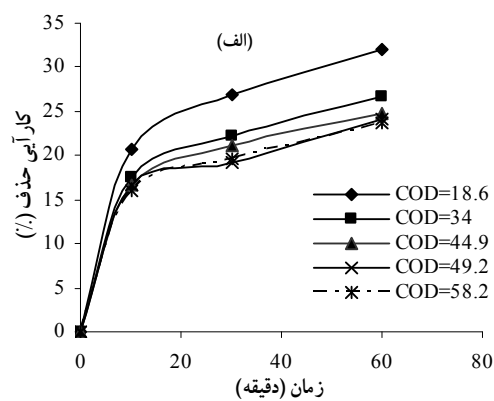
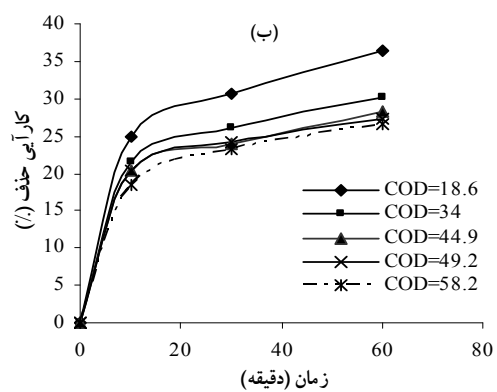
۳-۲- اثر TSS بر کارایی حذف COD به وسیله اولتراسوند شکل ۳ تجزیه مواد آلی پس‌آب ثانویه تحت اولتراسوند در دو غلظت از TSS را مقایسه می‌کند. چنانچه در این شکل مشاهده می‌شود حضور TSS سرعت تجزیه را افزایش می‌دهد. افزایش TSS به مقدار ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر کارایی را به مقدار ۳۶ تا ۴۴ درصد افزایش می‌دهد. میانگین کارایی در زمانها و فرکانسهای مختلف در پس‌آب واقعی ۲۴/۱ درصد و در پس‌آبی که TSS به آن اضافه شده حدود ۳۳/۶ درصد است که این تفاوت کارایی در دو غلظت TSS با  $p < 0.01$  معنی‌دار است؛ البته این افزایش به فرکانس بستگی ندارد ( $p > 0.05$ ).

حضور TSS، هسته‌های اضافی تولید می‌نماید که متعاقب آن تعداد حبابها و رادیکالها افزایش خواهد یافت. علاوه بر آن احتمال دارد آستانه کاویتاسیون به علت بخار و گازهای موجود در منافذ ذرات معلق پایین آید. به عبارت دیگر ذرات معلق نقش فیزیکی در طول تجزیه دارند و سطوح اضافی برای کاویتاسیون فراهم می‌آورند [۵].

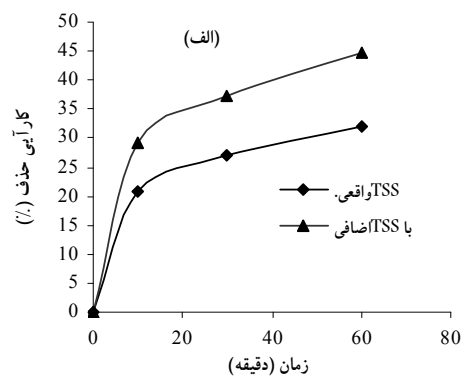
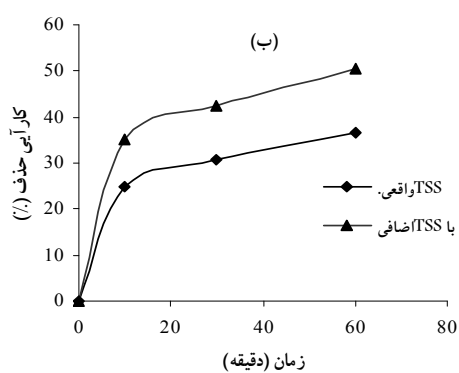
حضور ذرات معلق در مخلوط آبی ممکن است واکنش تجزیه‌ای H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> تشکیل شده در پدیده کاویتاسیون را افزایش داده و موجب افزایش رادیکال‌های آزاد تولید شده، شود. به عبارتی تشدید سرعت تجزیه ترکیبات آلی از طریق اضافه کردن ذرات معلق (کاتالیست) امکان دیگری برای افزایش کارایی فرآیند تجزیه به وسیله اولتراسونیک می‌باشد و این امر مزیت این فرآیند نسبت به برخی فرآیندها (مثل UV) است که کدورت و ذرات معلق باعث کاهش کارایی آنها می‌شود.

<sup>1</sup> Hua

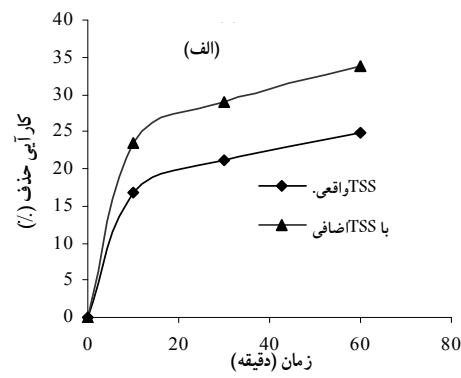
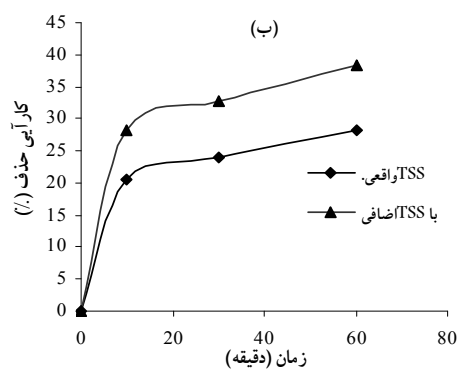
<sup>2</sup> Drijvers



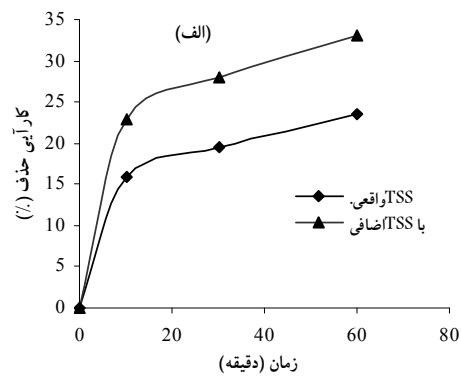
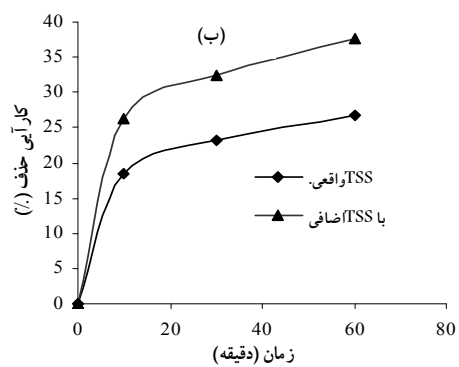
شکل ۲- اثر غلظت بر کارایی حذف COD پساب ثانویه در دو فرکانس ( الف: ۳۵ کیلوهرتز و ب: ۱۳۰ کیلوهرتز )



$COD=18.6 \text{ mg/L}$



$COD=44.9 \text{ mg/L}$



$COD=58.2 \text{ mg/L}$

شکل ۳- کارایی حذف COD به وسیله اولتراسوند در دو فرکانس ( الف: ۳۵ کیلوهرتز ، ب: ۱۳۰ کیلوهرتز )

در مقادیر مختلف ذرات معلق

در مطالعات گذشته اثر  $TiO_2$  به عنوان کاتالیست (به عنوان ذرات معلق عمل می‌کند)، برای افزایش کارایی حذف TCP (تری کلروفلنل) مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش این کاتالیست کارایی حذف افزایش یافت. اثر دقیق کاتالیستی این ماده مشخص نشد چون درحین آزمایش علاوه بر اثر کاتالیستی مقداری از TCP را جذب و واجذب می‌کرد. در مطالعه مذکور ۱۰۰ میلی لیتر تری کلروفلنل ۱۰۰ استفاده شد. افزودن ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر کارایی حذف را حدوداً ۱۰۰ درصد افزایش داد [۴].

**۳-۳- اثر  $H_2O_2$  بر کارایی حذف COD به وسیله اولتراسوند**  
به طور کلی تجزیه آهسته سونوشیمیایی مواد غیر فرار موضوع مورد بحثی برای اقتصادی کردن این فرآیند است. این مشکل به علت تجزیه ترکیبات غیر فرار از طریق واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل در داخل محلول است. رادیکال‌های هیدروکسیل که به وسیله اولتراسوند در آب تولید می‌شوند می‌توانند موجب تولید پراکسید هیدروژن شوند. به منظور بررسی تشدید اثر  $H_2O_2$  بر کارایی اولتراسوند در تجزیه مواد آلی چندین آزمایش در غلظتهای مختلف از  $H_2O_2$  اضافی انجام شده است.

جدول ۲ تأثیر  $H_2O_2$  در غلظتهای ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر بر مواد آلی پساب ثانویه در غلظت ۱۶/۹، ۳۴، ۴۵/۶ میلی گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. اثر  $H_2O_2$  در سه غلظت بالا بر غلظتهای

<sup>1</sup> Synergism

۱۳/۵ و ۱۷/۶ میلی گرم بر لیتر مواد آلی نیز مورد بررسی قرار گرفت که نتایج کاملاً مشابه با غلظت ۱۸/۶ میلی گرم بر لیتر حاصل شد.  $H_2O_2$  در غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر تأثیری بر مواد آلی پساب ندارد ولی در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر، COD را حدود ۱ تا ۲ میلی گرم بر لیتر کاهش می‌دهد و بدین ترتیب کارایی حذفی حدود ۳ تا ۵ درصد حاصل می‌شود. در غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر، کارایی به ۵ تا ۸ درصد افزایش می‌یابد البته از نظر آماری تفاوت کارایی‌ها در سه غلظت، معنی دار نیست ( $p > 0.05$ ). افزودن  $H_2O_2$  اثر اولتراسوند را تشدید می‌کند. این اثر کاتالیستی بستگی به غلظت  $H_2O_2$  دارد. در غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر کارایی در هر سه غلظت COD (۱۶/۸، ۳۴، ۴۵/۶ میلی گرم بر لیتر) ۶ تا ۱۲ درصد افزایش می‌یابد. در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر کارایی در حد ۳۶ تا ۵۰ درصد و در غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر کارایی حدود ۴۲ تا ۶۵ درصد قابل افزایش است. البته اثر کاتالیستی  $H_2O_2$  در غلظتهای ۵ و ۱۰ میلی گرم بر لیتر معنی دار نیست ( $p > 0.05$ ) ولی در غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر این اثر معنی دار است ( $p < 0.01$ ). نتایج حاصله تفاوتی در اثر کاتالیستی  $H_2O_2$  در فرکانس‌های مختلف نشان نمی‌دهند ( $p > 0.05$ ).

برای مثال می‌توان گفت  $H_2O_2$  در غلظتهای ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب حدود ۰/۴، ۱/۸ و ۳/۷ میلی گرم بر اولتراسوند کاهش COD به ترتیب به ۰/۷، ۴/۲ و ۷/۲ میلی گرم بر لیتر می‌رسد. دو توضیح محتمل برای افزایش تجزیه وجود دارد.

جدول ۲- تأثیر  $H_2O_2$  بر کارایی حذف مواد آلی به وسیله اولتراسوند

۴۵/۶		۳۴		۱۶/۹		COD (میلی گرم بر لیتر)
درصد حذف	باقیمانده	درصد حذف	باقیمانده	درصد حذف	باقیمانده	$H_2O_2$ (میلی گرم بر لیتر)
مورد ۱: بدون سونیکاسیون						
۰/۸۸	۴۵/۲	۰	۳۴	۰	۱۶/۹	۵
۳/۹۵	۴۳/۸	۲/۹۴	۳۳	۵/۳۳	۱۶	۱۰
۸/۱۱	۴۱/۹	۵/۸۸	۳۲	۶/۵۱	۱۵/۸	۲۰
مورد ۲: با سونیکاسیون (f=۳۵ kHz)						
۲۱/۲۷	۳۵/۹	۲۲/۳۵	۲۶/۴	۲۷/۲۲	۱۲/۳	۰
۲۲/۸	۳۵/۲	۲۴/۱۱	۲۵/۸	۲۹/۵۹	۱۱/۹	۵
۲۸/۹	۳۲/۴	۳۱/۴۷	۲۳/۳	۳۹/۶۴	۱۰/۲	۱۰
۳۴/۶	۲۹/۸	۳۶/۷۶	۲۱/۵	۴۲/۰۱	۹/۸	۲۰
مورد ۳: با سونیکاسیون (f=۱۳۰ kHz)						
۲۴/۱	۳۴/۶	۲۶/۲	۲۵/۱	۳۱/۳۶	۱۱/۶	۰
۲۵/۷	۳۳/۹	۲۹/۴	۲۴	۳۴/۳۲	۱۱/۱	۵
۳۳/۳	۳۰/۴	۳۷/۴	۲۱/۳	۴۳/۸	۹/۵	۱۰
۳۹/۹	۲۷/۴	۴۲/۶	۱۹/۵	۴۶/۱۵	۹/۱	۲۰

گذشته اثر pH بر مواد آلی خاصی بررسی شده است و به عنوان مثال این تحقیقات نشان دادند که ۴-نیتروفنل تحت شرایط اسیدی سریع‌تر تجزیه می‌شود، در صورتی که آنیلین در شرایط قلیایی کارایی حذف بهتری دارد. تولید  $H_2O_2$  طی سونولیز آب در حضور بافر فسفات در pH پایین و بالا کاهش می‌یابد و حداکثر مقدار تولید آن در pH حدود ۳/۲ رخ می‌دهد. pH باعث تغییر خصوصیات فیزیکی (مثل بار) مولکول‌ها می‌شود و نقش مهمی در تجزیه بعضی آلاینده‌های شیمیایی به وسیله فرآیند اولتراسونیک دارد. pH بهینه برای مواد مختلف، متفاوت است. اثر این پارامتر به علت تأثیر در خاصیت هیدروفوب و هیدروفیلی مواد و در نتیجه تأثیر در ناحیه تجزیه مواد است [۱۱].

#### ۴- نتیجه‌گیری

تجزیه سونوشیمیایی مواد آلی پساب ثانویه با افزودن پراکسید هیدروژن و TSS اضافی تحت تأثیر قرار می‌گیرد. این دو عامل باعث افزایش سرعت تجزیه می‌شوند در صورتی که افزایش غلظت مواد آلی، راندمان را کاهش می‌دهد. تغییر pH در مقادیر آزمایش شده (۳، حدود ۷ و ۱۱) اثری بر کارایی حذف نشان نداد. تجزیه مواد آلی به وسیله اولتراسوند متأثر از فاکتورهای مختلفی است که حتی بعضی از آنها هنوز ناشناخته هستند. حتی علت تأثیر بعضی از فاکتورهای شناخته شده نیز کاملاً مشخص نیست.

اول اینکه ممکن است مولکول‌های  $H_2O_2$  وارد حبابهای کائیتاسیون شده و به رادیکال OH شکسته شوند و سپس وارد محلول شده و باعث تجزیه قسمتی از مواد آلی شوند. دوم اینکه ممکن است  $H_2O_2$  مستقیماً مواد آلی را اکسید کند این اثر ممکن است اثر کاتالیستی ذرات معلق بر تأثیر  $H_2O_2$  باشد. مطالعات گذشته نشان می‌دهند در تجزیه سونوشیمیایی ترکیبات آلی فرآر که کمتر با رادیکال OH واکنش می‌دهند، با حضور  $H_2O_2$  تغییری حاصل نمی‌شود؛ اما تجزیه سونوشیمیایی ترکیبات غیرفرآر مانند ائوسین B با افزودن  $H_2O_2$  افزایش می‌یابد [۱۳].

می‌توان گفت در فرآیند اکسیداسیون به وسیله اولتراسوند، فرآیند اولتراسونیک دو نقش واکنش‌گر و کاتالیست را بازی می‌کند. به عنوان واکنش‌گر، اولتراسوند مسئول تجزیه سونولیتی مولکول آلی است و به عنوان کاتالیست، باعث سونولیز مولکول اکسیدان  $H_2O_2$  و تولید رادیکال‌های آزاد می‌شود که زنجیره پیچیده‌ای از تجزیه اکسیداتیو مولکول آلی را آغاز می‌نماید [۱۴].

#### ۳-۴- اثر pH

اثر pH در سه مقدار ۳، ۱۱ و pH حدود ۷ (pH اولیه پساب) بر کارایی حذف مواد آلی پساب به وسیله اولتراسوند و فرآیند ترکیبی  $H_2O_2$  و اولتراسوند مورد بررسی قرار گرفته است. در این سه مقدار، pH هیچ تأثیری بر کارایی حذف مواد آلی ندارد. در تحقیقات

#### ۵- مراجع

- 1- Tchobanglous, G., and Burton, F. (2003). *Wastewater engineering*, 4<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill, Metcalf and Eddy, New York.
- 2- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., and Tchobanglous, G. (2005). *Water treatment – principles and design*, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley and Sons, New York.
- 3- Beckett, M. A., and Hua, I. (2003). "Sonochemical decomposition of 1-4 dioxane by ferrous iron." *Water Research*, 37(10), 2372-2376.
- 4- Pandit, A. B., Gogate, P. R., and Mujumdar, S. (2001). "Ultrasonic degradation of 2:4:6 trichlorophenol in presence of  $TiO_2$  catalyst." 8(3), 227-231.
- 5- Mason, T., and Lorimer, J. P. (2002). *Applied sonochemistry : Uses in chemistry and processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Federal Republic of Germany.
- 6- Ragaini, V., Selli, E., Bianchi, C. B., and Pirola, C. (2001). "Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: kinetic and energetic comparison with other techniques." *Ultrasonics Sonochemistry*, 8(3), 251-258.
- 7- Naffrechoux, E., Chanoux, S., Petrier, C., and Suptil, J. (2000). "Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter." *Ultrasonics Sonochemistry*, 7(4), 255-259.
- 8- Teo, K. C., Xu, Y., and Yang, C. (2001). "Sonochemical degradation for toxic halogenated organic compounds." *Ultrasonics Sonochemistry*, 8(3), 241-246.

- 9 - WEF, APHA, and AWWA. (1992). *Standard methods for examination of water and wastewater*, 18<sup>th</sup> Ed, Washing ton D.C.
- 10- Talinli, I., and Anderson, G. K. (1992). "Interference of hydrogen peroxide on the standard code test." *Water Research*, 26(1), 107-110.
- 11- Jiang, Y., Petrier, C.H., and Waite, T. D. (2002). "Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution." *Ultrasonics Sonochemistry*, 9(3), 163-168.
- 12- Gaddem, K., and Cheng, H. M. (2001). "Effects of pressure, temperature, and pH on the sonochemical destruction of 1,1,1-trichloroethane in dilute aqueous solution." *Ultrasonics Sonochemistry*, 8(2), 103-109.
- 13- Goel, M. (2004). "Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds." *Water Research*, 38(9), 4247-4261.
- 14- Chemat, F., and Chemat, S. (2001). "Sono-oxidation treatment of humic substances in drinking water." *Ultrasonics Sonochemistry*, 8(3), 247-250.