

Using Advanced Oxidation Processes for Treatment of Wastewaters Containing Dimethyl Sulfoxide: A Review

Maryam Behroozeh¹, Mohsen Abbasi^{2*} and Shahriar Osfouri³

1- MSc. Student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Oil, Gas and Petrochemical Engineering, Persian Gulf University, Bushehr, Iran.

2- Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Oil, Gas and Petrochemical Engineering, Persian Gulf University, Bushehr, Iran.

3- Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Oil, Gas and Petrochemical Engineering, Persian Gulf University, Bushehr, Iran.

* Corresponding Author, Email: m.abbasi@pgu.ac.ir

Received: 8/8/2017

Revised: 2/7/2018

Accepted: 2/7/2018

Abstract

The use of dimethyl sulfoxide (DMSO) as a solvent for organic and inorganic compounds in various industries such as pharmaceutical, electronic and acrylic fiber manufacturing process has been increased in recent years. According to the growth of these industries in recent decades, treatment of DMSO wastewaters has become a serious concern. Although DMSO itself has low toxicity, the biological treatment of wastewater containing DMSO, is known to be difficult. According to limitations of biological treatment due to production of toxic compounds, advanced oxidation processes (AOPs) is considered as a most efficient method and the best one for purifying organic compounds which are resistant to conventional physical and chemical processes. In this study, some important AOPs such as extended and hybrid Fenton processes (photo-Fenton, electro-Fenton and photo-electro Fenton), ozone-based processes (O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV), UV/H_2O_2 and TiO_2/UV have been studied in the treatment of wastewaters containing DMSO. The efficiencies of these processes were also evaluated and discussed. Overall, it can be concluded that hybrid Fenton processes and ozone-based processes are more effective for removal of DMSO from wastewater.

Keywords: Advanced Oxidation Processes, DMSO, Hydrogen Peroxide, Ozone, Wastewater.

مروری بر تصفیه پساب‌های حاوی دی‌متیل سولفوکسید با استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته

مریم بهروزه^۱، محسن عباسی^{۲*} و شهریار عصفوری^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده نفت،

گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشکده نفت، گاز و پتروشیمی،

دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

۳- دانشیار مهندسی شیمی، دانشکده نفت، گاز و پتروشیمی،

دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران
* نویسنده مسئول، ایمیل: m.abbasi@pgu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۵/۱۷

تاریخ اصلاح: ۱۳۹۷/۰۴/۱۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۱۱

چکیده

در سال‌های اخیر، استفاده از دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) به‌عنوان حلال ترکیبات آلی و غیرآلی در صنایع مختلفی مانند داروسازی، الکترونیک و فرایندهای تولید الیاف آکریلیک رو به افزایش است. با توجه به رشد صنایع ذکر شده در دهه‌های اخیر، تصفیه پساب‌های DMSO یک نگرانی جدی محسوب می‌شود. اگرچه سمیت DMSO پایین است، اما تصفیه بیولوژیکی پساب‌های حاوی DMSO به‌علت تولید ترکیبات سمی، مشکل است. با توجه به محدودیت‌های تصفیه بیولوژیکی، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به‌عنوان بهترین و کارآمدترین روش برای تصفیه ترکیبات آلی مقاوم در برابر روش‌های فیزیکی و شیمیایی معمولی در نظر گرفته می‌شوند. در این مطالعه برخی از فرایندهای مهم AOPs مانند فرایندهای توسعه یافته و هیبریدی فنتون (فتوفنتون، الکتروفنتون و فتوالکتروفنتون)، فرایندهایی بر پایه ازن (O_3/UV ، O_3/H_2O_2 ، O_3/OH^\cdot)، UV/H_2O_2 و TiO_2/UV در تصفیه پساب‌های DMSO مورد مطالعه قرار می‌گیرد. علاوه بر این، کارایی این فرایندها مورد بحث و ارزیابی قرار گرفته است. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که فرایندهای هیبریدی فنتون و فرایندهایی بر پایه ازن در حذف DMSO از پساب مؤثرتر هستند.

کلمات کلیدی: پساب، DMSO، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، ازن، هیدروژن پراکسید.

بنابراین پساب DMSO نمی‌تواند با سایر پساب‌های آلی تصفیه شود. به‌طور معمول پساب‌های حاوی DMSO جمع‌آوری شده و به‌طور جداگانه به‌عنوان پساب صنعتی به‌کار گرفته می‌شود. از جمله فرایندهای مؤثر در زمینه تصفیه پساب DMSO، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۲ (AOPs) است (Koito et al., 1998).

۲- مفهوم فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته

مفهوم فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) اولین بار توسط Glaze et al. (1987) ارائه شد (Huang et al., 1993). در حقیقت آن‌ها، اکسیداسیون پیشرفته را به‌عنوان فرایند تصفیه آب، در دما و فشار نزدیک به محیط شامل تولید رادیکال هیدروکسیل ($\cdot\text{OH}$) دانست که به اندازه کافی در پاک‌سازی و پالایش آب مؤثر است (Munter, 2001). رادیکال آزاد هیدروکسیل به‌عنوان یک اکسنده شیمیایی و غیرانتخاب‌گر است که خیلی سریع با ترکیبات آلی سمی موجود در محیط (مانند آب و خاک) ترکیب شده و آن‌ها را از بین می‌برد (Mohajerani et al., 2009). در جدول ۱ قدرت اکسندگی رادیکال هیدروکسیل ($\cdot\text{OH}$) نسبت به کلر و اکسندهای مختلف آورده شده است (Glaze et al., 1987; Krzemińska et al., 2015).

دی‌متیل سولفوکسید^۱ (DMSO) به‌عنوان حلال ترکیبات آلی و غیرآلی در صنایع مختلفی مانند داروسازی، تهیه غشاهای پلیمری، صنایع رنگ‌سازی، الیاف آکریلیک و صنعت الکترونیک به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد (Lei et al., 2010). دی‌متیل سولفوکسید حلال آلی بسیار قطبی و فاقد پروتون است که دارای نقطه جوش بالا و قابلیت انحلال زیاد در آب است. همچنین دی‌متیل سولفوکسید در بسیاری از ترکیبات غیراشباع آلی، ترکیبات معطره و کلردار، الکل‌ها و استرها قابلیت انحلال دارد (Chen et al., 2016). اگرچه DMSO دارای سمیت پایین است، اما طبق استانداردهای آژانس حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده آمریکا^۲ (US EPA)، میزان تخلیه DMSO به آب‌های سطحی باید کم‌تر از 0.5 mg.L^{-1} باشد (Lei et al., 2010). بنابراین تشخیص فرایند مناسب جهت تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی DMSO بسیار دشوار است. به‌عنوان مثال فرایندهای تصفیه بیولوژیکی هوازی، بازدهی مؤثری ندارند و فرایندهای تصفیه بیولوژیکی بی‌هوازی ترکیبات سمی و فراری با بوی نامطبوعی از قبیل دی‌متیل سولفید ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$)، متیل مرکاپتان (CH_3SH) و سولفید هیدروژن (H_2S) تولید می‌کنند که عملاً فرایند تصفیه پساب را بسیار مشکل و یا غیرممکن می‌سازد (Park et al., 2001).

جدول ۱- مقایسه قدرت رادیکال هیدروکسیل نسبت به سایر اکسندها (Krzemińska et al., 2015)

اکسنده	پتانسیل اکسیداسیون الکتروشیمیایی (V)	قدرت اکسندگی نسبت به کلر (V)
فلوئور	۳/۰۳	۲/۲۲
رادیکال هیدروکسیل	۲/۸۰	۲/۰۵
ازن	۲/۰۷	۱/۵۲
هیدروژن پراکسید	۱/۷۷	۱/۳۰
رادیکال پرهیدروکسیل	۱/۷۰	۱/۲۵
پرمنگنات	۱/۶۸	۱/۲۴
هیپوکلرئید	۱/۴۹	۱/۰۹
کلر	۱/۳۶	۱

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در مواردی مناسب هستند که مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی⁴ (COD) کم تر از 1 gr.L^{-1} باشد. در غیر این صورت مصرف مواد شیمیایی خیلی زیاد می شود و روش مقرون به صرفه نیست. برای تصفیه پساب هایی با مقدار COD بالاتر، می توان از روش تبدیل به خاکستر کردن یا اکسایش مرطوب استفاده کرد. محدوده و نوع روش قابل کاربرد در شکل ۱ نشان داده شده است (Andreozzi et al., 1999).

۳- تقسیم بندی انواع فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته

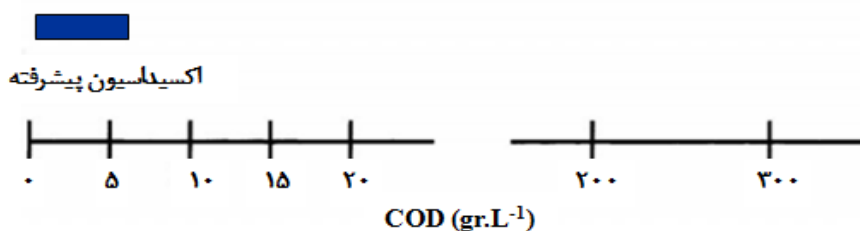
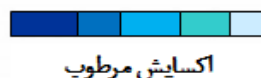
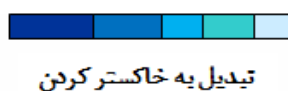
اولین بار (Huang et al., 1993) سیستم های مورد استفاده در AOPs را با توجه به تعداد فازهای درگیر در محیط واکنش به دو گروه اصلی و عمده فرایندهای همگن و ناهمگن تقسیم بندی کردند. بعدها محققان، این طبقه بندی را برحسب استفاده و یا عدم استفاده از تابش UV اصلاح کردند. جدول ۳ تقسیم بندی انواع سیستم های AOPs را با توجه به پیشرفت های حاصل نشان می دهد (Mota et al., 2009).

بنابراین سیستم های AOPs شامل فرایندهای مختلفی است که در ادامه در مورد برخی از فرایندهای مورد استفاده آن در تصفیه پساب های حاوی DMSO بحث خواهد شد. به طور کلی پارامترهای مؤثر در این سیستم ها شامل میزان ترکیبات آلی ورودی، میزان کاتالیست، دما، pH محلول، غلظت بهینه اکسیدان ها و زمان ماند در راکتور است.

طبق جدول ۱ فلوئور قوی ترین اکسنده موجود در این لیست محسوب می شود. با این حال، فلوئور یک هالوژن است که ممکن است در طول فرایندهای اکسیداسیون، ترکیبات هالوژنه تولید کند که برای سلامتی انسان مضر هستند (Huang et al., 1993). از جمله ویژگی های رادیکال هیدروکسیل می توان به واکنش پذیری سریع، قدرت اکسیداسیون بالا، ماندگاری کم در محیط واکنش ($t \leq 10^3 \text{ s}$)، خاصیت غیرانتخابی، الکترون دوست بودن و تولید آسان آن اشاره کرد (Buthiyappan et al., 2016). از طرفی ثابت سرعت واکنش های رادیکال هیدروکسیل در محدوده $10^{11} - 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ است که در جدول ۲ نشان داده شده است (Munter, 2001).

جدول ۲- ثابت های سرعت واکنش ($k, \text{M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$) رادیکال هیدروکسیل (Munter, 2001)

ماده آلی	سرعت واکنش رادیکال هیدروکسیل
آلکن های کلردار	$10^9 - 10^{11}$
فنل ها	$10^9 - 10^{10}$
ماده آلی حاوی نیتروژن	$10^8 - 10^{10}$
آروماتیک ها	$10^8 - 10^{11}$
کتون ها	$10^9 - 10^{10}$
الکل ها	$10^8 - 10^9$



شکل ۱- محدوده COD برای تعیین روش مناسب تصفیه پساب (Andreozzi et al., 1999)

جدول ۳- تقسیم‌بندی انواع سیستم‌های AOPs (Mota et al., 2009)

بدون تابش شیمیایی	با تابش شیمیایی
فرایندهای همگن	
<ul style="list-style-type: none"> • فرایند ازناسیون در محیط قلیایی (O_3/OH^-) • فرایند پروکسون (O_3/H_2O_2) • فنتون (Fe^{2+}/H_2O_2)، الکتروفنتون و سونوفنتون • اکسیداسیون هوای مرطوب^۵ (WAO) 	<ul style="list-style-type: none"> • فتولیز آب با تابش فرابنفش خلاء • UV/H₂O₂ • UV/O₃ • UV/H₂O₂/O₃ • فتوفنتون
فرایندهای ناهمگن	
<ul style="list-style-type: none"> • اکسیداسیون هوای مرطوب کاتالیستی^۶ (CWAO) • فنتون و ازناسیون کاتالیستی ناهمگن 	<ul style="list-style-type: none"> • فرایند فتوکاتالیستی ناهمگن (TiO₂/UV)

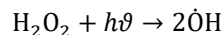
۱ از DMSO را در فرایند ترکیبی UV/H₂O₂ مورد بررسی قرار دادند و نشان دادند که تخریب DMSO در طول فرایند H₂O₂/UV به دو مسیر عمده طبقه‌بندی می‌شود. مرحله اول شامل تشکیل واسطه‌های گوگردی است، بنابراین DMSO از طریق تشکیل متان سولفینیت ($CH_3SO_2^-$) و متان سولفونات ($CH_3SO_3^-$)، در نهایت به سولفات (SO_4^{2-}) تجزیه می‌شود. مرحله دوم، شامل تشکیل واسطه‌های غیرگوگردی مانند فرمالدهید (CH_2O) و فرمات (HCO_2^-) است. در پایان، مقدار کل کربن آلی^۷ (TOC) پساب حاوی DMSO پس از چهار ساعت، ۱/۷۷ درصد گزارش شد.

۵- فرایندهایی بر پایه ازن

ازن به‌عنوان یک مولکول الکترون‌دوست و اکسنده‌ای بسیار انتخاب‌پذیر در نظر گرفته می‌شود و ثابت‌های سرعت واکنش مولکولی آن با گروه‌های مختلف ترکیبات آلی دارای طیف گسترده‌ای از $10^4 - 10^1$ S⁻¹.M⁻¹ است. ازناسیون آلاینده‌های آلی دربرگیرنده دو نوع از واکنش‌های اکسیداسیون است که عبارتند از: واکنش اکسیداسیون مستقیم ترکیبات آلی توسط مولکول ازن در محیط اسیدی و واکنش اکسیداسیون غیرمستقیم ترکیبات آلی به‌وسیله رادیکال هیدروکسیل که ناشی از تجزیه ازن در محیط قلیایی یا خنثی است. واکنش‌های ازن مولکولی جزء فرایندهای اکسیداسیون کلاسیک محسوب می‌شوند، در حالی که واکنش ترکیبات آلی به‌وسیله رادیکال هیدروکسیل حاصل از تجزیه ازن جزء فرایندهای AOPs است (Pi et al., 2007). بنابراین فرایند ازناسیون از جمله فرایندهای مؤثر AOPs در تصفیه پساب است که با توجه به گستردگی

۴- فرایند UV/H₂O₂

تحقیقات در زمینه استفاده از فرایند اکسیداسیون UV/H₂O₂ برای تصفیه آب آشامیدنی در سال ۱۹۹۰ شروع شد. برای فعال‌سازی فرایند اکسیداسیون UV/H₂O₂، راکتور حاوی هیدروژن پراکسید در معرض میزان معینی از پرتوی فرابنفش nm (۲۸۰-۲۰۰) قرار می‌گیرد. کاربرد این فرایند در تصفیه آلاینده‌ها از منابع آبی از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه است، زیرا تجهیزات کم‌تری در آن‌ها به‌کار گرفته می‌شود و قابل استفاده در مقیاس کامل هستند. یکی از معایب این فرایند، عدم استفاده از نور خورشید به‌عنوان منبع پرتوی فرابنفش است، زیرا انرژی فرابنفش موردنیاز در طیف امواج نور خورشید وجود ندارد. واکنش تولید رادیکال هیدروکسیل در فرایند UV/H₂O₂ در معادله (۱) نشان داده شده است. در این واکنش، hν نمایانگر پرتوی فرابنفش می‌باشد (Catalkaya and Kargi, 2007).



در این زمینه (Koito et al., 1998)، پساب حاوی DMSO را با استفاده از فرایند UV/H₂O₂ مورد آزمایش و بررسی قرار دادند. سرانجام آن‌ها به این نتیجه رسیدند که DMSO به‌سرعت به دی‌متیل سولفید (DMS) تجزیه شده و با ادامه تصفیه، DMS تولیدی به تدریج به H₂SO₄ تجزیه می‌شود و هیچ‌گونه ماده مضر تولید نمی‌شود. همچنین (Lee et al., 2004)، مکانیسم و سرعت تجزیه پساب سنتزی حاوی mM

و معدنی سازی (TOC) آن به ترتیب شامل فرایندهای مختلف $O_3/H_2O_2 > O_3 > O_3/UV \approx O_3 > O_3/H_2O_2 > UV/H_2O_2$ و $O_3/H_2O_2 > UV/H_2O_2$ است. نتایج حاصل از این تحقیق در جدول ۵ ارائه شده است.

۶- فرایند فنتون^{۱۰}

فرایند فنتون یکی از مؤثرترین فرایندهای AOPs محسوب می شود و به طور گسترده در تصفیه آب و خاک آلوده مورد استفاده قرار می گیرد. فرایند فنتون تاریک یا کلاسیک شامل استفاده از یک یا چند عامل اکسیدکننده (معمولاً هیدروژن پراکسید یا اکسیژن) و یک کاتالیست (نمک یا اکسید فلزی، معمولاً آهن) است (Matira et al., 2015). در واقع معرف فنتون محلولی از هیدروژن پراکسید و یون های آهن (Fe^{2+} یا Fe^{3+}) است که در حدود صد سال پیش برای اولین بار

و کارآمد بودن، دارای محدودیت هایی بوده و به تنهایی در تخریب بسیاری از آلاینده های آلی مؤثر نیستند. بنابراین محققان دریافته اند که با ترکیب کردن ازن با دیگر اکسندرها نظیر تابش فرابنفش (UV/O_3) و هیدروژن پراکسید (H_2O_2/O_3) می توان بر محدودیت های فرایند ازناسیون غلبه کرد (Rao and Chu, 2010). در جدول ۴ مزایا، معایب و واکنش های تولید رادیکال هیدروکسیل این فرایندها در زمینه تصفیه پساب درج شده است (Wang and Xu, 2012).

در این زمینه Wu et al. (2007) اکسیداسیون یک پساب سنتزی حاوی $12/8$ mM از DMSO را در دو pH متفاوت ۳ و ۱۰ با استفاده از فرایند ازناسیون معمولی و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (UV/H_2O_2 ، O_3/H_2O_2 ، O_3/UV) مورد بحث و بررسی قرار دادند. آن ها سرانجام به این نتیجه رسیدند که تمام فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر ازن کارآمدتر از فرایند UV/H_2O_2 هستند و بازدهی تجزیه DMSO

جدول ۴- مزایا، معایب و واکنش کلی تولید رادیکال هیدروکسیل فرایندهایی بر پایه ازن (Wang and Xu, 2012)

نوع فرایند	مزایا	معایب	واکنش کلی
O_3/OH^\cdot	عدم تولید لجن، تجزیه ازن باقی مانده به اکسیژن، نیاز به فضای کم برای راه اندازی	مصرف بالای انرژی، عدم واکنش با همه آلاینده های آلی به دلیل خاصیت انتخابی ازن، نیاز به انهدام گاز ازن خروجی، تولید محصولات جانبی مانند آلدهیدها	مدل SBH^A (pH=7) $2O_3 + OH^- \rightarrow \dot{O}_2^- + 2O_2 + \dot{O}H$ مدل TFG^B (> pHV) $3O_3 + OH^- \rightarrow \dot{O}_3^- + 3O_2 + \dot{O}H$
UV/O_3	عدم استفاده از ماده شیمیایی، کارآمدتر از فرایند ازناسیون به دلیل تولید رادیکال هیدروکسیل بیش تر	نیاز به انهدام گاز ازن خروجی، کاهش بازدهی فرایند در صورت حضور کدورت و مواد کلونیدی در محلول، مصرف انرژی الکتریکی بیش تر	$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow 2\dot{O}H + O_2$
O_3/H_2O_2	کارآمدتر از فرایند ازناسیون به دلیل تولید رادیکال هیدروکسیل بیش تر، مؤثر در اکسیداسیون ترکیبات هالوژن دار	نیاز به انهدام گاز ازن خروجی، تأثیر کم در اکسید کردن آهن و منگنز نسبت به فرایند ازناسیون، نیاز به تصفیه هیدروژن پراکسید اضافی	$H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2\dot{O}H + 3O_2$

جدول ۵- مقایسه بین معدنی سازی و تخریب DMSO در فرایندهای مختلف AOPs (Wu et al., 2007)

نوع فرایند	pH بهینه	معدنی سازی (TOC) در ۶۰ دقیقه (%)	تخریب DMSO در ۶۰ دقیقه (%)
O_3/OH^\cdot	۱۰	۱	۱۰۰
UV/O_3	۱۰	۴/۸	۱۰۰
O_3/H_2O_2	۱۰	۳/۸	۸۶/۴
UV/H_2O_2	۳	-	۱۷/۲

تاکنون در زمینه تصفیه پساب‌های حاوی DMSO مطالعات متعددی براساس فرایندهای فنتون و فرایندهای اصلاح شده آن صورت گرفته که به برخی از آن‌ها در جدول ۷ اشاره شده است. براساس نتایج حاصل می‌توان نتیجه گرفت که فرایندهای اصلاح شده فنتون نقش به‌سزایی در تصفیه و معدنی‌سازی پساب‌های حاوی DMSO دارند.

۷- فرایند TiO_2/UV

فرایند فتوکاتالیستی یکی از فرایندهای ناهمگن AOPs محسوب می‌شود. فتوکاتالیستی ناهمگن می‌تواند به‌منظور افزایش سرعت واکنش نوری در حضور کاتالیست جامد صورت گیرد. در این فرایند از مواد نیمه‌هادی مانند ZnO ، CdS ، TiO_2 ، WO_3 و $ZnSe$ ، CuO ، $CuSe$ ، Fe_2O_3 ، CdS برای تولید حفره‌ها و رادیکال‌های هیدروکسیل به‌منظور تخریب آلاینده‌های آلی مقاوم استفاده می‌شود. فتوکاتالیست‌های

توسط یک مهندس شیمی به نام هنری جان هورستمن فنتون در سال ۱۸۹۴ کشف شد (Fenton, 1894). با این‌حال، واکنش‌پذیری شیمیایی آهن به‌شدت به pH گونه‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} و هیدروکسیدهای آهن بستگی دارد. فرایند فنتون، تنها در محدوده pH از ۲ تا ۴ کارآمد است و بیش‌ترین تأثیر را در محدوده $pH = ۲/۸$ دارد (Cheng et al., 2016). اگر واکنش فنتون همگن توسط محلول Fe^{3+}/H_2O_2 آغاز شود، سرعت واکنش کندتر از Fe^{2+}/H_2O_2 خواهد بود، زیرا ابتدا باید Fe^{3+} قبل از تولید رادیکال‌های هیدروکسیل به Fe^{2+} کاهش یابد. در مطالعات انجام شده معمولاً چنین واکنشی را فرایند شبه فنتون^{۱۱} می‌نامند. فرایندهای فنتون اصلاح‌شده شامل فرایندهای فتوفنتون، الکتروفنتون، سونوفنتون و ترکیبی از این فرایندها مانند سونوفتوفنتون، سونوالکتروفنتون و فتوالکتروفنتون است. در جدول ۶ مزایا، معایب و واکنش‌های تولید رادیکال هیدروکسیل این فرایندها در زمینه تصفیه پساب درج شده است (Bokare and Choi, 2014). در این جدول، علامت (((نماد امواج اولتراسوند است.

جدول ۶- مزایا، معایب و واکنش کلی تولید رادیکال هیدروکسیل فرایندهای مختلف فنتون (Bokare and Choi, 2014)

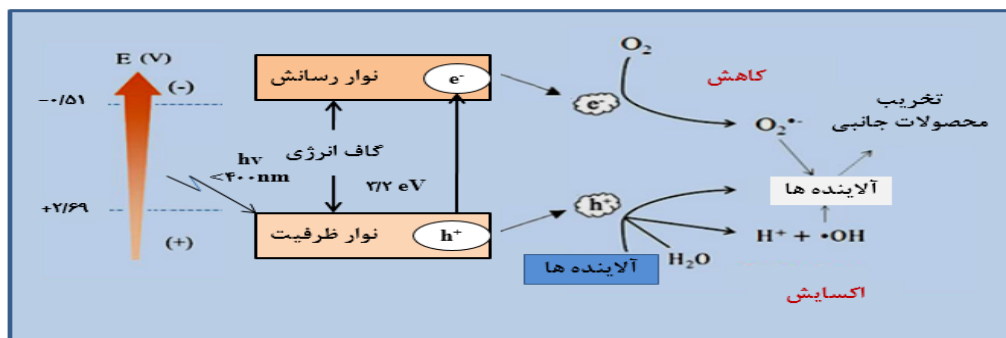
نوع فرایند	مزایا	معایب	واکنش کلی
فنتون	هزینه تجاری کم به‌دلیل عرضه فراوان آهن، دارای کم‌ترین زمان ماند، بدون ایجاد خطرات زیست‌محیطی (سمی) نبودن کاتالیست آهن و سازگاری هیدروژن پراکسید با محیط‌زیست)	تولید مقدار انبوه لجن هیدروکسید فریک و حذف آن، pH پایین مورد نیاز برای جلوگیری از ترسیب یون آهن فرو، جمع‌آوری و بازیابی یون آهن	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \dot{O}H$
فتوفنتون	تخریب بهتر آلاینده‌های آلی در مقایسه با واکنش فنتون کلاسیک، کاهش لجن تولیدی	کاهش جذب نور UV با افزایش کدورت حاصل از یون‌های آهن، کاهش طول عمر لامپ به دلیل رسوب ایجاد شده بر آن، pH پایین مورد نیاز برای جلوگیری از ترسیب یون آهن فرو	$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow FeOOH^{2+} + H^+$ $FeOOH^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO_2$ $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \dot{O}H$
الکتروفنتون	عدم مصرف مواد شیمیایی یا مصرف کم آن‌ها، تولید لجن بسیار کم، توانایی تخریب آلاینده‌های مقاوم مانند ترکیبات آلی پلی‌آروماتیک، کنترل مناسب میزان یون آهن با کنترل شدت جریان	pH پایین مورد نیاز برای جلوگیری از ترسیب یون آهن فرو، مصرف بالای انرژی الکتریکی	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ $Fe^{2+} + e^- \rightarrow Fe^{3+}$ $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \dot{O}H$
سونوفنتون	امنیت بالا و پاک بودن روش، عدم ایجاد آلودگی ثانویه و راندمان مطلوب به‌خصوص برای ترکیبات آلی	مصرف بالای انرژی، عدم استفاده در مقیاس‌های بزرگ	$H_2O_2 +))) \rightarrow 2\dot{O}H$ $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \dot{O}H + OH^-$

جدول ۷- تصفیه پساب‌های سنتزی و واقعی حاوی DMSO با استفاده از فرایندهای مختلف فنتون

مرجع	بازدهی تصفیه	شرایط عملیاتی پهنه	فرایند تصفیه
Park et al. (2001)	۹۶ درصد حذف DMSO بعد از دو ساعت ۲۶ درصد کاهش TOC بعد از دو ساعت	[DMSO] = ۱۰/۲۶ mM [Fe ²⁺] = ۱۷/۹۱ mM [H ₂ O ₂] = ۲۹/۴۱ mM pH = ۲	فنتون
De Luna et al. (2013)	میزان حذف DMSO برای فرایندهای مختلف بعد از دو ساعت: فنتون: ۶۲ درصد فتوفنتون: ۷۱ درصد الکتروفنتون با یک کاتد: ۷۲ درصد الکتروفنتون با دو کاتد: ۹۰ درصد فتوالکتروفنتون: ۱۰۰ درصد	[DMSO] = ۵ mM [Fe ²⁺] = ۲/۱۴ mM [H ₂ O ₂] = ۲۷ mM چگالی جریان = ۱/۵ A. m ⁻² pH = ۲ سه لامپ UVA (۴۸W)	مقایسه بین فرایندهای مختلف فنتون مانند فتوفنتون، الکتروفنتون و فتوالکتروفنتون
Bellotindos et al. (2014)	۹۸ درصد حذف DMSO بعد از دو ساعت	[DMSO] = ۵ mM [Fe ²⁺] = ۵ mM [H ₂ O ₂] = ۶۰ mM pH = ۳	فنتون بستر سیال
Colades et al. (2015)	۶۸ درصد کاهش COD بعد از دو ساعت ۷۹ درصد کاهش TOC بعد از دو ساعت	[Fe ²⁺] = ۵/۱۲۵ mM [H ₂ O ₂] = ۳۲۵ mM چگالی جریان = ۱/۵ A. m ⁻² pH = ۱/۹۵	الکتروفنتون (تصفیه پساب واقعی با COD = ۶۴۸۱/۷۲ mg.L ⁻¹)
Chen et al. (2017)	۱۰۰ درصد کاهش COD بعد از دو ساعت	[Fe ²⁺] = ۳/۵ mM [H ₂ O ₂] = ۲۸۵ mM چگالی جریان = ۱/۵ A. m ⁻² pH = ۴	الکتروفنتون (تصفیه پساب واقعی با COD = ۳۸۰۰ mg.L ⁻¹)

شکل ۲ یک طرح کلی از حذف آلاینده‌های موجود در پساب توسط این فرایند نشان داده شده است (Cheng et al., 2016). در زمینه کاربرد این فرایند در تصفیه پساب، Abellán et al. (2009)، پساب حاوی DMSO را با استفاده از دو کاتالیست متفاوت Degussa P25 و Hombikat UV100 (مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از آزمایش نشان دادند که در شرایط اولیه ۰/۲۵ mM از DMSO و ۱ gr.L⁻¹ از کاتالیست‌های Degussa P25 و Hombikat UV100، بیش‌ترین کاهش TOC به ترتیب، ۸۸ و ۴۵ درصد است. سرانجام به این نتیجه رسیدند که کاتالیست Degussa P25 نسبت به Hombikat UV100 عملکرد بهتری در تخریب DMSO و کاهش TOC دارد.

نیمه‌هادی ترکیباتی هستند که در اثر تابش نور، واکنش‌های شیمیایی در سطح آن‌ها تسریع می‌شود (Hashimoto et al., 2005). در میان این فتوکاتالیست‌ها، TiO₂ به علت فعالیت بالا، قیمت پایین، در دسترس بودن، سمی نبودن، کاربرد بیشتری دارد (Thiruvengkatachari et al., 2008). در روش دی‌اکسید تیتانیم/پرتو فرابنفش (TiO₂/UV)، پرتو فرابنفش توسط نیمه‌هادی TiO₂ جذب و از این طریق رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌شوند. در حین پرتو دهی UV با بیش از انرژی گاف نیمه‌هادی TiO₂، الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل می‌شود و یک حفره در نوار رسانش ایجاد می‌شود. به عبارتی نوارهای الکترون و پروتون آزاد می‌شوند. نوارهای پروتون و واکنش با آب یا آنیون هیدروکسید سبب تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شوند، همچنین نوارهای الکترون از طریق جذب سطحی سبب تولید آنیون‌های سوپراکسید می‌شوند. در



شکل ۲- طرح کلی حذف آلاینده‌های موجود در پساب توسط فرایند فتوکاتالیستی TiO_2/UV (Cheng et al., 2016)

۸- نتیجه‌گیری

۹- پی‌نوشت‌ها

- 1- Dimethyl Sulfoxide
- 2- United States Environmental Protection Agency
- 3- Advanced oxidation processes (AOP or AOPs)
- 4- Chemical Oxygen Demand
- 5- Wet Air Oxidation
- 6- Catalytic Wet Air Oxidation
- 7- Total Organic Carbon
- 8- Staehelin, Bader and Hoigné
- 9- Tomiyasu, Fukutomi and Gordon
- 10- Henry John Horstman Fenton
- 11- Fenton like

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) در تصفیه پساب‌های DMSO نسبت به سایر فرایندهای تصفیه (تصفیه بیولوژیکی) نقش بسیار مؤثری دارند. در بین روش‌های مختلف اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه پساب‌های DMSO، فرایندهای هیبریدی فنتون و فرایندهایی بر پایه ازن بسیار مؤثرتر واقع شده‌اند. هدف اصلی در تمامی این فرایندها کاهش TOC، افزایش تخریب DMSO و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر است. معمولاً پارامترهای مؤثر در این فرایندها شامل غلظت آلاینده مورد نظر، غلظت اکسندها، نوع و میزان کاتالیست، دما، pH محلول، قدرت لامپ UV، زمان پرتودهی و همچنین مدت زمان ماند آلاینده در راکتور است. این فرایندها نسبت به فرایندهای بیولوژیکی و فیزیکی، قادر به معدنی‌سازی کامل آلاینده‌ها به آب، دی‌اکسیدکربن و یا ترکیبات زیست‌تخریب‌پذیر هستند و حداقل محصول جانبی را به‌دنبال دارند. اما علی‌رغم مزایای ذکر شده، یکی از معایب این فرایندها هزینه عملیاتی بالا و استفاده از اکسندهای گران‌قیمت است. از طرفی در این فرایندها امکان مصرف رادیکال‌های هیدروکسیل توسط پوشاننده‌های رادیکال نظیر گروه‌های آلکیل، ترکیبات هیومیک‌دار، کربنات‌ها و بی‌کربنات‌ها وجود دارد. بنابراین مهم‌ترین هدف در اجرای این نوع فرایندها، کاهش هزینه‌های عملیاتی، انرژی مورد نیاز و افزایش بازدهی حذف و یا تخریب آلاینده هدف است. در صورت استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به‌عنوان پیش‌تصفیه پساب‌های ورودی به فرایندهای بیولوژیکی می‌توان به‌طور قابل توجهی هزینه‌های عملیاتی را کاهش داد.

۱۰- مراجع

- Abellán, M., Dillert, R., Gimenez, J., and Bahnemann, D., (2009), "Evaluation of two types of TiO_2 -based catalysts by photodegradation of DMSO in aqueous suspension", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 202(2-3), 164-171.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., and Marotta, R., (1999), "Advanced Oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery", *Catalysis Today*, 53(1), 51-59.
- Bellotindos, L.M., Lu, M.H., Methatham, T., and Lu, M.C., (2014), "Factors affecting degradation of dimethyl sulfoxide (DMSO) by fluidized-bed Fenton process", *Environmental Science and Pollution Research*, 21(24), 14158-14165.
- Bokare, A.D., and Choi, W., (2014), "Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes", *Journal of Hazardous Materials*, 275(6), 121-135.
- Buthiyappan, A., Aziz, A., Raman, A., Daud, W., and Ashri, W.M., (2016). "Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in

- Lee, Y., Lee, C., and Yoon, J., (2004), "Kinetics and mechanisms of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/H₂O₂ process" *Water Research*, 38(10), 2579-2588.
- Lei, C.N., Whang, L.M., and Chen, P.C., (2010), "Biological treatment of thin-film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) wastewater using aerobic and anoxic/oxic sequencing batch reactors", *Chemosphere*, 81(1), 57-64.
- Matira, E.M., Chen, T.C., Lu, M.C., and Dalida, M.L.P., (2015), "Degradation of dimethyl sulfoxide through fluidized-bed Fenton process", *Journal of Hazardous Materials*, 300(6), 218-226.
- Mohajerani, M., Mehrvar, M., and Ein-Mozaffari, F., (2009). "An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment", *International Journal of Engineering*, 3(2), 120-146.
- Mota, A., Albuquerque, L., Beltrame, L.C., Chiavone-Filho, O., Machulek Jr, A., and Nascimento, C., (2009), "Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: A review", *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 2(3), 122-142.
- Munter, R., (2001), "Advanced oxidation processes—current status and prospects", *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry*, 50(2), 59-80.
- Park, S.J., Yoon, T.I., Bae, J.H., Seo, H.J., and Park, H.J., (2001), "Biological treatment of wastewater containing dimethyl sulphoxide from the semiconductor industry", *Process Biochemistry*, 36(6), 579-589.
- Pi, Y., Zhang, L., and Wang, J., (2007), "The formation and influence of hydrogen peroxide during ozonation of para-chlorophenol", *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 707-712.
- Rao, Y., and Chu, W., (2010), "Degradation of linuron by UV, ozonation, and UV/O₃ processes effect of anions and reaction mechanism", *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), 514-523.
- Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., and Moon, I.S., (2008), "A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(1), 64-72.
- Wang, J.L., and Xu, L.J., (2012), "Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(3), 251-325.
- Wu, J.J., Muruganandham, M., and Chen, S., (2007), "Degradation of DMSO by ozone-based advanced oxidation processes", *Journal of Hazardous Materials*, 149(1), 218-225.
- treating textile effluents", *Reviews in Chemical Engineering*, 32(1), 1-47.
- Cataalkaya, E.C., and Kargi, F., (2007), "Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study", *Journal of Hazardous Materials*, 139(2), 244-253.
- Chen, T.C., Chen, T.E., Lu, M.C., and Bellotindos, L.M., (2017), "Removal of COD from TFT-LCD wastewater by electro-Fenton technology using a tubular reactor", *Journal of Environmental Engineering*, 143(7), 04017018.
- Chen, T.-C., Matira, E., Lu, M.C., and Dalida, M., (2016), "Degradation of dimethyl sulfoxide through fluidized-bed Fenton process: Kinetic analysis", *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(4), 1017-1028.
- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., and Liu, Y., (2016), "Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review", *Chemical Engineering Journal*, 284(9), 582-598.
- Colades, J.I., De Luna, M.D.G., Su, C.C., and Lu, M.C., (2015), "Treatment of thin film transistor-liquid crystal display (TFT-LCD) wastewater by the electro-Fenton process", *Separation and Purification Technology*, 145(2), 104-112.
- De Luna, M.D.G., Colades, J.I., Su, C.C., and Lu, M.C., (2013), "Comparison of dimethyl sulfoxide degradation by different Fenton processes", *Chemical Engineering Journal*, 232(10), 418-424.
- Fenton, H. (1894). "LXXIII-Oxidation of tartaric acid in presence of iron", *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65(1), 899-910.
- Glaze, W.H., Kang, J.W., and Chapin, D.H., (1987), "The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation", *Journal of the International Ozone Association*, 9(4), 335-352.
- Hashimoto, K., Irie, H., and Fujishima, A., (2005), "TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects", *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(12R), 8269.
- Huang, C., Dong, C., and Tang, Z., (1993), "Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment", *Waste Management*, 13(5-7), 361-377.
- Koito, T., Tekawa, M., and Toyoda, A., (1998), "A novel treatment technique for DMSO wastewater", *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 11(1), 3-8.
- Krzemińska, D., Neczaj, E., and Borowski, G., (2015), "Advanced oxidation processes for food industrial wastewater decontamination", *Journal of Ecological Engineering*, 16(2), 61-71.