

مقایسه کارایی فتوکاتالیستی نانو ذرات اکسید بر تثبیت شده و معلق در حذف

رنگزای اسید نارنجی ۷

پوریا نظیریان^۱، بیتا آیتی^{۲*}، حسین گنجی دوست^۳

۱. کارشناسی ارشد مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۲. دانشیار، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۳. استاد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۵/۱۱/۱۸

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۴/۱۰/۲۲

چکیده

رنگ‌های آلی مصنوعی کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف دارد. رنگزاهای آزو دسته بزرگی از این ترکیبات است که حذف و تصفیه آن به دلیل پایداری زیاد و قابلیت سرطان‌زایی بالا اهمیت بسیاری دارد. هدف از این تحقیق عبارت است از مقایسه راندمان حذف رنگزای اسید نارنجی ۷، یکی از پر مصرف‌ترین رنگزاهای نساجی، در دو حالت بستر بتن تثبیت شده و معلق با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی UV/ZnO. پس از تعیین طول موج ماکزیم رنگزا، نخست آزمایش‌های شاهد انجام شد تا نقش اصلی فرایند فتوکاتالیستی مشخص شود. سپس، تأثیر مقادیر مختلف غلظت رنگزا، میزان کاتالیست، pH، میزان شدت تابش و مصرف انرژی با تغییر یک پارامتر و ثابت نگه‌داشتن سایر پارامترها بررسی و بهینه‌سازی شد. آزمایش‌ها در شرایط بهینه در هر دو روش نشان داد که حذف رنگ در پسابی با غلظت ۵۰ ppm، رنگزا، pH معادل ۷، غلظت کاتالیست ۸۰ گرم بر مترمربع (۱۰/۳۲ گرم بر لیتر) و شدت تابش ۳۲ وات لامپ UV_C، در هر دو حالت معلق و تثبیت شده و در زمان ۶۰ دقیقه به ترتیب بیش از ۹۵ و ۳۵ درصد است. همچنین، میزان حذف COD در روش معلق بالاتر بوده است.

کلیدواژه

تثبیت شده، دوغابی، فتوکاتالیستی، COD.

۱. سرآغاز

عوامل رنگ‌بر و اکسیدکننده نظیر پرمنگنات پتاسیم (Aleboye et al., 2009) و پرسولفات (Wang et al., 2015)، الکتروشیمیایی (Wang et al., 2010)، شبه‌فتون (Zheng et al., 2016) و بیولوژیکی (Dafale et al., 2010; Gou et al., 2009) یا تلفیقی از آن‌ها استفاده می‌شود. اما، اغلب بهبود کیفیت رنگ‌ها و ناشی از پایداری ساختار مواد رنگزای مورد استفاده و ایجاد کمپلکس‌های قوی، سبب مقاوم شدن آن در برابر تجزیه بیولوژیکی و کارایی کم روش‌های معمول تصفیه مانند جذب سطحی و انعقاد و لخته‌سازی می‌شود. به همین دلیل، در سال‌های اخیر کاربرد روش‌های نوینی برای حذف رنگزاهای سخت تجزیه‌پذیر بررسی شده، از جمله فرایند فتوکاتالیستی

رنگ‌های آلی مصنوعی کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف دارد. رنگزاهای آزو دسته بزرگی از این ترکیبات است که حذف و تصفیه آن به دلیل پایداری زیاد و قابلیت سرطان‌زایی بالا اهمیت بسیاری دارد (Dafale et al. 2010; Khandegar & Saroha, 2013). روش‌های تصفیه متنوع فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای حذف رنگزا مانند جذب (Gupta & Suhas, 2009)، فیلترکردن غشایی (Kagalkar et al., 2009)، گیاه‌پالایی (Onat et al., 2010)، سونولیز یا تصفیه با امواج صوتی (Hooshmandfar et al., 2015)، انعقاد و شناورسازی الکتریکی (Silva et al., 2009)، کاربرد

فتون و شبه‌فتون، تابش باریکه الکترون پر انرژی و سونولیز وجود دارد (Kaur, 2007) که هدف از انجام این تحقیق بررسی قابلیت فرایند حذف اسید نارنجی ۷ با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی UV/ZnO به دو روش تثبیت‌شده و معلق است و در هر دو فرایند تأثیر pH، غلظت اولیه رنگزا، مصرف انرژی در شرایط بهینه، غلظت کاتالیست و شدت تابش بررسی شده است. با وجود اینکه تاکنون تحقیقات خوبی در زمینه حذف این رنگزا به روش‌های مختلف فرایند تلفیقی انعقاد و لخته‌سازی (دانشور و همکاران، ۱۳۸۷)، جذب (Liu et al., 2007; Behnajady et al., 2004)، UV/H₂O₂ (Silva et al., 2004)، فتوکاتالیستی با حضور TiO₂ (Shinde et al., 2004)، بیولوژیکی غشایی (Wang et al., 2012) انجام شده است، اما اطلاعات کمی در زمینه کاربرد ZnO وجود دارد، ضمن اینکه از میان رنگزاهای صنعتی مختلف، این رنگزا با میزان واردات ۷۵۳۵ تن در سال (وزارت بازرگانی، آمار واردات کشور، ۱۳۸۹) یکی از رنگزاهای آزویی است که به دلیل مصرف در صنایع نساجی اهمیت زیادی در مباحث محیط‌زیستی دارد (Aksu & Gucer, 2010).

۲. مواد و روش‌ها

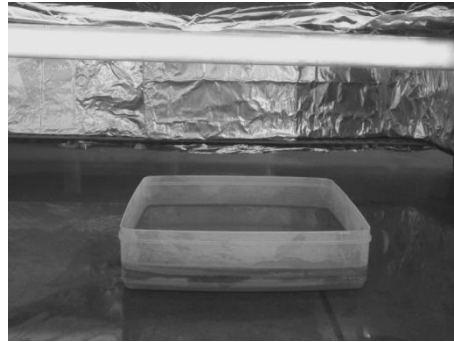
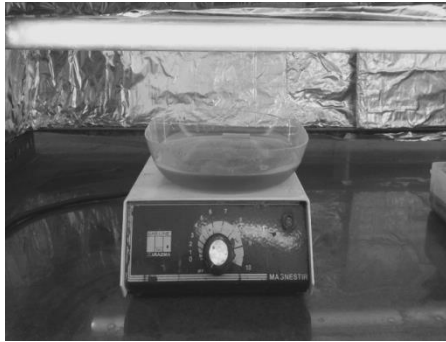
طی تحقیق، ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ (AO7) با فرمول مولکولی C₁₆H₁₁N₂NaO₄S و وزن مولکولی ۳۵۰/۳۲۴۳ گرم بر مول استفاده شد. ابعاد راکتور مورد استفاده ۱۰×۱۵×۲۳ سانتی‌متر بود (شکل ۱). به منظور تأمین انرژی مورد نیاز برای انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش و شرایط انجام فرایند فتوکاتالیستی از ۱ تا ۵ عدد لامپ ۸ وات UV-Ablacklight شرکت فیلیپس (جهت تأمین توان‌های ۸ تا ۴۰ وات) استفاده شد که در فاصله ۱۰ سانتی‌متر از صفحات بتنی و سیستم دوغابی قرار داشت. دور تا دور راکتور برای حفظ ایمنی و جلوگیری از خروج پرتوهای UV و بازتابش آن با لایه‌ای ورق آلومینیمی ضخیم پوشانده شد.

UV/ZnO. برای مثال، بر اساس مطالعه دانشیار و همکاران (۱۳۸۵) روی تجزیه فتوکاتالیستی رنگزای اسید قرمز ۱۴ طی فرایند UV/ZnO، در شرایط بهینه زمان ماند ۳/۵ ساعت، غلظت اولیه رنگزا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، ZnO به میزان ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، شدت لامپ UV-C ۳۰ وات و pH ۷/۴ درصد رنگزا حذف شد.

در تحقیق روی راکتور فتوکاتالیستی پیوسته از نوع تثبیت‌شده ZnO برای حذف رنگ تجاری Acid Red 27، نتایج آزمایش‌ها نشان داد که با افزایش حجم راکتور و شدت تابش اشعه فرابنفش راندمان حذف افزایش می‌یابد و افزایش بار هیدرولیکی موجب کاهش راندمان حذف می‌شود. در شرایطی که غلظت آلاینده رنگی ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت فتوکاتالیست ۴ گرم بر لیتر بود، راندمان حذف پس از ۷۲ دقیقه در حدود ۹۰ درصد گزارش شد (Behnajady et al., 2007).

حذف رنگزای Acid Red 18 تحت تابش اشعه UV حاصل از هشت لامپ ۸ وات توسط ذرات ZnO به قطر ۱۰۰ نانومتر تا ۴ میکرومتر و راکتور دوغابی مطالعه شد. طبق نتایج حاصل در pH بهینه برابر ۱۱ و غلظت ۴ گرم بر لیتر ZnO، ۰/۵ میلی‌مول بر لیتر رنگزا پس از یک ساعت به‌طور کامل حذف شد (Sobana & Swaminathan, 2007).

آنچه در این روش اهمیت دارد، هزینه فرایند و کارایی مناسب آن در حذف این دسته از آلاینده‌هاست. امروزه، روش‌های اکسایشی پیشرفته (AOPs) فناوری‌های سودمندی برای تجزیه انواع ترکیبات آلی شناخته شده است و به‌طور وسیعی در تصفیه آب و فاضلاب استفاده می‌شود (Badriyha et al., 2007; Cooper et al., 2008). تقریباً اساس همه روش‌های AOP تولید یا استفاده از گونه‌های فعال نظیر رادیکال هیدروکسیل (OH) است که دامنه وسیعی از آلاینده‌ها را به‌سرعت و به‌طور غیرانتخابی اکسید می‌کند (Buxton et al., 1988). روش‌های مختلفی برای تولید OH از جمله تابش فتوشیمیایی یا نور UV (به‌همراه عامل اکسیدکننده قوی)، روش‌های کاتالیستی،

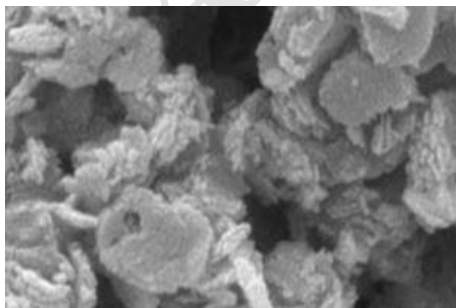


شکل ۱. راکتور بستر ثابت و دوغابی

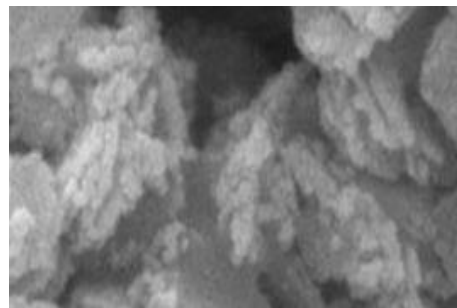
^۲ (CWSM) محلول چسب بتن آب و ZnO استفاده شد؛ بدین صورت که ۱ گرم ZnO به همراه ۱۰ میلی لیتر چسب بتن با آب مقطر به حجم ۱۰۰ سی سی رسانده شد. مخلوط حاصل به مدت ۵ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک (به منظور جداسازی نانوذرات به هم چسبیده) قرار گرفت. سپس، روی سطح بتن ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت تا آب محلول تبخیر و نانو ذرات روی سطح تثبیت شود. برای اطمینان از پوشش دهی مناسب نانو ذرات ZnO روی سطوح بتنی تصاویر SEM تهیه شد (شکل ۲). همان طور که از تصاویر SEM^۳ گرفته شده مشاهده می گردد، لایه یکنواختی تشکیل شده است. نتایج آنالیز سطوح با سیستم EDAX^۴ نیز وجود Zn را در محل عکسبرداری تأیید کرد (شکل ۳).

برای تثبیت نانوذرات ZnO (تهیه شده از شرکت نانوپارس لیما با قطر ۲۰ نانومتر و سطح مخصوص ۶۰ مترمربع بر گرم) از بتن برای بستر تثبیت استفاده شد. جهت ساخت بتن بر اساس آیین نامه بتن آمریکا ACI^۱ از مصالح ریزدانه زیر ۵ میلی متر و نیز از سیمان تیپ ۵ (سیمان ضد سولفات مورد استفاده در تصفیه خانه های فاضلاب شهری و صنعتی) و آب شرب شهر تهران استفاده شد. پس از تهیه بتن ها و گیرش صفحات، تثبیت نانو ذرات ZnO روی آن صورت گرفت.

برای تثبیت نانو ذرات روی سطح بتن از روش های مختلفی استفاده می شود که در این تحقیق با توجه به نتایج تحقیقات گذشته (زمانخان، ۱۳۹۰؛ دلنواز، ۱۳۹۰) و نیز به لحاظ سادگی در اجرا از روش چسب بتن ترکیبی

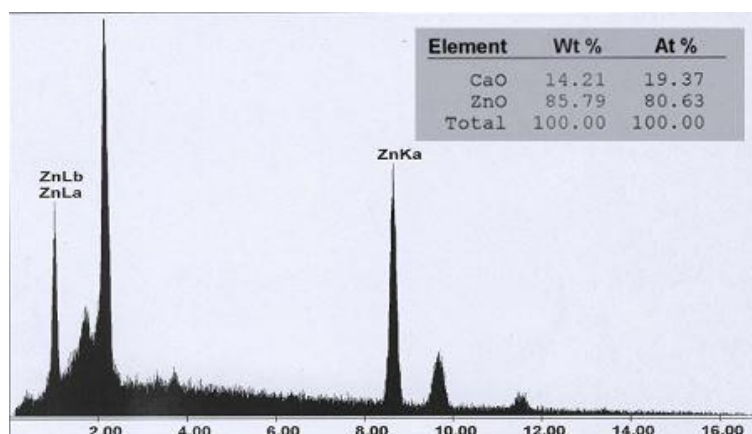


(ب)



(الف)

شکل ۲. تصاویر SEM از نمونه های بتنی بعد از پوشش دهی، (الف) ۳۰۰۰۰ برابر، (ب) ۱۵۰۰۰ برابر



شکل ۳. نتایج آنالیز EDAX بتن پوشش‌یافته با ZnO

آب و فاضلاب انجام شد (APHA, AWWA, WEF, 2005). همچنین، برای تعیین فرایند مناسب، میزان کیلووات انرژی مصرفی در هر یک از غلظت‌های مورد آزمایش به‌ازای حذف هر ppm (mg/L) آلاینده از (غلظت خروجی - غلظت اولیه) / (مصرف برق × زمان) محاسبه شد که در آن میزان برق مصرف‌شده بر حسب کیلووات، زمان تابش بر حسب ساعت، انرژی مصرف‌شده برای حذف هر ppm رنگزا بر حسب کیلووات ساعت به‌ازای هر ppm، غلظت اولیه و غلظت نمونه بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است.

دستگاه‌های عمده و مورد استفاده در مراحل مختلف آزمایش شامل اسپکتروفتومتر (DR4000, Hach)، منبع تغذیه DC (HY-5030E, China)، سانتریفوژ ساخت شرکت Sigma مدل ۱۰۱ به‌منظور جداسازی نانوذرات در نمونه‌های گرفته‌شده از راکتور، حمام اولتراسونیک مدل E-6SFD Fung (۴۰ KHz) برای پخش نانوذرات چسبیده، COD راکتور DRB-200، pH متر (Metrohm)، ترازوی دیجیتال Kern مدل PLS360-3 و مواد مورد استفاده شامل ZnO ساخت شرکت نانو پارس لیما، رنگ اسید نارنجی شرکت الوان صنعت، چسب بتن سوپر محصول شرکت شیمی بتن بهینه، HCl و NaOH در تنظیم pH، دی‌کرومات پتاسیم، سولفات نقره، سولفات جیوه و اسید سولفوریک محصول شرکت Merck برای آزمایش COD و آب مقطر دو بار تقطیر برای رقیق‌سازی بود.

در راکتور دوغابی، پس از تهیه محلول ترکیبی ZnO و رنگ و اضافه کردن آن به راکتور (۲/۵۸، ۱۰/۳۲، ۱۳/۷۶ و ۲۵/۸ گرم بر لیتر)، عمل اختلاط روی همزن تحت تابش اشعه UV انجام شد. نکته قابل ذکر اینکه برای حالت دوغابی نیز مقدار ZnO به همان میزان وزنی استفاده می‌شود که برای حالت بستر تثبیت‌شده اعمال شد.

برای سنجش کارایی سیستم پارامتر راندمان حذف رنگ استفاده شد؛ بدین ترتیب که پس از تعیین طول موج ماکزیم ($\lambda_{max}=485$) با دستگاه اسپکتروفتومتر، میزان جذب غلظت‌های مختلف از ماده رنگزا اندازه‌گیری و منحنی کالیبره کردن رسم شد. سپس، آزمایش‌های شاهد و اصلی برای تعیین شرایط بهینه با بررسی پارامترهای غلظت اولیه آلاینده، pH، شدت تابش منبع نور، میزان و اندازه ذرات ماده کاتالیست صورت گرفت.

در انتها، تأثیر سیستم بر حذف COD در شرایط بهینه برای بررسی شکسته شدن مولکول‌های رنگزا بررسی و پس از مدلسازی، میزان خطای حاصل از آن با آزمایش‌ها تعیین شد.

تمام آزمایش‌ها در دمای ۲۲-۲۴ درجه سلسیوس تا سه مرتبه تکرار شد که میزان انحراف نسبی (RSD) داده‌ها با مقدار کمتر از ۲/۳۳ درصد حاکی از میزان تکرارپذیری بالای داده‌ها بود. آزمایش COD بر اساس روش رفلاکس باز به شماره 5220D کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌ها

در چهار مرحله جدا انجام گرفت که نتایج آن در جدول ۱ آمده است.

۳. نتایج و بحث

۱.۳. آزمایش‌های شاهد

به منظور بررسی اثر پارامترهای مؤثر در حذف رنگزا به تنهایی و مقایسه آن با فرایند اصلی، آزمایش‌های شاهد

جدول ۱. نتایج آزمایش‌های شاهد

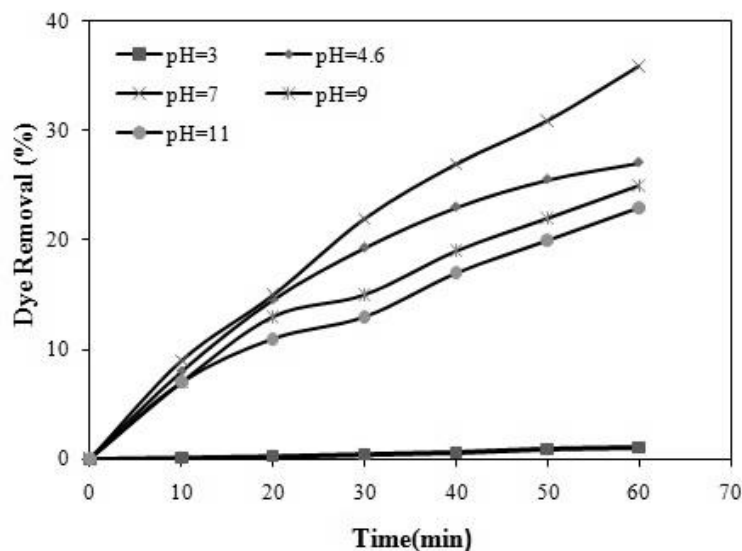
سیستم چسبیده (درصد حذف)	سیستم دوغابی (درصد حذف)	غلظت اولیه رنگزا (ppm)	زمان (دقیقه)	فرایندها
۸	-	۵۰	۴۵۰	بتن با چسب
۱۸	۳۸	۵۰	۶۰	UV تنها
۱۰	۱۳	۵۰	۷۰	ZnO در تاریکی
-	۱	۵۰	۴۲۰	هوادهی

شرایط ختشی برای سریع‌تر انجام شدن واکنش‌ها بهتر ارزیابی شد، زیرا در زمانی معین، چه در حالت بستر ثابت و چه در حالت دوغابی، راندمان حذف ماده رنگزا بالاتر بود.

۲.۳. پارامترهای تأثیرگذار بر راندمان حذف سیستم

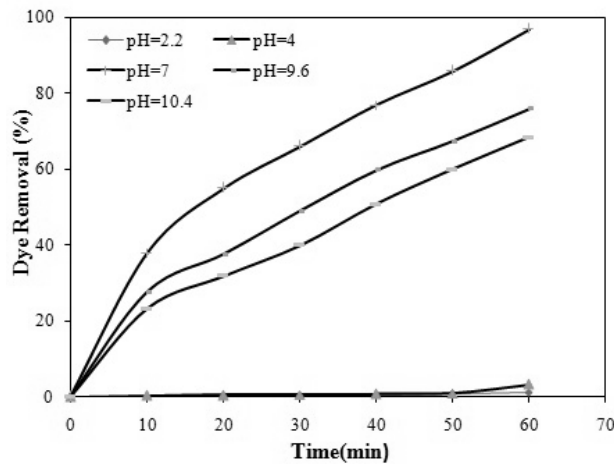
۱.۲.۳. pH

یکی از پارامترهای مؤثر در واکنش‌های فتوکاتالیستی pH اولیه محلول است. با توجه به نتایج تحقیق (شکل ۴ و ۵)،



شکل ۴. تأثیر pH بر حذف رنگزا (بستر ثابت)

غلظت رنگزا = ۵۰ ppm، غلظت نانوذرات = ۸۰ gr/m²، توان لامپ UV = ۳۲ W



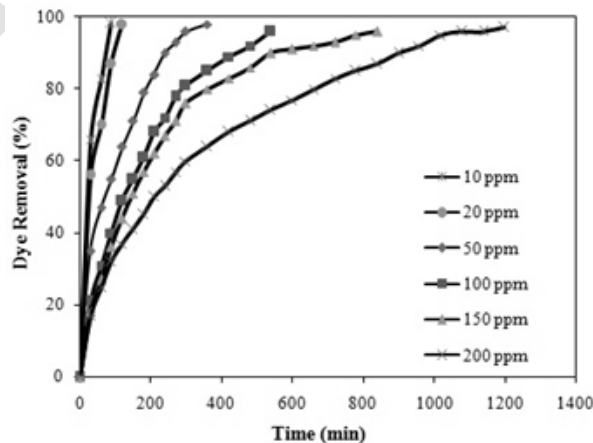
شکل ۵. تأثیر pH بر حذف رنگزا (حالت دوغابی)

غلظت رنگزا = ۵۰ ppm، غلظت نانوذرات = ۱۰/۳۲ ppm، توان لامپ UV = ۳۲ W

۲.۲.۳. غلظت اولیه رنگزا

همان طور که در شکل ۶ مشاهده می شود، با افزایش غلظت اولیه رنگزا، میزان حذف آن کاهش می یابد، به طوری که پس از ۴۰۰ دقیقه برای غلظت های ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب ۹۸، ۹۸، ۹۸، ۸۲ و ۷۷ درصد حذف مشاهده می شود، زیرا افزایش غلظت رنگزا باعث کاهش نفوذ UV، جذب سطحی بیشتر رنگزا روی سطح ZnO و اشغال فوری مکان های سطح نانو ذرات و نیز جذب مقداری از انرژی UV توسط مولکول های رنگزا می شود (Joanna & Morawski, 2002; Damodar et al., 2007).

طبق نتایج حاصل با گذشت ۶۰ دقیقه در حالت بستر ثابت در pH خیلی اسیدی مانند ۳ و نیز pH خیلی قلیایی مانند ۱۱ راندمان حذف پایین است و با نزدیک شدن به pH خنثی، راندمان حذف بالاتر می رود. برای توجیه این امر باید توجه کرد که تجزیه فتوکاتالیستی اکسید روی در محیط اسیدی و خنثی بهتر رخ می دهد و هیدروکسیل در محیط بازی بیشتر تولید می شود. همچنین، رنگ اسید نارنجی ۷ دارای گروه سولفور و بار منفی است و ممکن است در محیط اسیدی جذب فتوکاتالیست نشود. هر کدام از علل فوق بر میزان بهینه تأثیرگذار است. بر این اساس آثار منجر به خنثی بودن میزان pH بهینه می شود (دانشور و همکاران ۱۳۸۷).



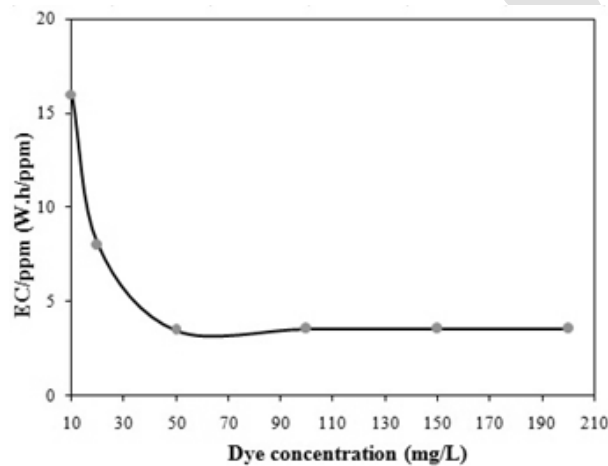
شکل ۶. تأثیر غلظت اولیه رنگزا بر حذف رنگزا (بستر ثابت)

غلظت نانوذرات = ۸۰ gr/m²، pH=۷، توان لامپ UV = ۳۲ W

انرژی مربوط به غلظت ۵۰ ppm رنگزاست. در حالت دوغابی، بیشترین راندمان حذف مربوط به غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر است و با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها و افزایش غلظت رنگزا، راندمان حذف کاهش می یابد (شکل ۸). به طوری که راندمان حذف سیستم پس از گذشت ۶۰ دقیقه در حالت ۱۰ میلی گرم بر لیتر اسید نارنجی ۷ در حدود ۹۹ درصد و برای غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر ۷۷ درصد است. دلیل این امر نیز کاهش احتمال برخورد ذرات آلاینده به عامل اکسیدکننده هیدروکسیل در اثر افزایش غلظت آلاینده ورودی است که به کاهش راندمان حذف سیستم می انجامد.

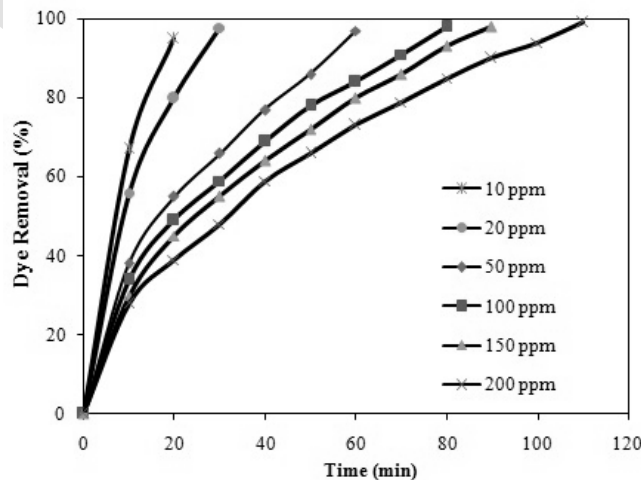
این عوامل باعث کاهش تولید OH و در نتیجه کاهش حذف آلاینده می شود. همچنین، شیب نمودار در ابتدا زیاد و پس از مدتی کاهش می یابد چرا که با تولید محصولات میانی، برخی واکنش های فتوکالیستی برای شکستن و حذف آن ها انجام شده است. بنابراین، نرخ حذف رنگزا کاهش پیدا می کند. با گذشت زمان، محصولات ساده نیز شکسته می شود و ترکیبات سخت تجزیه پذیرتر باقی می ماند، لذا نرخ حذف رنگزا در انتهای آزمایش ها به میزان زیادی کاهش می یابد (Damodar et al., 2007).

در شکل ۷ مقدار مصرف انرژی بر حسب غلظت های مختلف ارائه شده که با توجه به آن پایین ترین میزان مصرف



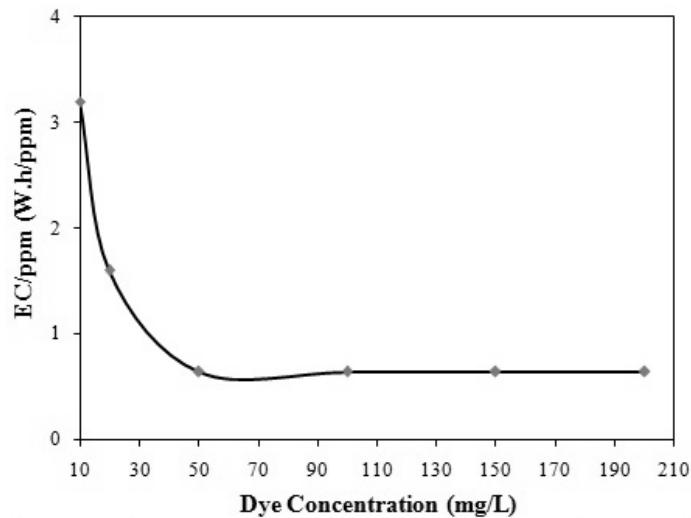
شکل ۷. مقدار مصرف انرژی در غلظت های مختلف رنگزا (بستر ثابت)

غلظت نانوذرات = 80 gr/m^2 ، توان لامپ UV = 32 W



شکل ۸. تأثیر غلظت اولیه رنگزا بر حذف رنگزا (حالت دوغابی)

غلظت نانوذرات = 32 ppm ، $\text{pH}=7$ ، توان لامپ UV = 32 W



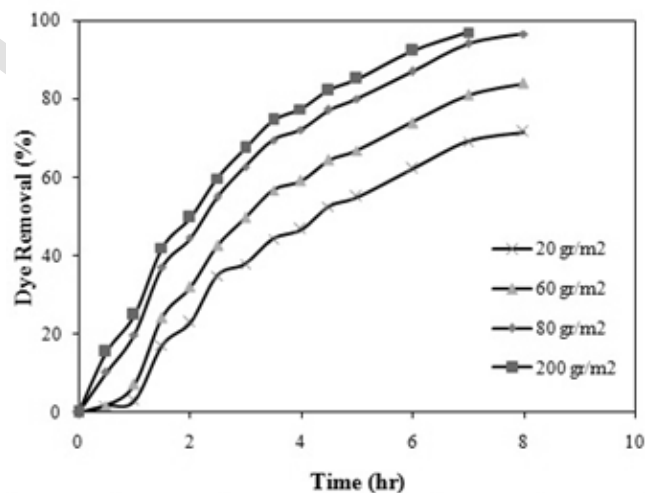
شکل ۹. مقدار مصرف انرژی در غلظت‌های مختلف رنگزا (حالت دوغابی)

غلظت نانوذرات = ۳۲ ppm / ۱۰، توان لامپ UV = ۳۲ W

۳.۲.۳. مقدار نانو ذرات

برای بررسی تأثیر میزان ماده کاتالیست بر راندمان حذف در سیستم تثبیت‌شده، چگالی سطحی به کمک آماده‌سازی چهار صفحه بتنی با مقادیر ۲۰، ۶۰، ۸۰ و ۲۰۰ گرم بر مترمربع ZnO تغییر داده شد (شکل ۱۰).

مشابه بستر ثابت در شکل ۹، مقدار مصرف انرژی بر حسب غلظت‌های مختلف ارائه شده است که کمترین میزان مصرف انرژی مربوط به غلظت ۵۰ ppm است. با توجه به شکل ۷ و ۹ و از آنجا که در تعیین غلظت بهینه، تنها حذف آلاینده در مدت زمان کمتر دلیل انتخاب نیست، غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر مقدار بهینه انتخاب شد. نتایج مشابهی را نیز سایر محققان گزارش کرده‌اند (زمانخان، ۱۳۹۰؛ قدسیان، ۱۳۹۰).



شکل ۱۰. تأثیر میزان اکسید روی بر حذف رنگزا (بستر ثابت)

غلظت رنگزا = ۵۰ ppm، pH=۷، توان لامپ UV = ۳۲ W

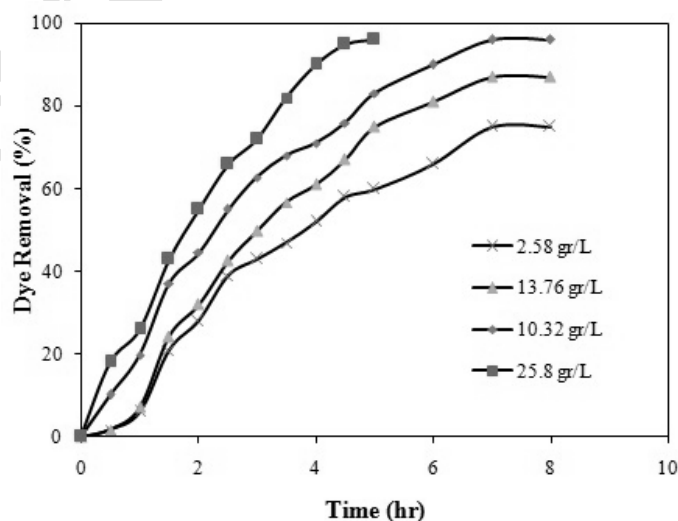
۴.۲.۳. شدت تابش لامپ UV

به منظور بررسی اثر شدت تابش UV، از لامپ‌های UVC با توان‌های ۸، ۱۶، ۲۴، ۳۲ و ۴۰ وات استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۱۲ و ۱۳ مشاهده می‌شود، با افزایش توان لامپ و تعداد فوتون‌های ساطع شده، راندمان حذف رنگزا افزایش می‌یابد، به طوری که با غلظت ۵۰ ppm رنگزا و غلظت فتوکاتالیست ۸۰ گرم بر مترمربع پس از گذشت ۶۰ دقیقه در حالت بستر ثابت با لامپ‌های ۱۶، ۲۴ و ۳۲ وات به ترتیب ۲۵، ۲۹ و ۳۵ درصد رنگزا حذف شده است.

در حالت دوغابی نیز وضع به همین صورت است، به طوری که در همین غلظت رنگزا و غلظت فتوکاتالیست ۱۰/۳۲ گرم بر لیتر پس از گذشت ۶۰ دقیقه با لامپ‌های مذکور به ترتیب ۶۰، ۷۷ و ۹۷ درصد حذف رنگزا صورت گرفته است. اما زمانی که شدت لامپ UV، از ۳۲ وات بیشتر می‌شود، راندمان تقریباً ثابت می‌ماند و تغییری مشاهده نمی‌شود چرا که توان این لامپ معادل بیشترین انرژی مورد نیاز برای برانگیخته شدن ZnO است. لذا، با توجه به تشابه عملکرد توان‌های تابش ۳۲ و ۴۰ وات، توان ۳۲ وات UVC منبع بهینه انرژی انتخاب شد.

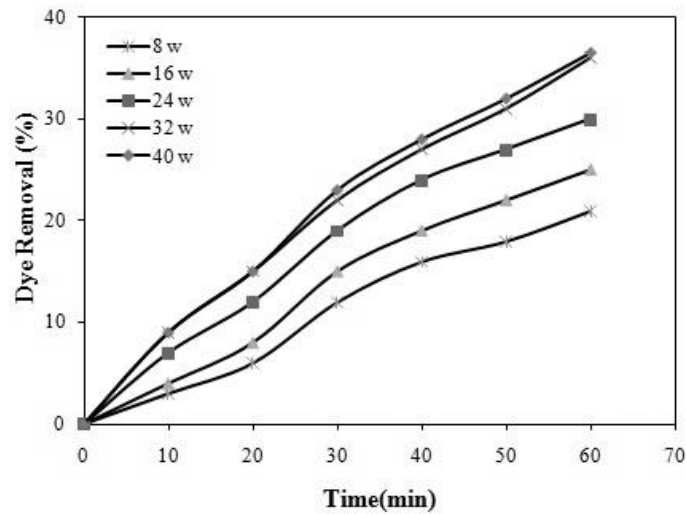
همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با افزایش چگالی سطحی کاتالیست راندمان سیستم نیز افزایش می‌یابد، به طوری که بعد از ۸ ساعت با چگالی سطحی ۸۰ گرم بر مترمربع، ۸۷ درصد حذف رنگزا و بیشترین راندمان در چگالی سطحی ۲۰۰ گرم بر مترمربع با ۹۲ درصد حذف رنگزا اتفاق افتاده است؛ به عبارتی با افزایش بیشتر چگالی سطحی تا میزان ۲۰۰ گرم بر مترمربع راندمان حذف افزایش چندانی ندارد که دلیل این مسئله قرارگیری ذرات کاتالیست روی یکدیگر با توجه به ابعاد صفحات بتنی است که در عمل در فرایند حذف کارایی ندارد (زمانخان، ۱۳۹۰).

مطابق شکل ۱۱ و مشابه حالت بستر ثابت، در حالت دوغابی نیز با افزایش میزان غلظت ZnO درون محلول رنگزا، میزان عامل اکساینده هیدروکسیل و در نتیجه راندمان حذف سیستم افزایش می‌یابد، ولی با گذشتن از غلظت ۱۰/۳۲ گرم بر لیتر، افزایش محسوس در راندمان حذف مشاهده نمی‌شود، به طوری که با ۱۰/۳۲ گرم بر لیتر اکسید روی، ۹۰ درصد حذف رنگزا و با ۲۵/۸ گرم بر لیتر از آن بیشترین راندمان حذف ۹۶ درصد اتفاق افتاده که به دلیل کدرتر شدن محلول، میزان افزایش راندمان حذف رنگزا ناچیز بوده است.



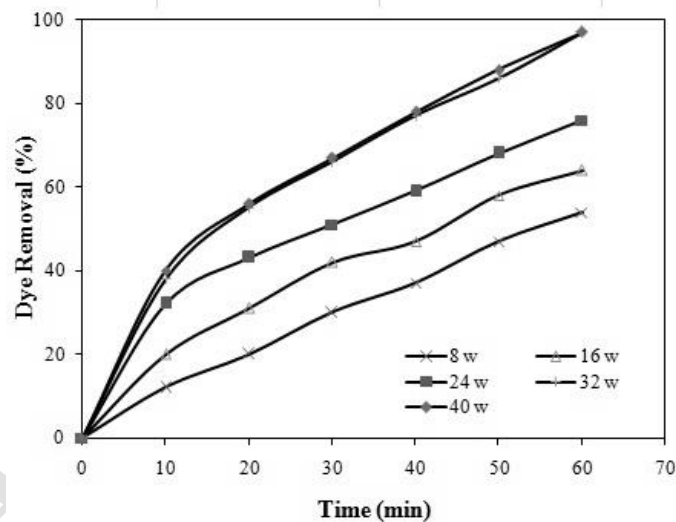
شکل ۱۱. تأثیر میزان اکسید روی بر حذف رنگزا (حالت دوغابی)

غلظت رنگزا = ۵۰ ppm، pH=۷، توان لامپ UV = ۳۲ W



شکل ۱۲. تأثیر شدت تابش بر حذف رنگزا (بستر ثابت)

غلظت رنگزا = ۵۰ ppm، pH=۷، غلظت نانوذرات = ۸۰ gr/m²



شکل ۱۳. تأثیر شدت تابش بر حذف رنگزا (حالت دوغابی)

غلظت رنگزا = ۵۰ ppm، pH=۷، غلظت نانوذرات = ۱۰/۳۲ ppm

به عبارتی برای بی‌ضرر کردن ترکیب رنگزا و حذف ترکیبات حلقوی مدت زمان بیشتری لازم است و بی‌رنگ شدن دلیل بر سالم بودن فاضلاب برای تخلیه به محیط نیست.

۴. نتیجه‌گیری

تاکنون حذف رنگ به کمک روش‌های مختلف فیزیکی،

۵.۲.۳. حذف مقدار COD

برای هر دو حالت بستر ثابت و دوغابی، میزان تغییرات COD مطالعه شد که طبق نتایج حاصل در ۶۰ دقیقه اول میزان حذف COD در حالت دوغابی بیشتر بود (۶ درصد حذف) و با گذشت زمان نیز میزان حذف COD در حالت دوغابی نسبت به بستر ثابت راندمان بهتری داشت اما در مدت زمان بررسی شده حذف COD قابل توجه نبود.

سخت تجزیه پذیر بودن رنگزاهای حلقوی راندمان مناسبی ندارد. با توجه به نتایج این تحقیق، در جدول ۲ مقایسه دو فرایند بستر ثابت و دوغابی و در جدول ۳ خلاصه‌ای از نتایج کار محققان دیگر به همراه شرایط حاکم بر مطالعه آن‌ها برای مقایسه با این تحقیق ارائه شده است.

شیمیایی و بیولوژیکی مطالعه شده است. در این بین، روش‌های فیزیکی نظیر رسوب‌دهی مستقیم (لخته‌سازی)، جداسازی (اولترافیلتر کردن و اسمز معکوس) و جذب سطحی با کربن فعال منجر به حذف و تخریب مولکول آلاینده نمی‌شود و فقط آن را از محیطی به محیط دیگر انتقال می‌دهد. روش‌های بیولوژیکی نیز به دلیل سمیت و

جدول ۲. شرایط بهینه بستر ثابت و دوغابی

پارامترها	بستر ثابت	بستر دوغابی
غلظت کاتالیست	۸۰ گرم بر مترمربع	۱۰/۳۲ گرم بر لیتر
غلظت رنگزا	۵۰ ppm	۵۰ ppm
pH	۷	۷
توان تابش	۳۲ وات	۳۲ وات
زمان	۳۷۵ دقیقه	۵۶ دقیقه
حذف رنگزا در ۶۰ دقیقه	۳۵ درصد	۹۵ درصد
حذف COD در ۶۰ دقیقه	۴ درصد	۶ درصد
حذف COD در ۳۷۵ دقیقه	۳۵ درصد	۴۵ درصد

جدول ۳. مقایسه تحقیقات سایر محققان در حذف رنگزای اسیدی نارنجی ۷

فرایند / سیستم	توان (وات)	زمان ماند (دقیقه)	pH بهینه	غلظت رنگزا (mg/L)	حذف رنگزا (%)	مرجع
انعقاد و لخته‌سازی	-	۳۰	۳ تا ۵	۵۰	۹۰	دانشور و همکاران، ۱۳۸۷
UV/H ₂ O ₂	۳۰	۴۵	۴/۹	۳۰	۹۲	et al., 2004 Behnajady
فتوکاتالیستی TiO ₂	۳۰	۶۰	۴/۵	۴۰	۹۵	Shinde et al., 2009
ازن زنی - فتوکاتالیستی	۱۲۰	۷۵	۹	۵۰	۱۰۰	قادری ۱۳۹۲
معلق	۳۲	۶۰	۷	۵۰	۹۵	تحقیق حاضر
چسبیده					۳۵	

مقدار قابل توجهی پروکسید هیدروژن در محیط واکنش باقی می‌ماند، باید پیش از تخلیه پساب به محیط با MnO₂ خنثی شود. فرایند فتوکاتالیستی روش مناسب حذف رنگ پیشنهاد می‌شود. همچنین، در فرایند فتوکاتالیستی UV/TiO₂ راندمان حذف مشابه این تحقیق به دست آمده

در مقایسه تحقیق حاضر با سایر پژوهش‌ها، به نکات زیر باید توجه داشت. از آنجا که طی فرایند انعقاد و لخته‌سازی علاوه بر مصرف مواد منعقدکننده، ساختار رنگزا بدون آنکه شکسته شود، به صورت لخته ته‌نشین می‌شود و طی فرایند UV/H₂O₂، پس از شکسته شدن مولکول رنگزا،

پژوهشی و فناوری دانشگاه تربیت مدرس نهایت تشکر و قدردانی ابراز می‌شود.

است. اما امتیاز تحقیق حاضر به خنثی بودن pH فرایند حذف نسبت به شرایط اسیدی در فرایند UV/TiO₂ و نیز توان و زمان کمتر نسبت به فرایند ازن زنی - فتوکاتالیستی است.

یادداشت‌ها

1. American Concrete Institute
2. Composed Water Sealer Method
3. Scanning Electron Microscope
4. Energy Dispersive X-ray Microanalysis
5. Relative Standard Deviation

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از مساعدت‌ها و حمایت‌های معاونت محترم

منابع

- دانشور، ن.، سالاری، د.، اسداله، ح. ۱۳۸۷. مطالعه حذف ماده رنگی اورانژ از آب‌های آلوده طی فرایندهای انعقاد و لخته‌سازی و اکسایش فتون، پنجمین کنگره ملی و چهارمین کنگره بین‌المللی مهندسی شیمی ایران.
- دانشیار بقاء، ع.، محمودی نیاز، م.، آرامی، م. ۱۳۸۵. بررسی عوامل مؤثر بر رنگبری پساب حاوی رنگزای راکتیو مشکی ۵ به روش ازن‌دهی، نشریه علوم و فناوری رنگ (۲)، ص ۶۷-۷۵.
- دلنواز، م. ۱۳۹۰. تصفیه فاضلاب حاوی فنل با استفاده از خاصیت فتوکاتالیستی با پوشش نانو ذرات TiO₂ بر سطح بتنی، رساله دکتری مهندسی محیط‌زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس.
- زمانخان، ح. ۱۳۹۰. تجزیه فتوکاتالیستی فنل به وسیله نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده بر بستر بتنی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی محیط‌زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس.
- قادری، ف. ۱۳۹۲. بهینه‌سازی سیستم ازن زنی - فتوکاتالیستی آکنه‌های پوشش داده شده با نانوذرات TiO₂ در تصفیه فاضلاب رنگی، رساله دکتری مهندسی محیط‌زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس.
- قدسیان، م. ۱۳۹۰. تعیین میزان بهینه پارامترهای مؤثر در حذف رنگزاهای راکتیو توسط واکنش‌های فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات TiO₂ تثبیت شده بر بستر بتن، پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی محیط‌زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس.
- وزارت بازرگانی، آمار واردات کشور. ۱۳۸۹.

Aksu, S.K., Gucer, S. 2010. Investigations on solar degradation of acid orange 7 (C.I. 15510) in textile wastewater with micro- and nanosized titanium dioxide, Turkish J. Eng. Env. Sci. 34, 275-279.

Aleboye, A., Olya, M.E., Aleboye, H. 2009. Oxidative treatment of azo dyes in aqueous solution by potassium permanganate, Journal of Hazardous Materials, 162, 1530-1535.

APHA, AWWA, WEF, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed., American Public Health Association, Washington, DC.

Badriyha, B.N., Song, W., Ravindran V., Pirbazari M. 2007. Advanced oxidation processes for destruction of endocrine disrupting chemicals in water treatment: Comparison of free-radical reaction mechanisms: Pathways and kinetics, AIChE Annual Meeting, Salt Lake City, USA

Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Daneshvar, N. Rabbani, M. 2007. Photocatalytic degradation of acid red 27 by immobilized ZnO on glass plates in continuous- mode, Journal of Hazardous Materials, 140, 257-163.

Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Shokri, M. 2004. Photodestruction of acid orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: Influence of operational parameters, Chemosphere, 55(1), 129-34.

- Buxton, G.V., Greenstoch, C.L., Helman, W.P., Rose, A.B. 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17(2), 513-780.
- Cooper, W.J., Mezyk, S.P., Peller, J.R., Cole, S.K., Song, W., Mincher, B.J., Peake, B.M. 2008. Studies in radiation chemistry: Application to ozonation and other advanced oxidation processes, *Ozone, Science & Engineering*, 30(1), 58-64.
- Dafale, N., Agrawal, L., Kapley, A., Meshram, S., Purohit, H., Wate, S. 2010. Selection of indicator bacteria based on screening of 16S rDNA metagenomic library from a two-stage anoxic-oxic bioreactor system degrading azo dyes, *Bioresource Technology*, 101, 476-484.
- Damodar, R.A., Jagannathan, K., Swaminathan, T. 2007. Decolorization of reactive dyes by thin film immobilized surface photoreactor using solar irradiation, *Solar Energy*, 81(1), 1-7.
- Gou, M., Qu, Y., Zhou, J., Ma, F., Tan, L. 2009. Azo dye decolorization by a new fungal isolate, *Penicillium* sp. QQ and fungal-bacterial co-cultures, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 314-319.
- Gupta V.K., Suhas A. 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Journal of Environmental Management*, 90, 2313-2342.
- Hooshmandfar, A., Ayati, B., Khodadadidarban, A. 2015. Optimization of material and energy consumption for removal of Acid Red 14 by simultaneous electrocoagulation and electroflotation. *Water Science & Technology*, in Press, Uncorrected Proof.
- Joanna, G., Morawski, A.W. 2002. Photocatalytic decomposition of azo dye acid black in water over modified titanium dioxide, *Applied catalysis B: Environmental*, 36(1), 45-51.
- Kagalkar, A.N., Jagtap, U.B., Jadhav, J.P., Bapat, V.A., Govindwar, S.P. 2009. Biotechnological strategies for phytoremediation of the sulfonated azo dye Direct Red 5B using *Blumea malcolmii hook*, *Bioresource Technology*, 100, 4104-4110.
- Kaur S. 2007. Light Induced oxidative degradation studies of organic dyes and their intermediates. Ph.D. Thesis, School of Chemistry & Biochemistry, Thapar University, India.
- Khandegar, V., Saroha, A.K. 2013. Electrochemical treatment of textile effluent containing Acid Red 131 dye. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 18(1), 38-44.
- Liu, H., Li, G., Qu, J. 2007. Degradation of azo dye acid orange 7 in water by FeO/ granular activated carbon system in the presence of ultrasound, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 180-186.
- Onat, T., Tuğba Gümüşdere, H., Güvenç, A., Dönmez, G., Mehmetoğlu, Ü. 2010. Decolorization of textile azo dyes by ultrasonication and microbial removal, *Desalination*, 255, 154-158.
- Pazdzior, K., Klepacz-Smółka, A., Ledakowicz, S., Sójka-Ledakowicz, J., Mizinska, Z., Zyła, R. 2009. Integration of nano-filtration and biological degradation of textile wastewater containing azo dye, *Chemosphere*, 75, 250-255.
- Shinde, P.S., Patil, P.S., Bhosale, P.N., Brüger, A., Nauer, G., Neumann-Spallart, M., Bhosale, C.H. 2009. UVA and solar light assisted photoelectrocatalytic degradation of AO7 dye in water using spray deposited TiO_2 thin films, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(1-2), 288-294.
- Silva, A.C., Pic, J.S., Sant'Anna, Jr G.L., Dezotti, M. 2009. Ozonation of azo dyes (orange II and acid red 27) in saline media, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 965-971.
- Silva, J.P., Sousa, S., Rodrigues, J., Antunes, H., Porter, J.J., Gonçalves, I., Ferreira-Dias, S. 2004. Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains, *Separation and Purification Technology*, 40(3), 309-315.
- Sobana, N., Swaminathan, M. 2007. The effect of operational parameters on photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO, *Separation and Purification Technology*, 56, 101-107.
- Wang, Z.M., Huang, T.Y., Chen, J.B., Li, W.W., Zhang, L.M. 2015. Degradation of acid orange 7 with persulfate activated by silver loaded granular activated carbon, *Huan Jing Ke Xue*. 36(11): 4127-34 [in Chinese].
- Wang, J., Liu, G.F., Lu, H., Jin, R.F., Zhou, J.T., Lei, T.M. 2012. Biodegradation of acid orange 7 and its auto-oxidative decolorization product in membrane-aerated biofilm reactor, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 67, 73-77.
- Wang, X., Jia, J., Wang, Y. 2010. Electrochemical degradation of reactive dye in the presence of water jet cavitation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 515-520.
- Zheng, J., Gao, Z., He, H., Yang, S., Sun, C. 2016. Efficient degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by iron ore tailing Fenton-like process, *Chemosphere*. 150:40-8. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.001. Epub Feb 15.