

بررسی کارایی حذف رنگ فاضلاب صنایع نساجی با استفاده از فرآیند فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم تحت تابش لامپ‌های UV-LED: مطالعه موردی، کارخانه نخ رنگ همدان

قربان عسگری^۱، عبدالملک صیدمحمدی^۱، مرضیه باقری^۲، سونیا چاوشی^{۲*}

^۱ دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

^۲ کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته پژوهش دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

*نویسنده مسئول: سونیا چاوشی، کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته پژوهش دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران. ایمیل: yahoo.com@so.chavoshi

DOI: 10.21859/hums-24028

چکیده

مقدمه: صنایع نساجی به دلیل حجم پساب بالا و وجود عوامل مضر محیط زیستی نظیر انواع رنگ‌ها، از صنایع قابل توجه در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی هستند. بنابراین، هدف از این مطالعه تعیین کارایی حذف رنگ فاضلاب صنایع نساجی با استفاده از فرآیند فتوکاتالیستی دی اکسیدتیتانیوم و لامپ‌های UV-LED در تصفیه فاضلاب کارخانه نخ رنگ همدان می‌باشد.

روش کار: در مطالعه تجربی حاضر در هر بار آزمون ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه داخل راکتور LED در معرض تابش اشعه فرابنفش و دی اکسید تیتانیوم قرار گرفت و تاثیر پارامترهایی از قبیل زمان تماس، pH و دوز دی اکسید تیتانیوم بررسی شد، همچنین سینتیک تجزیه رنگ و اثر سینترژیستی هر یک از فرآیندها تعیین گردید.

یافته‌ها: نتایج حاصل از آزمایشات بیان می‌کنند فرآیند فوق می‌تواند تحت شرایط بهینه بهره‌برداری طی مدت ۱۲۰ دقیقه رنگ فاضلاب نساجی را با کارایی ۸۰/۲۳ درصد و COD آن را با کارایی ۶۴/۷۵ درصد حذف نماید. همچنین واکنش تجزیه رنگ این فاضلاب تابع سینتیک درجه یک بدست آمد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان می‌دهد فرآیند UV-LED/TiO₂ می‌تواند با کارایی مناسبی جهت حذف رنگ و کاهش COD فاضلاب‌های صنایع نساجی، تحت شرایط بهینه بهره‌برداری استفاده گردد.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۱۱/۱۶

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۰۴/۰۷

واژگان کلیدی:

رنگ

فتوکاتالیستی

فاضلاب نساجی

دی اکسید تیتانیوم

اشعه فرابنفش

تمامی حقوق نشر برای دانشگاه علوم پزشکی همدان محفوظ است.

مقدمه

این رنگ‌ها شامل رنگ‌های دیسپرس، رنگ‌های اسیدی، رنگ‌های آزو، رنگ‌های بازی، رنگ‌های مستقیم، موردانت، رنگ‌های سولفور و رنگ‌های راکتیو می‌باشد. از آنجایی که تخلیه این پساب‌ها معضلات زیست‌محیطی شدیدی را به وجود می‌آورد، استفاده از یک روش مناسب جهت تصفیه این پساب‌ها حائز اهمیت است. در این مطالعه به صورتی موردی به ارائه روشی مناسب در خصوص تصفیه فاضلاب خروجی از کارخانه نساجی نخ رنگ واقع در استان همدان پرداخته شد. در حال حاضر از روش‌هایی نظیر انعقاد/لخته سازی، الترافیلتراسیون، اسمز معکوس، تبادل یونی و جذب روی مواد مختلف نظیر کربن فعال، زغال، تراشه‌های چوب و سیلسکاژل به‌منظور تصفیه این فاضلاب‌ها استفاده می‌شود [۵، ۶]. باوجود موفقیت نسبی هر یک از این روش‌ها، به دلیل پایداری زیاد ترکیبات تشکیل‌دهنده این فاضلاب‌ها

صنعت نساجی یکی از صنایعی مؤثر در اقتصاد بسیاری از کشورهاست. پساب این صنایع به علت استفاده از حدود ۱۰۰۰۰ نوع رنگ همواره باعث نگرانی دولت‌ها بوده است [۱]. فاضلاب این صنایع حاوی مواد شیمیایی مختلف غالباً سمی و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی، BOD کم و COD بالایی هستند. کیفیت این فاضلاب‌ها باگذشت زمان تغییر می‌کند و ممکن است شامل انواع بسیاری از رنگ‌ها، مواد شوینده، ترکیبات سولفید، حلال‌ها، فلزات سنگین و نمک‌های معدنی باشد [۲]. رنگ یکی از مهم‌ترین گونه‌های خطرناک در پساب‌های صنعتی است که باعث مزاحمت در فعالیت‌های بیولوژیکی در آب‌ها شده و سمی، جهش‌زا و سرطان‌زا است [۳]. مواد رنگی ساختار شیمیایی پیچیده و وزن مولکولی بالایی دارند که به دلیل فرآیندهای مختلف مثل رنگرزی و فرآیندهای تکمیل پارچه وارد محیط‌زیست می‌شوند [۴].

داده است نور پالسی می‌تواند بهره‌وری فوتونیک بالاتری را همراه صرفه‌جویی بیش از ۸۰ درصد انرژی نسبت به تصفیه فاضلاب تحت تأثیر نور مداوم، فراهم نماید [۱۰، ۱۳]. علاوه بر این، جهت فراهم آوردن شدت نور بالا می‌توان از تعداد لامپ‌های بیشتر و یا شدت جریان الکتریکی بیشتر استفاده کرد. لامپ‌های مذکور نور را به وسیله اتصال بین دیودهای نوع p و n که موجب حرکت الکترون‌ها به سمت حفره‌های بار مثبت می‌شود ایجاد می‌کنند. طول موج نور تولیدی به نوع مواد مورد استفاده در دو نیمه‌هادی بستگی دارد [۱۴]. در حالی که لامپ جیوه تنها نورهایی در یک طول موج (به عنوان مثال، کم فشار) را منتشر می‌کنند، لامپ‌های LED قادر به ساطع کردن نور در طول موج‌های متعدد به صورت مجزا هستند و می‌توان آن‌ها را روی طول موج مورد نظر تنظیم نمود. در فرآیند مورد مطالعه از اشعه فرابنفش ساطع شده از لامپ‌های LED با طول موج فرابنفش کمتر از ۴۰۰ نانومتر جهت فعال‌سازی کاتالیزگر دی‌اکسید تیتانیوم (Titanium Dioxide: TiO₂) استفاده می‌شود. به‌طور خاص، در این فرآیند هیچ‌گونه ماده سمی تولید نمی‌شود، بنابراین پسایی که توسط این فرآیند تصفیه می‌شود را می‌توان مجدداً استفاده نمود [۱۵]. در سال‌های اخیر مطالعاتی توسط لئوچاک و همکاران در سال ۲۰۱۴ بر روی تصفیه فاضلاب صنایع کاغذسازی [۱۶] و همچنین حسینیان و همکاران در همان سال در خصوص تجزیه و معدنی‌سازی ارگانوفسفره‌ها [۱۷] با استفاده از فرآیند مشابه انجام شده است اما تاکنون کارایی این فرآیند در تصفیه فاضلاب نساجی مورد بررسی قرار نگرفته است. لذا با در نظر گرفتن این موضوع و نیز با عنایت به مزایا و ویژگی‌های خاص فرآیندهای فتوشیمیایی در حذف ترکیبات آلی سمی، هدف از این مطالعه تعیین کارایی حذف رنگ فاضلاب صنایع نساجی با استفاده از فرآیند فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم و لامپ‌های UV-LED در کارخانه نخ رنگ همدان و تأثیر پارامترهای بهره‌برداری بود.

روش کار

این مطالعه تجربی در سال ۱۳۹۴ در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. فاضلاب مورد بررسی از ورودی تصفیه‌خانه کارخانه نساجی نخ رنگ واقع در استان همدان تهیه و در ظروف تیره‌رنگ به آزمایشگاه انتقال داده شد. نمونه‌ها در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد آزمایشگاه مورد آزمایش قرار گرفتند. خصوصیات فاضلاب مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است.

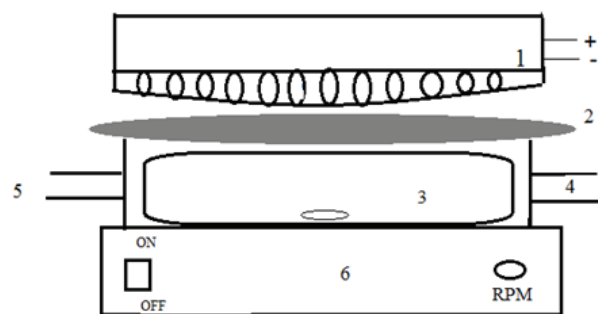
و نیز به منظور دستیابی به استانداردهای بالاتر، ضرورت استفاده از روش‌های جایگزین با کارایی بیشتر احساس می‌شود. امروزه روش‌های مشتق شده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP: Advanced Oxidation Process) بدون محدودیت‌های فرآیندهای بیولوژیکی به نحو مناسبی این آلاینده‌ها را از پساب حذف نموده است. فرآیند فتوکاتالیستی یکی از روش‌های فرآیند اکسیداسیون پیشرفته است که در آن مواد آلی تحت تأثیر تابش اشعه فرابنفش و در حضور دی‌اکسیدهای فلزی تجزیه می‌گردند [۷-۹]. در فرآیندهای فتوکاتالیستی از لامپ‌های بخار جیوه و نور ال ای دی (LED) به عنوان منبع تابش اشعه فرابنفش استفاده می‌شود. معایب لامپ‌های بخار جیوه که در حال حاضر به عنوان منبع اشعه در فرآیندهای تلفیقی جهت حذف آلاینده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، شامل اندازه بزرگ، مقاومت کم به شوک و حساسیت بالا نسبت به تغییرات دمایی است [۱۰]. همچنین لامپ‌های مذکور اخیراً به عنوان آلاینده اصلی محیط زیست به شمار می‌روند [۱۰، ۱۱]. در مطالعات اخیر به جای لامپ‌های بخار جیوه از نور LED به عنوان منبع تشعشع استفاده شده است. امروزه فرآیندهای فتوکاتالیستی (UV-LED: Ultra Violet - Light Emitting Diodes) به دلیل استفاده در کنترل آلودگی و تصفیه هوا در محل، توجه زیادی را به خود جلب کرده است، LED ها دیودهای نورافشان دستگاه‌های نیمه‌هادی هستند که نور از یک طول موج منفرد منتشر می‌شود و می‌توان از آن‌ها به منظور تولید اشعه فرابنفش یا به عنوان ضد باکتری در طول موج‌های اشعه فرابنفش استفاده نمود. اکثر برنامه‌های کاربردی UV-LED قرار گرفتن در طول موج نزدیک به UVA&B است. مزایای این فرآیندها شامل بهره‌برداری در دمای اتاق و فشار اتمسفر و اکسیداسیون کامل آلاینده‌ها به دی‌اکسید کربن و آب است [۱۷]. لامپ‌های UV-LED در مقایسه با لامپ‌های جیوه‌ای سنتی در تبدیل الکتریسیته به نور مؤثرتر عمل می‌کنند و دارای اندازه کوچک‌تری بوده که موجب صرفه‌جویی در فضای مورد نیاز می‌شوند و در برابر شوک‌های فیزیکی مقاوم هستند [۱۲]. UV-LED ها دارای عمر طولانی حدود ۱۰۰۰۰۰ ساعت و در مقابل لامپ‌های جیوه‌ای تنها حدود ۸۰۰۰ ساعت طول عمر خواهند داشت. این لامپ‌ها در تولید اشعه فرابنفش بسیار کارآمد هستند به این ترتیب که اشعه توسط یک فرآیند به نام الکترومولومینسانس که امکان خاموش و روشن شدن لامپ را در فرکانس‌های بالا فراهم می‌کند، تولید می‌شود. این ویژگی بسیار حائز اهمیت است، چراکه تحقیقات اخیر نشان

اطراف راکتور استفاده شد. بعد از قرار گرفتن نمونه داخل راکتور و اضافه شدن TiO_2 به عنوان کاتالیزگر pH موردنظر تنظیم، لامپ‌ها روشن و فرآیند آغاز شد (تصویر ۱). در پایان هر تست جهت اندازه‌گیری رنگ فاضلاب ابتدا نمونه‌ها در دستگاه سانترفیوژ با دور ۴۰۰۰ RPM به منظور رسوب کاتالیزگر قرار داده شد، سپس از روش (American ADMI (Dye Manufacturers Institute که روش تعیین میزان رنگ بر اساس واحد ADMI در هر نمونه است و دستگاه اسپکتوفتومتر UV-Vis DR۵۰۰۰ که تمام معادلات و ضرایب آن بر روی دستگاه از قبل توسط شرکت هک نصب شده بود، استفاده گردید. همچنین جهت اندازه‌گیری میزان کارایی فرآیند در معدنی سازی بار آلی نمونه، مقدار کاهش COD در شرایط بهینه و بر اساس دستورالعمل کتاب استاندارد متد با روش ۵۲۲۰ اندازه‌گیری شد [۱۸].

در هر آزمون ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه به همراه دی‌اکسید تیتانیوم با درجه خلوص $< 99\%$ به عنوان کاتالیزگر مصرفی و با غلظت‌های مشخص داخل راکتور UV-LED قرار داده شد. از اسیدسولفوریک و سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال جهت تنظیم pH نمونه‌ها استفاده شد. اختلاط به صورت مداوم بوده و از یک همزن مغناطیسی جهت هم زدن محلول به وسیله مگنت استفاده گردید. منبع تابش اشعه ۱۸ عدد لامپ $UV-LED$ $75 GaN$ نیمه‌هادی، ساخت کشور کره بود. مشخصات لامپ‌ها در جدول ۲ بیان شده است. UV-LED ها بر روی یک صفحه آلومینیومی دایره‌ای نصب و از ورقه کوارتزی با قطر ۱ میلی‌متر جهت پوشش آن‌ها استفاده شد. فاصله UV-LED ها از سطح محلول داخل راکتور ۱ سانتیمتر و به منظور جلوگیری از تبخیر نمونه تحت تاثیر حرارت تولیدی لامپ‌ها، از یک جریان مداوم آب در

جدول ۱: مشخصات نمونه فاضلاب کارخانه نساجی نخ رنگ همدان

پارامتر	میزان	واحد
هدایت الکتریکی (EC)	۱۶۸۳	$\mu S/cm$
pH	۸/۸۲	-
کدورت	۱۰۰	NTU
میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)	۱۴۰۰	mg/L
میزان اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (BOD)	۲۵۰	mg/L
رنگ	۱۴۵۰	ADMI
کل جامدات معلق (TSS)	۰/۴۹	mg/L
کل جامدات (TS)	۸۲۹/۴۹۴	mg/L
کل جامدات محلول (TDS)	۸۲۹	mg/L



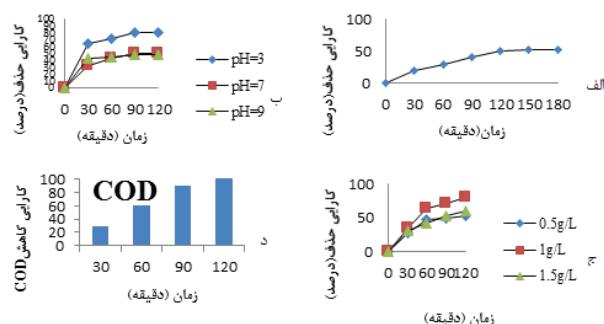
تصویر ۱: شماتیک راکتور UV-LED مورد استفاده (۱) لامپ UV-LED (۲) ورقه کوارتزی (۳) راکتور پلکسی گلاس (۴) ورودی جریان آب (۵) خروجی جریان آب (۶) همزن مغناطیسی

جدول ۲: مشخصات لامپ UV-LED مورد استفاده در این مطالعه

پارامتر	ویژگی
حداکثر طول موج	۳۹۰ نانومتر
حداکثر شدت	۲۰ میلی‌آمپر
شار تابشی	۱ میلی وات
زاویه	۲۰ درجه
قطر	$0.2 \pm 4/82$ میلی‌متر
طول	$0.2 \pm 8/7$ میلی‌متر

یافته‌ها

۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه به همراه دی‌اکسید تیتانیوم با غلظت و pH بهینه که در مراحل قبل به دست آمد، داخل راکتور قرار گرفت و در بازه‌های زمانی ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه میزان COD باقی‌مانده قرائت گردید. کارایی فرآیند در کاهش COD در تصویر ۲ نشان داده شده است.



تصویر ۲: الف) تأثیر تغییرات زمان تماس (ب) تأثیر تغییرات pH (ج) تغییرات غلظت TiO_2 در کارایی فرآیند UV-LED/ TiO_2 (د) کارایی فرآیند UV-LED/ TiO_2 در کاهش COD فاضلاب نساجی در شرایط بهینه (غلظت TiO_2 برابر با ۱ g/L و pH = ۳)

اثر سینرژیستی هر یک از اجزای شرکت‌کننده در فرآیند بر کارایی حذف رنگ و کاهش COD فاضلاب نساجی

جهت بررسی کارایی هر یک اجزای فرآیند به‌تنهایی و محاسبه اثر سینرژیستی آن‌ها، در مراحل مجزا یک‌بار ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه فقط در معرض دی‌اکسید تیتانیوم با غلظت و pH بهینه قرار گرفت و مقدار حذف رنگ و کاهش COD آن قرائت شد در مرحله بعد ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه این بار فقط در معرض UV-LED به‌تنهایی قرار داده شد و کارایی حذف برای این فرآیند نیز بررسی شد. در آخر ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه تحت شرایط بهینه بهره‌برداری به‌طور همزمان در معرض UV-LED و دی‌اکسید تیتانیوم با غلظت و pH بهینه قرار گرفت و در بازه‌های زمانی ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه میزان رنگ و COD باقی‌مانده نمونه قرائت گردید. همان‌طور که در تصویر ۳ نشان داده شده است بیشترین کارایی حذف رنگ ۸۰/۲۳ درصد و کاهش COD ۶۴/۷۵ درصد توسط فرآیند UV-LED/ TiO_2 به دست آمد. اثر سینرژیستی هر یک از فرآیندها با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید.

$$SE_{Dye} = \eta_{UV-LED/TiO_2} + \eta_{UV-LED} + \eta_{TiO_2} - 1$$

$$SE_{Dye} = (22/68 + 24/35) - 1 = 23/22\%$$

$$SE_{COD} = \eta_{UV-LED/TiO_2} - [\eta_{UV-LED} + \eta_{TiO_2}]$$

$$SE_{COD} = (18/79 + 19/64) - 64/75 = 26/29\%$$

تأثیر تغییرات زمان تماس در کارایی فرآیند

به‌منظور بررسی تأثیر تغییرات زمان تماس بر روی کارایی فرآیند ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه فاضلاب به همراه دی‌اکسید تیتانیوم با غلظت ۱ گرم بر لیتر در pH خنثی داخل راکتور قرار داده شد، سپس در بازه‌های زمانی ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه میزان رنگ باقی‌مانده با روش ADMI توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر قرائت گردید. همان‌طور که در تصویر ۲ نشان داده شده است در مدت ۱۲۰ دقیقه کارایی حذف آلاینده به حداکثر رسیده و از مدت ۱۲۰ دقیقه به بعد کارایی فرآیند تقریباً ثابت شد و یا افزایش کارایی ناچیز بود. به همین منظور زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه فرآیند UV-LED/ TiO_2 گزارش گردید.

تأثیر تغییرات pH در کارایی فرآیند

به‌منظور بررسی تأثیر تغییرات pH بر روی کارایی فرآیند در محدوده pH (۳، ۷ و ۹) ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه فاضلاب به همراه دی‌اکسید تیتانیوم با غلظت ۱ گرم بر لیتر داخل راکتور قرار داده شد، سپس در بازه‌های زمانی ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه میزان رنگ باقی‌مانده قرائت گردید. کارایی حذف رنگ در تصویر ۲ به ترتیب برای pH های ۳، ۷ و ۹ برابر با ۸۰/۲۳، ۵۰ و ۴۹/۲۵ درصد نشان داده شده است.

تأثیر غلظت دی‌اکسید تیتانیوم در کارایی فرآیند

به‌منظور بررسی تأثیر تغییرات غلظت‌های مختلف دی‌اکسید تیتانیوم بر روی کارایی فرآیند ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه فاضلاب به همراه دی‌اکسید تیتانیوم با غلظت‌های متفاوت (۵/۱۰ و ۱/۵ گرم بر لیتر) در pH بهینه‌ای که در مرحله قبل به دست آمد داخل راکتور قرار داده شد، سپس در بازه‌های زمانی ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه میزان رنگ باقی‌مانده قرائت گردید. با توجه به تصویر ۲ کارایی حذف رنگ در غلظت‌های ۱۰/۵ و ۱/۵ گرم بر لیتر TiO_2 به ترتیب برابر با ۵۳/۵، ۸۰/۲۳ و ۶۰ درصد حاصل گردید.

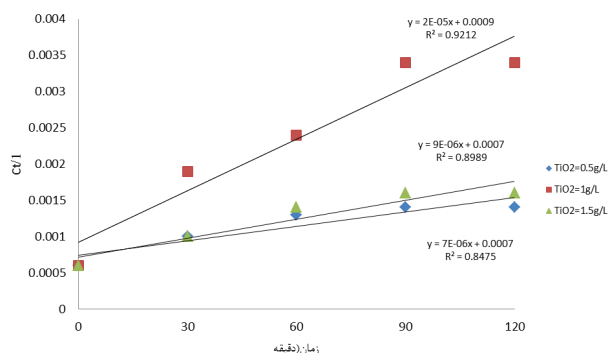
کارایی فرآیند فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم و لامپ UV-LED در کاهش COD فاضلاب نساجی در شرایط بهینه

جهت بررسی کارایی فرآیند در کاهش COD نمونه فاضلاب،

SE: اثر تشدیدکنندگی

 η_{UV-LED} : راندمان حذف UV-LED η_{TiO_2} : راندمان حذف TiO_2 η_{UV-LED/TiO_2} : راندمان حذف UV-LED/ TiO_2

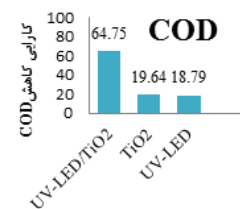
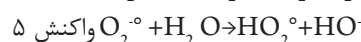
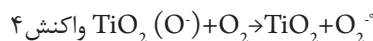
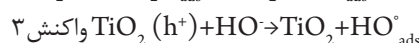
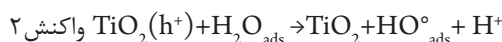
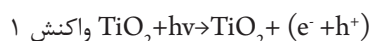
غلظت‌های مختلف دی‌اکسید تیتانیوم بیان شده است.



تصویر ۴: منحنی واکنش درجه یک، تأثیر غلظت‌های مختلف دی‌اکسید تیتانیوم بر ثابت سرعت واکنش فرآیند UV-LED/ TiO_2 در $\gamma = pH$

بحث

دی‌اکسیدتیتانیوم به‌عنوان کاتالیزگر در این فرآیند دارای باندهای والانس و هدایتی می‌باشد که به ناحیه بین این دو باند، شکاف باند گفته می‌شود. جذب فوتون‌ها با انرژی بالاتری از انرژی شکاف باند منجر به انتقال یک الکترون از باند ظرفیتی به باند هدایتی، با تولید همزمان حفره‌هایی در باند ظرفیتی می‌گردد (واکنش ۱). این حفره‌ها پتانسیل اکسیداسیون بسیار بالایی دارند، که برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل از مولکول‌های آب و یون‌های هیدروکسید جذب‌شده بر روی سطح کاتالیزگر کافی می‌باشند (واکنش‌های ۲ و ۳). الکترون‌های تشکیل‌شده می‌توانند با مولکول اکسیژن جذب‌شده واکنش داده و آن را به رادیکال سوپراکسید احیا کنند، که به نوبه خود برای تشکیل رادیکال‌های پراکسید، با پروتون واکنش می‌دهند (واکنش‌های ۴ و ۵) [۲۰، ۲۱].



تصویر ۳: کارایی فرآیندهای UV-LED، TiO_2 و UV-LED/ TiO_2 در حذف رنگ و کاهش COD تحت شرایط بهینه (غلظت TiO_2 برابر با ۱ g/L و $pH = 3$ و زمان ۱۲۰ دقیقه)

سینتیک واکنش تجزیه فتوکاتالیستی فاضلاب نساجی

سینتیک واکنش فتوکاتالیستی ترکیبات آلی می‌تواند توسط مدل Langmuir- Himshelwood بیان شود. این مدل اساساً با سرعت تجزیه و غلظت ترکیب آلی در ارتباط است که به‌صورت رابطه ۳ بیان می‌شود.

$$r = -dc/dt = (k_r k_{ad} c) / (1 + k_{ad} c) \quad \text{رابطه ۳ [۱۹]}$$

$$Kf = \text{ثابت سرعت اصلی}$$

$$K_{ad} = \text{ثابت تعادل جذب}$$

زمانی که جذب نسبتاً پایین و یا غلظت ترکیب آلی پایین باشد، رابطه ۱ می‌تواند ساده‌تر شده یا سینتیک درجه یک را با یک ثابت سرعت معلوم (k) بیان گردد (رابطه ۴).

$$\ln(C/C_0) = Kt \quad \text{رابطه ۴ [۱۹]}$$

همان‌طور که در تصویر ۴ نشان داده‌شده است بر اساس مدل Langmuir- Himshelwood نمودار در مقابل زمان واکنش رسم شد که به‌صورت یک خط راست به دست آمد و شیب نمودار ثابت سرعت (k) را نشان می‌دهد. بر این اساس تجزیه فتوکاتالیستی نمونه فاضلاب از سینتیک درجه یک تبعیت می‌کند. در جدول ۳ ثابت سرعت واکنش برای

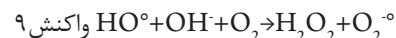
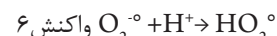
جدول ۳: ثابت سرعت واکنش تجزیه فتوکاتالیستی غلظت‌های مختلف TiO_2

درجه دو		درجه یک		درجه صفر		زمان (دقیقه)
R^2	k_2	R^2	k_1	R^2	k_0	
۰/۶۵	۰/۰۰۵	۰/۸۴	2×10^{-5}	۰/۶۰	۵/۴۷	۰/۵ $g/L = TiO_2$
۰/۸۲	۰/۰۱۲	۰/۹۲	9×10^{-6}	۰/۶۴	۶/۱۳	۱ $g/L = TiO_2$
۰/۷۱	۰/۰۰۶	۰/۸۹	7×10^{-6}	۰/۶۷	۸/۵۱	۱/۵ $g/L = TiO_2$

دقیقه با افزایش غلظت دی‌اکسید تیتانیوم از ۰/۵ تا ۱ گرم بر لیتر راندمان حذف روندی افزایشی داشته و در غلظت ۱ گرم بر لیتر به ۸۰/۲۳ درصد رسید. اما در غلظت‌های بیش از ۱ گرم بر لیتر راندمان کاهش یافت، به طوری که با افزایش دوز دی‌اکسید تیتانیوم از ۱ به ۱/۵ گرم بر لیتر راندمان حذف از ۸۰/۲۳ درصد به ۶۰ درصد تنزل یافت. علت افزایش راندمان حذف با افزایش غلظت دی‌اکسید تیتانیوم تا غلظت ۱ گرم بر لیتر را می‌توان چنین بیان نمود که با افزایش دوز کاتالیزگر تعداد محل‌های فعال جهت کاتالیست بیشتر شده و در نتیجه امکان برخورد آن و مواد آلی افزایش یافته است [۲۹، ۳۰]. افزایش دوز کاتالیست سبب افزایش تعداد فوتون‌های جذبی شده و در نتیجه سبب افزایش تعداد مولکول‌های آلی جذب شده خواهد شد [۳۱، ۳۲]. در همین راستا علت کاهش راندمان در دوزهای بیشتر از ۱ گرم بر لیتر را می‌توان به افزایش کدورت محلول و لذا کاهش میزان نفوذ و پراکندگی نور UV از سطح کاتالیزگر منتسب نمود. به این ترتیب حجم فعال شده نوری کاهش یافته و در نتیجه مقدار کمی از دی‌اکسید تیتانیوم فعال خواهد شد. دلیل دیگر را می‌توان به کلوخه شدن و ته‌نشینی در غلظت‌های بالای کاتالیزگر نسبت داد [۳۱، ۳۳]. نتایج مطالعه برخی از محققین از جمله چوی و همکاران در سال ۲۰۰۷ مؤید این موضوع است که کارایی حذف فتوکاتالیستی با افزایش دوز دی‌اکسید تیتانیوم از ۰/۲ به ۱ گرم بر لیتر با افزایش و در دوزهای بالاتر از ۱ گرم بر لیتر کاهش یافته است [۳۲]. همچنین مطالعه دوبه‌ریا و همکاران در سال ۲۰۱۰ بر روی حذف فتوکاتالیستی فنل با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم و روی بیان می‌کند که دوز بهینه کاتالیزگر ۱ گرم بر لیتر بوده است [۳۳].

در راستای تعیین میزان معدنی سازی فرآیندها آزمایشات مختلفی وجود دارد که در این میان، آزمایش COD از آزمایشات سریع، ارزان و نسبتاً دقیق است. بر اساس نتایج ارائه شده در تصویر ۲ فرآیند مذکور کارایی مناسبی جهت کاهش COD فاضلاب صنایع نساجی داشت و در شرایط بهینه طی مدت ۱۲۰ دقیقه COD نمونه فاضلاب را تا ۶۴/۷۵ درصد کاهش داد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که کارایی حذف رنگ و کاهش COD در فرآیند UV-LED/TiO₂ نسبت به سایر روش‌ها بیشتر است. دلیل مؤثرتر بودن این فرآیند نسبت به روش‌های دیگر حضور چند عامل اکسیدکننده به طور همزمان و اثر تشدیدکنندگی آن‌ها از طریق تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH[•]) می‌باشد. تابش لامپ‌های UV-LED موجب تولید و تحریک فوتون‌ها به سطح انرژی بالاتر و فعال سازی کاتالیزگر و در نتیجه تجزیه مواد آلی می‌شود [۳۴]

مطابق نتایج ارائه شده افزایش زمان تماس در فرآیندهای UV-LED/TiO₂ کارایی حذف روند افزایشی داشته دلیل این امر این است که از آنجاکه برخورد پرتو ماوراءبنفش با سطح کاتالیزگر دی‌اکسید تیتانیوم موجب آزاد شدن جفت الکترون-حفره می‌شود بنابراین هر چه زمان تابش افزایش یابد، میزان الکترون‌های بیشتر و در نتیجه رادیکال هیدروکسیل بیشتری تولید شده و رادیکال فعال هیدروکسیل فرصت کافی برای تجزیه مولکول‌های ماده آلی را خواهد داشت، در نتیجه با افزایش زمان واکنش، کارایی حذف افزایش می‌یابد [۲۲]. در مطالعات دهقانی فرد و همکاران، اسدی و همکاران و منصوری و همکاران نتایج مشابهی گزارش شده است که مؤید نتایج به دست آمده در این مطالعه است [۲۳-۲۵]. در فرآیند UV-LED/TiO₂ کارایی حذف تا زمان ۱۲۰ دقیقه افزایش چشم‌گیری داشته اما از آن به بعد با گذشت زمان، تولید ترکیبات واسطه‌ای و جانبی در تولید رادیکال‌ها این ترکیبات تداخل ایجاد کرده و به همین دلیل راندمان بعد از گذشت زمان تغییر چندانی نداشته و تقریباً ثابت شده است [۲۲]. بنابراین، در این فرآیند به منظور اقتصادی شدن فرآیند زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه گزارش شد. نتایج ارائه شده بیانگر تأثیر مستقیم pH بر کارایی فرآیند از طریق تأثیر بر تولید رادیکال‌هاست [۲۶]. دلیل افزایش راندمان این فرآیند در شرایط اسیدی را می‌توان این گونه بیان نمود که تحت شرایط اسیدی رادیکال سوپر اکسید که طی واکنش ۴ تولید شد با یون هیدروژن واکنش داده و تولید رادیکال پرهیدروکسیل (HO₂[•]) می‌کند. در نتیجه رادیکال پرهیدروکسیل می‌تواند پراکسید هیدروژنی را تشکیل داده که به OH[•] تبدیل شود. اما این نکته قابل درک است که در شرایط قلیایی سرعت تجزیه کمتر از شرایط اسیدی و خنثی می‌باشد و دلیل آن را می‌توان به تجزیه سریع رادیکال‌های هیدروکسیل در این شرایط نسبت داد.



مشابه نتایج این مطالعه، تانگروا و همکاران در سال ۲۰۱۱ نشان دادند که در حذف فتوکاتالیستی ۲ و ۴ دی کلروفنل و لیگنین در فاضلاب صنایع کاغذسازی با افزایش pH کارایی حذف کاهش می‌یابد [۲۷]. همچنین طی مطالعه پورتجاناسکاجا در سال ۲۰۰۷ در فرآیندهای فتواکسیداسیون ترکیبات آلی بهترین کارایی حذف در pH های اسیدی اتفاق افتاده است [۲۸]. در این فرآیند در pH = ۳ طی زمان ۱۲۰

نشان دادند. آن‌ها در این مطالعه به این نتیجه رسیدند که تجزیه فتوکاتالیستی فنل با استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم و اشعه فرابنفش از معادلات درجه یک پیروی می‌کند [۳۷].

نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه از تأثیرگذاری pH محلول در کارایی فرآیند فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم در حذف رنگ حکایت داشت بنحویکه بیشترین کارایی در $\text{pH} = 3$ حاصل شد. غلظت عامل اکسیدکننده یکی دیگر از عوامل مؤثر بر کارکرد فرآیند بود، هرچند با افزایش غلظت ماده اکسیدکننده بیش از مقدار بهینه (۱ گرم بر لیتر) کارایی حذف کاهش یافت. همچنین نتایج بدست آمده نشان داد که فرآیند مذکور تحت شرایط بهینه بهره‌برداری می‌تواند COD نمونه فاضلاب را طی مدت ۱۲۰ دقیقه تا ۶۴/۷۵ درصد کاهش دهد و فرآیند تجزیه رنگ فاضلاب نساجی از سینتیک درجه یک تبعیت می‌نماید.

سپاسگزاری

پژوهش اخیر با استفاده از منابع مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان، کمیته پژوهش دانشجویان به شماره طرح ۹۴۱۰۰۱۵۴۵۳ به انجام رسیده است. نویسندگان مقاله از همکاری ایشان کمال تشکر را دارند. ضمناً نتایج این مطالعه با منافع نویسندگان در تعارض نیست.

REFERENCES

- Tantak NP, Chaudhari S. Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment. *J Hazard Mater*. 2006;136(3):698-705. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.049 PMID: 16488538
- Hassani AH, Mirzayee R, Nasserli S, Borghei M, Gholami M, Torabifar B. [Nanofiltration process on dye removal from simulated textile wastewater]. *Int J Environ Sci Technol*. 2008;5(3):401-8. DOI: 10.1007/bf03326035
- Ghaneian MT, Momtaz M, Dehvari M. An investigation of the efficacy of Cuttlefish bone powder in the removal of Reactive Blue 19 dye from aqueous solutions: equilibrium and Isotherm studies. *J Commun Health Res*. 2012;1(268):78.
- Muthukumar M, Karuppiyah MT, Raju GB. Electrochemical removal of CI Acid orange 10 from aqueous solutions. *Separation Purif Technol*. 2007;55(2):198-205. DOI: 10.1016/j.seppur.2006.11.014
- Abo-Farha S. Comparative study of oxidation of some azo dyes by different advanced oxidation processes: Fenton, Fenton-like, photo-Fenton and photo-Fenton-like. *J Am Sci*. 2010;6(10):128-42.
- Selcuk H, Meric S. Ozone pre-oxidation of a textile industry wastewater for acute toxicity removal. *Global Nest J*. 2006;8(2):95-102.
- Close J, Ip J, Lam KH. Water recycling with PV-powered UV-LED disinfection. *Renewable Energy*. 2006;31(11):1657-64. DOI: 10.1016/j.renene.2005.08.034
- Gaya UI, Abdullah AH, Zainal Z, Hussein MZ. Photocatalytic Degradation of 2,4-dichlorophenol in Irradiated Aqueous ZnO Suspension. *Int J Chem*. 2010;2(1). DOI: 10.5539/ijcv.2n1p180
- Rahmani A, Masoumi Z, Shabanlo A, Akbari S, Almasi H. [Investigation of sonochemical oxidation process in the presence of SiO_2 , CuSO_4 and Na_2SO_4 in removal of acid black1 azo dye from aqueous solution]. *J Rafsanjan Univ Med Sci*. 2015;13(12):1115-28.
- Chevremont AC, Farnet AM, Sergent M, Coulomb B, Boudenne JL. Multivariate optimization of fecal bioindicator inactivation by coupling UV-A and UV-C LEDs. *Desalin*. 2012;285:219-25. DOI: 10.1016/j.desal.2011.10.006
- Özdemir C, Öden MK, Şahinkaya S, Kalipçi E. Color removal from synthetic textile wastewater by sono-fenton process. *Clean Soil Air Water*. 2011;39(1):60-7.
- Song K, Mohseni M, Taghipour F. Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review. *Water Res*. 2016;94:341-9. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.003 PMID: 26971809
- Chen HW, Ku Y, Irawan A. Photodecomposition of o-cresol by UV-LED/TiO₂ process with controlled periodic illumination. *Chemosphere*. 2007;69(2):184-90. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.04.051 PMID: 17544481
- Dume B. LEDs move into the ultraviolet bristol, United kingdom Physics world; 2006 [cited 2015]. Available from: <http://physicworld.com/cws/article/news/2006/may/17/leds-move-into-the-ultraviolet>.
- Malhotra S, Pandit M, Kapoor JC, Tyagi DK. Photo-oxidation of cyanide in aqueous solution by the UV/H₂O₂ process. *J Chem Technol Biotechnol*. 2005;80(1):13-9. DOI: 10.1002/jctb.1127
- Levchuk I, Rueda-Márquez JJ, Suihkonen S, Manzano MA, Sillanpää M. Application of UVA-LED based photocatalysis for plywood mill wastewater treatment. *Separation Purif Technol*. 2015;143:1-5. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.01.007
- Hossaini H, Moussavi G, Farrokhi M. The investigation of the LED-activated FeFNS-TiO₂ nanocatalyst for photocatalytic degradation and mineralization of organophosphate pesticides in water. *Water Res*. 2014;59:130-44. DOI: 10.1016/j.watres.2014.04.009 PMID: 24793111
- Association APH, Association AWW, Federation WPC, Federation WE. Standard methods for the examination of water and wastewater. USA: Am Public Health Assoc; 1915.

19. Bayat Beed Koupeh R, Ebrahimi M, Keyvani B. [Removal of Acid red 206 Dye in Pollutant Water by ZnFe₂O₄/Bentonite as a Nanophotocatalyst in Batch Reactor Using Taguchi Method]. *J Water Wastewater*. 2013;24(3):128-36.
20. Andreozzi R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*. 1999;53(1):51-9. DOI: [10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9)
21. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices--a review. *J Environ Manage*. 2011;92(10):2304-47. DOI: [10.1016/j.jenvman.2011.05.023](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023) PMID: [21680081](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21680081/)
22. Ehrampoosh M, Moussavi S, Ghaneian M, Rahimi S, Fallah Z. [A comparison between tubular and batch reactors in removal of methylene blue dye from simulated textile wastewater using TiO₂/UV-C photocatalytic process]. *J Toloo-e-Behdasht*. 2010;9(1):1-9.
23. Dehghani Fard E, Jonidi Jafari A, Rezae Kalantari R, Gholami M, Esrafil A. [Photocatalytic removal of aniline from synthetic wastewater using ZnO nanoparticle under ultraviolet irradiation]. *Iran J Health Environ*. 2012;5(2):167-78.
24. Asadi A, Dehghani M, Zare M, Rahmani A, Golestanifar H. [Photocatalytic removal of chromium VI by UV/TiO₂, UV/ZnO, UV/H₂O₂]. *J North Khorasan Univ Med Sci*. 2011;3(4):7-13.
25. Mansoury M, Godini H, Shas Khorramabadi G. [Photocatalytic removal of natural organic matter from aqueous solutions using zinc oxide nanoparticles immobilized on glass]. *Iran J Health Environ*. 2015;8(2).
26. Wang SG, Liu XW, Zhang HY, Gong WX, Sun XF, Gao BY. Aerobic granulation for 2,4-dichlorophenol biodegradation in a sequencing batch reactor. *Chemosphere*. 2007;69(5):769-75. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2007.05.026](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.026) PMID: [17617438](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17617438/)
27. Thongkrua S, Ratanatamskul C. Simultaneous Removal of Lignin and 2,4-Dichlorophenol in Pulp and Paper Mill Wastewater Using a Supercritical-photocatalytic Reactor. *Mod Appl Sci*. 2011;5(1). DOI: [10.5539/mas.v5n1p92](https://doi.org/10.5539/mas.v5n1p92)
28. Portjanskaja E, Preis S. Aqueous photocatalytic oxidation of lignin: the influence of mineral admixtures. *Int J Photoenergy*. 2007;2007.
29. Yang JK, Lee SM. Removal of Cr(VI) and humic acid by using TiO₂ photocatalysis. *Chemosphere*. 2006;63(10):1677-84. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2005.10.005](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.005) PMID: [16325231](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16325231/)
30. Shao D, Wang X, Fan Q. Photocatalytic reduction of Cr(VI) to Cr(III) in solution containing ZnO or ZSM-5 zeolite using oxalate as model organic compound in environment. *Micropor Mesopor Mater*. 2009;117(1-2):243-8. DOI: [10.1016/j.micromeso.2008.06.026](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.06.026)
31. Kashif N, Ouyang F. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂. *J Environ Sci*. 2009;21(4):527-33. DOI: [10.1016/S1001-0742\(08\)62303-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62303-7)
32. Chiou CH, Juang RS. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO₂ nanoparticles. *J Hazard Mater*. 2007;149(1):1-7. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2007.03.035](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.035) PMID: [17433857](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17433857/)
33. Devipriya SP, Yesodharan S. Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO₂ and ZnO. *J Environ Biol*. 2010;31(3):247-9. PMID: [21046990](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21046990/)
34. Georgiou D, Melidis P, Aivasidis A, Gimouhopoulos K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes Pigments*. 2002;52(2):69-78. DOI: [10.1016/S0143-7208\(01\)00078-X](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00078-X)
35. Noori M, Darvishi R, Shams K, Ghodini H, Foroughi M. [Study of the effective parameters on decolorization of methylene blue using UV radiation in the presence of immobilized catalyst]. *J Ilam Univ Med Sci*. 2013;14:51-61.
36. Mahmoodi N, Arami M. [Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nanophotocatalysis]. *J Photochem Photobiol*. 2009;94(1):20-4.
37. Zhang Y, Huang RN, Wang XM, Wang Q, Cong YQ. [Mechanism and kinetics of phenol degradation by TiO₂ photocatalytic combined technologies]. *Huan Jing Ke Xue*. 2013;34(2):596-603. PMID: [23668128](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23668128/)

Evaluating the Efficiency of Dye Removal from Textile Industry Wastewater Using the Titanium Dioxide Photocatalytic Process under UV-LED Light Irradiation: A Case Study, Hamadan Nakh Rang Factory

Ghorban Asgari ¹, Abdolmotaleb Seidmohammadi ¹, Marzieh Bagheri ², Sonia Chavoshi ^{2,*}

¹ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Social Determinants of Health Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

² MSc, Department of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

* Corresponding author: Sonia Chavoshi, MSc, Department of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran. E-mail: so.chavoshi@yahoo.com

DOI: 10.21859/hums-24028

Received: 04.02.2017

Accepted: 28.06.2017

Keywords:

Dye
Photocatalytic
Textile Wastewater
Titanium Dioxide
Ultraviolet Raysasthm

How to Cite this Article:

Asgari G, Seidmohammadi A, Bagheri M, Chavoshi S. Evaluating the Efficiency of Dye Removal from Textile Industry Wastewater Using the Titanium Dioxide Photocatalytic Process under UV-LED Light Irradiation: A Case Study, Hamadan Nakh Rang Factory. *Sci J Hamadan Univ Med Sci.* 2017;24(2):143-151. DOI: 10.21859/hums-24028

© 2017 Hamadan University of Medical Sciences.

Abstract

Introduction: Textile industries, due to a high volume of wastewater and harmful environmental factors such as a variety of dyes, are significant industries in industrial wastewaters treatment. So, the aim of this study was to examine the efficiency of dye removal from the textile industry wastewater using the titanium dioxide photocatalytic process under UV-LED light irradiation (UV-LED/TiO₂) in the treatment of the Nakh Rang factory wastewater in Hamadan City, Iran.

Methods: In this experimental study, in every experiment, 100 mL sample was placed inside the LED reactor to expose to the UV light and TiO₂. The effects of some parameters such as contact time, pH and dosage of TiO₂ were examined, and decomposition kinetics and the synergistic effects were also determined for each process.

Results: The results of the experiments showed that the UV-LED/TiO₂ process can remove the dye from textile wastewater with the efficiency of 80.23% and can also remove the chemical oxygen demand (COD) with the efficiency of 64.75% under the optimum conditions and during 120 minutes. Also, the reaction of dye decomposition in this wastewater was a first-order kinetic function.

Conclusion: The results of this study show that the UV-LED/TiO₂ can be used effectively to remove the dye and reduce the COD of the textile industry wastewater under optimal operating conditions.