

بررسی کارآیی فناوری اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته (APO) در تجزیه

رنگزای پلی آزوی مستقیم با فرآیند UV/H₂O₂

حسین موحدیان عطار^۱ رضا رضایی^۲

(دریافت ۸۵/۲/۱۰ پذیرش ۸۵/۷/۱۰)

چکیده

سالانه در جهان بیش از هفتصد هزار تن مواد رنگزا، سنتز می شود که ۵۰ درصد آنها آزو هستند. رنگزاهای آزو دارای یک یا چند پیوند آزو (-N=N-) بوده و از مهم ترین گروه رنگزاهای سنتزی می باشند که در مقادیر زیادی تولید شده کاربردهای زیادی در صنایع مختلف به ویژه صنایع نساجی دارند. هدف از این تحقیق، رنگبری پسابهای رنگی صنایع نساجی و نیز حذف COD حاصل از آنها با استفاده از روش فناوری اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته با کاربرد تابش فرابنفش/آب اکسیژنه بوده است. منبع تابش، یک لامپ فرابنفش جیوه ای کم فشار ۵۵ وات (UV-C) با شدت تابش ۵۰۰۰۰ میکرو وات ثانیه بر سانتی متر مربع، ماده اکسیدکننده مورد استفاده، پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد (Merck) و ماده رنگزا، C.I. Direct red 80 از گروه رنگهای آزو به دلیل کاربرد و مصرف زیاد، به عنوان مدل انتخاب گردید. جهت بررسی پارامترهای مؤثر مانند اثر نور UV، تأثیر زمان تابش نور UV، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت اولیه ماده رنگزا و pH، آزمایشها در پنج مرحله مجزا بر اساس روشهای استاندارد، آنالیز گردیدند. نتایج آزمایشها نشان داد پرتو UV به تنهایی بعد از گذشت ۲۰ دقیقه، ۳۳/۳ درصد رنگ و ۱۸/۴ درصد COD را حذف می نماید. همچنین استفاده از آب اکسیژنه به تنهایی بعد از گذشت ۲۴ ساعت فقط ۵/۷ درصد رنگ و ۳/۵ درصد COD را حذف می نماید. در سیستم UV/H₂O₂ راندمان حذف رنگ در شرایط بهینه پس از گذشت ۵ دقیقه تابش نور UV به ۱۰۰ درصد می رسد، همچنین درصد حذف COD حاصل از آن در شرایط بهینه پس از ۲۰ دقیقه پرتو تابشی ۷۷/۳ درصد تعیین گردید. شرایط بهینه جهت حذف رنگ (۳۰ میلی گرم بر لیتر) و COD حاصل از آن در فرآیند UV/H₂O₂ شامل غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر از آب اکسیژنه (به صورت خالص)، pH خنثی و غلظتهای پایین رنگ تعیین گردید. بنابراین سیستم UV/H₂O₂ روش مؤثری در حذف رنگ و COD حاصل از آن می باشد ولی راندمان عوامل تابش فرابنفش و آب اکسیژنه به تنهایی مطلوب نبوده زیرا آنها به تنهایی نمی توانند عامل اصلی تجزیه کننده رنگزا یعنی رادیکال هیدروکسیل را به اندازه کافی تولید نمایند.

واژه های کلیدی: تابش فرابنفش، هیدروژن پراکسید، رنگ آزو، اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته.

Investigating the Efficiency of Advanced Photochemical Oxidation (APO) Technology in Degradation of Direct Azo Dye by UV/H₂O₂ Process

Hossein Movahedian Attar¹ Reza Rezaee²

(Received May 30, 2006 Accepted Oct. 2, 2006)

Abstract

Every year more than 700,000 tons of dyestuff is produced, 50% of which is azo. Azo dyes contain one or more azo bonds (-N=N-) and are among the most important synthetic dyes because they are produced in high amounts and also have many applications in different industries especially in textile industries. This study was done to investigate dye removal of dyed effluents in textile industries as well as COD removal through advanced photochemical oxidation by the application of UV/H₂O₂. A low-pressure 55-watt (UVC) mercury ultraviolet lamp as radiation source and H₂O₂ 30% (Merck) as oxidant were used. Dyestuff of C.I. Direct Red 80 of azo group was selected as model due to its high use and application. Some important parameters such as the effect of UV, duration of UV radiation, H₂O₂ concentration, dyestuff concentration and pH were studied in five separate stages based on the standard methods. The results showed that after 20 minutes, UV individually could remove 33.3 and 18.4 percent of color and COD, respectively; while, H₂O₂ could remove only 5.7% of color and 3.5% of COD after 24 hr. In UV/H₂O₂ system, color removal reaches 100% in optimum conditions after 5 min radiation; however, after 20 min of radiation, COD removal was 77.3%. Optimum conditions for color removal (30 mg/L) and the COD resulting from the color in H₂O₂ process included 150 mg/L of pure H₂O₂, neutral pH and low concentrations of color. Therefore, UV/H₂O₂ system proved to be an effective method for removing color and the COD produced by color. However, removal efficiency of UV radiation and H₂O₂ individually was not appropriate because they can not individually generate enough OH[•] radicals, which are the main decomposing agents.

Keywords: Ultraviolet Ray, Hydrogen Peroxide, Azo Dye, Advanced Photochemical Oxidation (APO).

1- Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Isfahan University of Medical Sciences, movahedian34@yahoo.com

2- M.Sc. Graduate, Department of Environmental Health Engineering, Isfahan University of Medical Sciences

۱- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، movahedian34@yahoo.com

۲- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان

هیدروکسیل تفکیک می‌کند. این رادیکال‌ها از طریق گرفتن هیدروژن و یا افزایش به پیوند دوگانه قادرند به مولکول‌های آلی حمله کنند که تحت شرایط عملیاتی مناسب، می‌توانند محصولات نهایی آب، CO_2 و اسیدهای معدنی تولید نمایند [۴]. در تحقیقاتی که اسمیت و همکارانش در سال ۱۹۹۰ در کارولینای جنوبی انجام دادند، با استفاده از فرآیند اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته (UV/H_2O_2) توانستند ۸۰ درصد رنگ آلی فاضلاب یک کارخانه کاغذسازی را حذف نمایند [۵]. نتایج مطالعات جورجیو^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۰ بر روی تخریب ۵ نمونه از رنگهای راکتیو آزو به وسیله پرتو فرابنفش در حضور هیدروژن پراکساید نشان داد که بیش از ۹۰ درصد رنگ فاضلاب نساجی در کمتر از یک ساعت و ۷۰ درصد COD آن در بیش از ۲ ساعت حذف می‌گردد [۶].

به علاوه مطالعات گذشته نشان می‌دهد پراکسید هیدروژن در ترکیب با پرتو UV علاوه بر حذف رنگ، توانایی حذف سایر ترکیبات آلی همانند فنل، حشره کشهای آلی، تتراکلرید کربن، دی اکسین، متانول، علف‌کشها و غیره را از محیط زیست دارند. از جمله معایب این روش اینکه جهت تعیین مقدار بهینه غلظت هیدروژن پراکساید برای تصفیه‌های خاص به ارزیابی مقدماتی هر رنگزا نیاز می‌باشد. از معایب دیگر این روش هزینه‌های بالای آن می‌باشد که البته کاهش هزینه‌های استفاده از فرآیند UV/H_2O_2 با کنترل غلظت آب اکسیژنه مصرفی و تعیین مقدار بهینه آن می‌تواند نتایج مطلوبی را در پی داشته باشد [۷]. هدف از این تحقیق، رنگبری پسابهای رنگی صنایع نساجی و نیز حذف COD حاصل از آنها با استفاده از فناوری اکسیداسیون فتوشیمیایی با کاربرد UV/H_2O_2 بوده است.

۲- مواد و روشها

این تحقیق یک مطالعه تجربی، مداخله‌ای است که در مقیاس آزمایشگاهی و به شکل منقطع انجام گردید. بدین منظور از دو راکتور باز و بسته استفاده شد. در راکتور باز به حجم مفید ۲/۵ لیتر از جنس شیشه که مجهز به همزن می‌باشد، محلول رنگ و آب اکسیژنه اضافه گردید و در راکتور بسته به حجم مفید ۲/۵ لیتر از جنس استیل ضد زنگ به طول ۹۲ سانتی‌متر، قطر ۷/۶ سانتی‌متر و عمق مفید آب ۴/۶ سانتی‌متر، لامپ UV و پوشش کوارتز تعبیه گردیده است (شکل ۱). منبع تابش، یک لامپ فرابنفش جیوه‌ای کم فشار ۵۵ وات (UV-C) با شدت ۵۰۰۰۰ میکرو وات ثانیه بر

سالانه در جهان بیش از هفتصد هزار تن مواد رنگزا سنتز می‌شود که ۵۰ درصد آنها آزو هستند. رنگزاهای آزو دارای یک یا چند پیوند آزو ($-N=N-$) بوده و از مهم‌ترین گروه رنگزاهای سنتزی می‌باشند، زیرا به مقدار زیادی تولید می‌شوند و همچنین کاربردهای زیادی در صنایع مختلف به ویژه صنایع نساجی دارند. برخی از رنگزاهای آزو و ناخالصیهای آنها مانند آمین‌ها سمی و حتی برای بعضی از موجودات زنده سرطانزا هستند. حدود ۱۵ درصد از تولید سالانه رنگزاهای سنتزی در طی فرآیند رنگرزی وارد پسابهای نساجی می‌شوند. ورود این پسابهای رنگی به محیط زیست باعث آزار حس زیباشناختی افراد و اختلال شدید در محیطهای آبی می‌گردد؛ زیرا از نفوذ نور به محیطهای آبی جلوگیری کرده و باعث کند شدن فرآیند فتوسنتز می‌شود. با پیشرفت صنایع رنگزاهای نساجی، هر روز رنگزاهای جدیدی وارد بازار می‌شوند که خواص رنگرزی بهتری دارند، این بهبود ناشی از پایداری ساختاری رنگزاهای می‌باشد و سبب مقاوم شدن آنها در برابر تجزیه بیولوژیکی و حتی تجزیه شیمیایی می‌گردد [۱]. فرآیندهای بیولوژیکی جهت تصفیه پسابهای حاوی این رنگها تأثیر چندانی نداشته و فرآیندهای تصفیه متداول از قبیل جذب سطحی، انعقاد و لخته‌سازی نیز روش مؤثری نمی‌باشند زیرا این روشها به طور عمده پسماندهای جامد تولید می‌کنند که متعاقباً مشکلات زیست محیطی دیگری به دنبال خواهد داشت [۲].

فناوری فتو اکسیداسیون نوری پیشرفته در دهه اخیر توسعه قابل ملاحظه‌ای داشته و اهمیت زیادی در زمینه تصفیه پسابهای صنعتی به ویژه پسابهای حاوی مواد آلی مقاوم که روشهای متداول تصفیه قادر به حذف این ترکیبات نیستند، پیدا کرده است. مزایای این فناوریها عبارتند از [۳]:

- ۱- اکثر ترکیبات آلی را به مواد معدنی مانند آب، دی اکسید کربن و اسیدهای معدنی تجزیه می‌کنند.
 - ۲- مشکل ضایعات دور ریختنی (پسماند) ندارند.
 - ۳- در دمای محیط و فشار اتمسفر انجام می‌گردند.
- به طور کلی فرآیندهای اکسایش پیشرفته در برگیرنده کلیه فرآیندهایی هستند که در آنها با روشهای مختلف، رادیکال‌های فعال هیدوکسیل (OH°) تولید می‌گردد. به خاطر ظرفیت اکسایش بالای رادیکال‌های هیدروکسیل ($2/8$ ولت) اغلب فرآیندهای اکسایش پیشرفته بر پایه تولید این رادیکال فعال استوار هستند. استفاده از پرتو UV و یک ماده اکسید کننده مناسب مانند H_2O_2 یکی از مؤثرترین روشهای اکسایش پیشرفته می‌باشد. این روش در حذف آلایندههای آلی مقاوم در برابر تجزیه بیولوژیکی بسیار مؤثر است. جذب فوتون توسط مولکول H_2O_2 آن را به دو رادیکال

¹ Georgiou

نمونه مورد آنالیز قرار گرفت. این تعداد نمونه گیری و آزمایش با توجه به رابطه آماری زیر محاسبه شد

$$n = z^2 \cdot s^2/d^2 \quad (1)$$

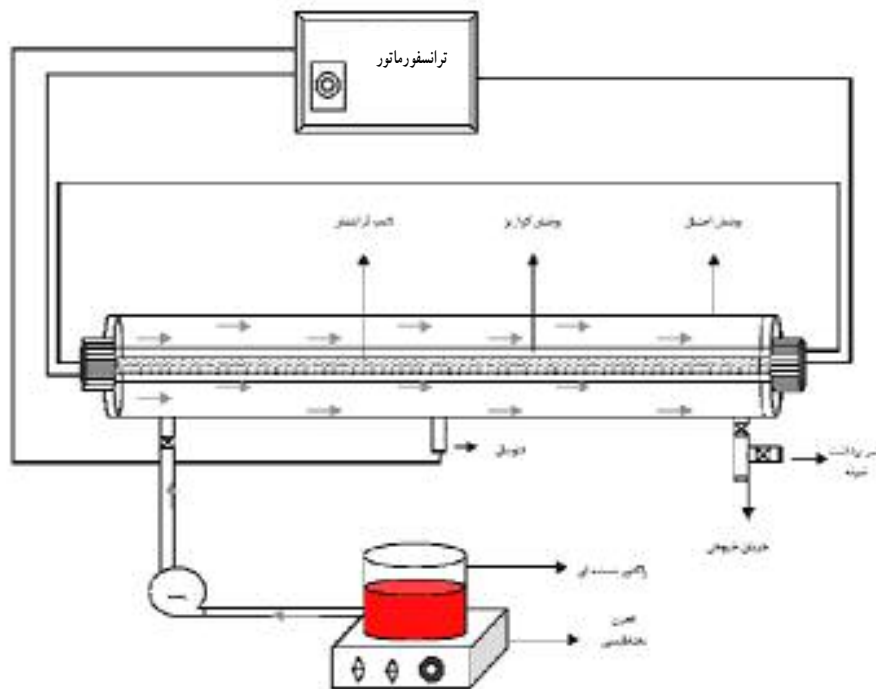
که n تعداد نمونه، z ضریب اطمینان ۹۵ درصد یعنی ۱/۹۶، s بر آوردی از انحراف معیار درصد حذف رنگ که با توجه به مطالعات مشابه، مقدار یک درصد به دست آمده است و d میزان دقت یا حداکثر خطای مجاز می باشد که ۰/۵ درصد در نظر گرفته شده است. بنابراین در هر بار تکرار آزمایش با توجه به در نظر گرفتن پنج زمان ماند، هشت غلظت H₂O₂، سه غلظت رنگ و سه pH مختلف، ۸۰ مرتبه آزمایش COD و ۸۰ مرتبه سنجش رنگ و در کل سه بار تکرار، ۲۴۰ مرتبه آزمایش COD و ۲۴۰ مرتبه سنجش رنگ صورت گرفت. همچنین کلیه نتایج ارائه شده، میانگین سه بار تکرار آزمایشها می باشند. جهت تجزیه و تحلیل نتایج از نرم افزارهای SPSS و اکسل^۲ بهره گرفته شده است.

سانتی متر مربع ساخت شرکت فیلیپس^۱ بود. لامپ های کم فشار دارای اشعه مونوکروماتیک بوده و ۹۵٪ طول موج آنها ۲۵۳/۷ نانومتر می باشد (جدول ۱) و ماده اکسید کننده مورد استفاده در این مطالعه پراکسید هیدروژن (H₂O₂) ۳۰ درصد (Merck) بود. جهت تنظیم pH از سود سوزآور و اسید کلریدریک با درجه خلوص آزمایشگاهی استفاده گردید.

همچنین ماده رنگزای سولوفنیل قرمز 3BL با نام علمی C.I. Direct Red 80 (از نمایندگی کمپانی Ciba-Geigy سوئیس در ایران) که یک رنگ پلی آزوی مستقیم می باشد، به دلیل فراوانی مصرف و کاربرد زیاد، به عنوان مدل انتخاب گردید (جدول ۲). جهت بررسی پارامترهای مؤثر مانند اثر نور UV، تأثیر زمان تابش نور UV، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت اولیه ماده رنگزا و pH، آزمایشها در پنج مرحله مجزا انجام گردیدند که طی آن حدود ۵۰

^۱ Philips

^۲ Excel



شکل ۱- شمای ترسیمی از پایلوت مورد استفاده و متعلقات آن

جدول ۱- مشخصات مربوط به لامپ فرابنفش مورد استفاده

نوع لامپ	طول لامپ (mm)	قطر لامپ (mm)	وزن لامپ (gr)	ولتاژ (v)	فرکانس (Hz)	جریان (A)	عمر لامپ (hr)	شدت تابش (μw/cm ²)
UV-C ۵۵ وات کم فشار	۹۰۹	۲۶	۱۴۰	۲۲۰-۲۴۰	۵۰-۶۰	۰/۸	۵۰۰۰	۵۰۰۰۰

جدول ۲- مشخصات رنگ آزوی مورد استفاده

نام علمی	نام تجاری	فرمول شیمیایی	λ_{max} (nm)	MW	pH	تعداد پیوند آزو
C.I. Direct red 80	سولوفنیل قرمز 3BL	C ₄₅ H ₂₆ N ₁₀ Na ₆ O ₂₁ S ₆	۵۴۵	g/mol ۱۳۷۳/۵	خنثی	۴

پس از تعیین طول موج بیشینه ($\lambda_{max} = 545\text{nm}$)، با استفاده از محلول مادر محلولهایی با غلظتهای متفاوت از رنگ سولوفنیل قرمز تهیه و جذب آنها در طول موج ۵۴۵ نانومتر اندازه گیری شد و منحنی کالیبراسیون مربوطه رسم گردید (شکل ۳).

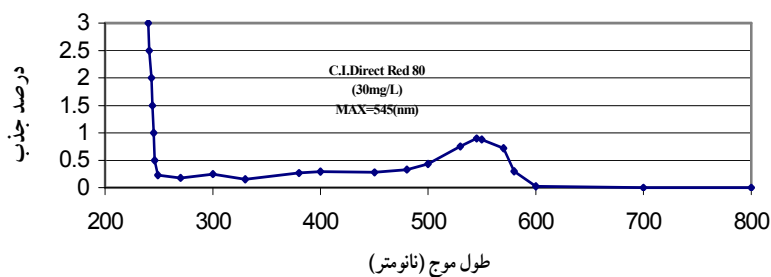
در این تحقیق غلظت رنگ سولوفنیل قرمز در مراحل مختلف به وسیله منحنی فوق الذکر به دست آمد و میزان درصد حذف رنگ (R) با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد

$$R(\%) = [C_0 - C / C_0] \cdot 100 \quad (2)$$

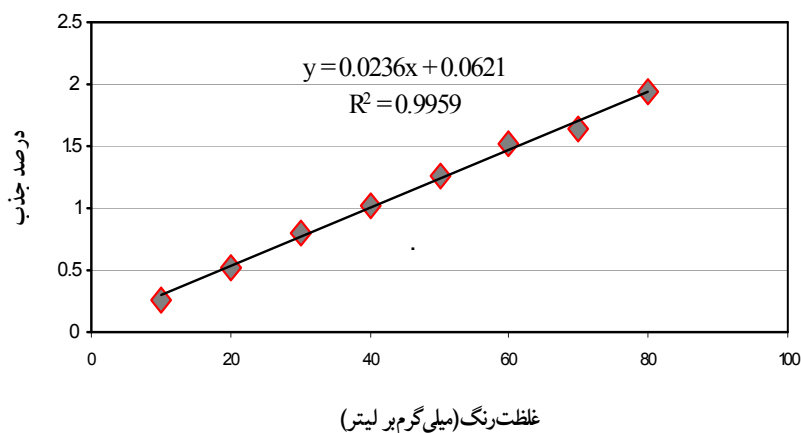
که در آن:

C_0 ، غلظت اولیه رنگ و C ، غلظت رنگ در هر لحظه می باشد.

به منظور اندازه گیری غلظت رنگ C.I. Direct Red 80 در این تحقیق از مشخصات آن در ناحیه UV- Vis مطابق روش استاندارد فتومترى مستقیم به وسیله اسپکتروفتومتر از کتاب روشهای استاندارد جهت انجام آزمایشهای آب و فاضلاب چاپ ۱۹۹۸ استفاده شده است. بدین منظور در ابتدا جهت تعیین طول موج بیشینه (λ_{max}) طیف جذبی محلولی از رنگ مورد نظر به غلظت ۳۰ میلی گرم در لیتر در محدوده ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر رسم گردید. همان طور که در شکل ۲ نیز مشاهده می شود، طیف جذبی در ناحیه مرئی و در طول موج ۵۴۵ نانومتر، پیک جذبی می باشد و به عبارت دیگر حداکثر جذب در طول موج ۵۴۵ نانومتر می باشد.



شکل ۲- طیف جذبی محلولی از رنگ C.I. Direct Red 80 به غلظت ۳۰ میلی گرم در لیتر در محدوده ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر



شکل ۳- منحنی کالیبراسیون جهت اندازه گیری غلظت رنگ سولوفنیل قرمز 3BL در نمونه های مجهول، $\lambda_{max} (nm) = 545$

نمونه در زمانهای مختلف توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. نتایج آزمایشها نشان داد که H_2O_2 به تنهایی تأثیر ناچیزی در حذف رنگ و COD حاصل از آن دارد. به طوری که بعد از گذشت ۲۴ ساعت فقط ۵/۷ درصد رنگ و ۳/۵ درصد COD حذف گردید. بنابراین استفاده از آب اکسیژنه به تنهایی باعث حذف بسیار جزئی رنگ و COD حاصل از آن می‌گردد. علت این پدیده این است که H_2O_2 به تنهایی نمی‌تواند عامل اصلی تجزیه‌کننده رنگزا یعنی رادیکال هیدروکسیل را به اندازه کافی تولید نماید. [۹ و ۱۰].

۳-۳- بررسی اثر غلظتهای مختلف H_2O_2 در فرآیند رنگبری و حذف COD حاصل از رنگ در فرآیند UV/H_2O_2
به منظور بررسی اثر غلظتهای مختلف H_2O_2 در فرآیند رنگبری و حذف COD حاصل از رنگ در سیستم UV/H_2O_2 ، محلولی از ماده رنگزا با غلظت تقریبی ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه و در شرایط pH طبیعی رنگ، آب اکسیژنه با غلظتهای مختلف (۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۱۰، ۳۰۰) میلی‌گرم بر لیتر اضافه و تحت تابش نور UV قرار گرفت. سپس در فواصل زمانی مختلف از محلول نمونه برداری شده و جذب نمونه توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

همان طور که در شکل‌های ۴ و ۵ مشاهده می‌شود، با گذشت زمان غلظت رنگ و COD حاصل از آن کاهش می‌یابد. به طوری که وقتی غلظت پراکسید هیدروژن ۳۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد، غلظت رنگ پس از ۱۵ دقیقه به صفر می‌رسد. وقتی غلظت H_2O_2 به ۹۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌رسد، غلظت رنگ پس از ۱۰ دقیقه به صفر می‌رسد و در حالتی که غلظت H_2O_2 به ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌رسد، غلظت رنگ پس از ۵ دقیقه به صفر می‌رسد. با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن به ۱۸۰، ۲۱۰ و

همچنین به منظور اندازه‌گیری COD از روش تقطیر برگشتی سر بسته، رنگ‌سنجی مطابق روش ۵۲۲۰ D از کتاب استاندارد متد چاپ ۱۹۹۸ استفاده شده است [۸].

۳- نتایج

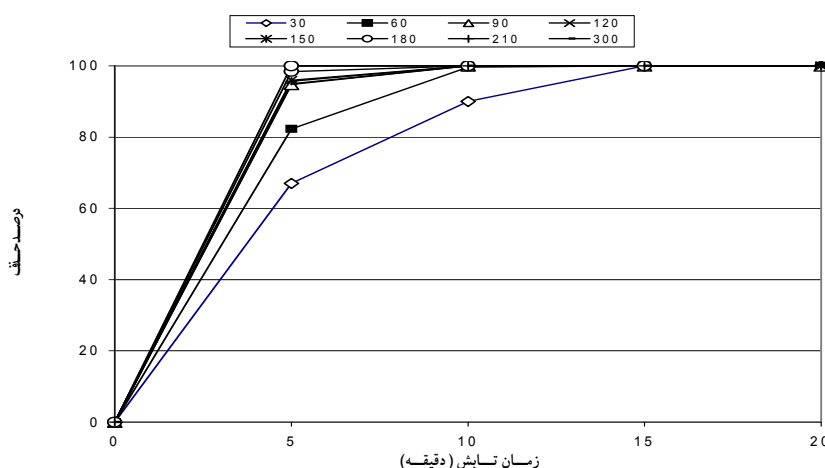
۳-۱- بررسی تأثیر پرتو UV به تنهایی، در فرآیند رنگبری و حذف COD حاصل از رنگ

به منظور پی بردن به نقش مؤثر پرتو UV در حذف رنگ و COD حاصل از آن، محلولی از رنگ به غلظت تقریبی ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه گردید، سپس تحت تابش نور UV قرار گرفت و غلظت باقیمانده رنگ و COD در هر نمونه در زمانهای مختلف توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. نتایج آزمایشها نشان داد که تابش نور UV تا حدودی موجب تجزیه و در نتیجه حذف رنگ و COD حاصل از آن می‌گردد. به طوری که بعد از گذشت ۲۰ دقیقه ۳۳/۳ درصد رنگ و ۱۸/۴ درصد COD حذف گردید، که در واقع این حذف از طریق فتولیز مستقیم صورت گرفته است.

بنابراین استفاده از پرتو فرابنفش به طور مجزا باعث حذف جزئی رنگ و COD حاصل از آن می‌گردد. علت این پدیده این است که UV به تنهایی نمی‌تواند عامل اصلی تجزیه‌کننده رنگزا یعنی رادیکال هیدروکسیل را به اندازه کافی تولید نماید [۹].

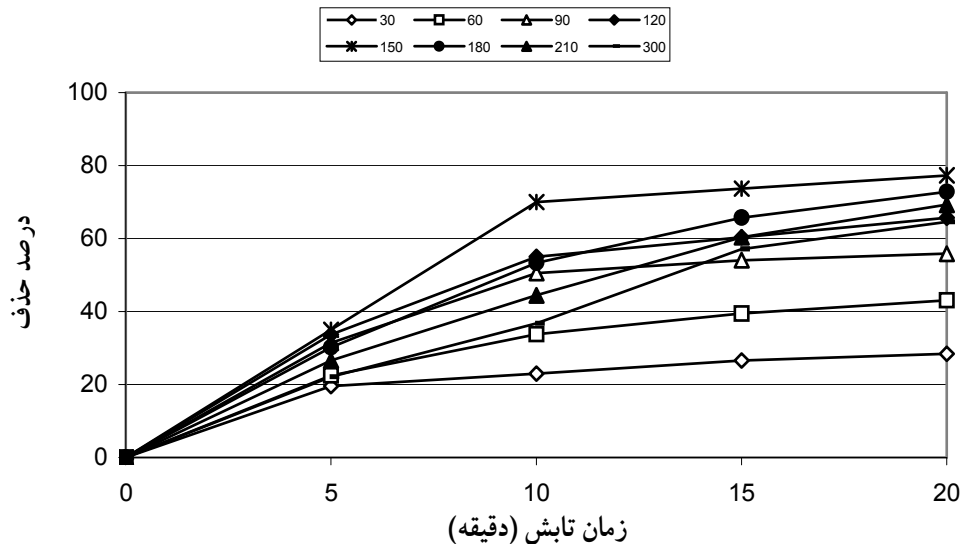
۳-۲- بررسی تأثیر H_2O_2 به تنهایی، در فرآیند رنگبری و حذف COD حاصل از آن

به منظور پی بردن به نقش مؤثر H_2O_2 در حذف رنگ و COD حاصل از آن، محلولی از رنگ به غلظت تقریبی ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه گردید. سپس مقدار بهینه H_2O_2 که در مراحل بعدی به دست آمده به آن اضافه و غلظت باقیمانده رنگ و COD در هر



شکل ۴- تأثیر غلظتهای متفاوت H_2O_2 و زمان تابش UV بر میزان درصد حذف رنگ سولوفنیل قرمز 3BL در فرآیند UV/H_2O_2

شرایط عمل: 30 mg/L [غلظت ماده رنگزا]، $pH = 6/8 - 7/2$



شکل ۵- تأثیر غلظتهای متفاوت H_2O_2 و زمان تابش UV بر درصد حذف COD حاصل از رنگ سولوفنیل قرمز 3BL در فرآیند UV/H_2O_2 شرایط عمل : 30 mg/L [غلظت ماده رنگزا]، $pH=6/8-7/2$

شرایط به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. علت این پدیده بدین صورت توجیه می‌شود که چون در تمامی محلولها مقدار H_2O_2 و زمان تابش نور UV یکسان است، در نتیجه تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده نیز در هر سه نمونه یکسان خواهد بود. بنابراین رنگبری در نمونه‌های با غلظت کم آلاینده بیشتر خواهد بود، به طوری که غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر رنگ بعد از گذشت زمان کمتر از ۵ دقیقه به صفر می‌رسد و غلظت ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ بعد از حدود ۲۰ دقیقه به صفر می‌رسد.

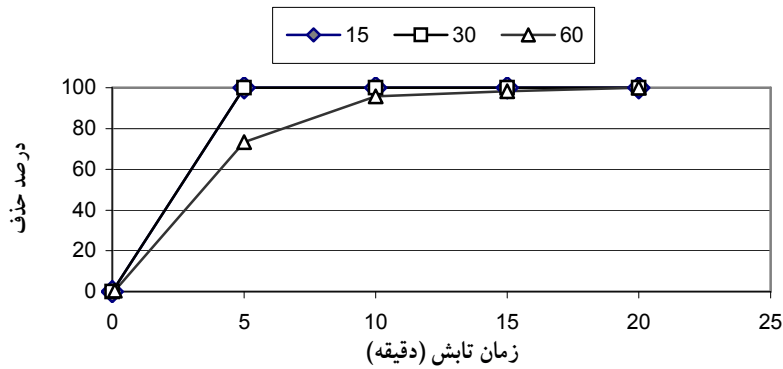
۳-۵- بررسی تأثیر pH در فرآیند رنگبری و حذف COD حاصل از رنگ در سیستم UV/H_2O_2

به منظور بررسی تأثیر pH در فرآیند رنگبری و حذف COD حاصل از رنگ در سیستم UV/H_2O_2 ، محلولی از ماده رنگزا با غلظت تقریبی ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه و آب اکسیژنه با غلظت بهینه به دست آمده از مراحل قبلی (۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) در شرایط pH قلیایی، خنثی و اسیدی (۱۱، ۷، ۵/۲) اضافه و تحت تابش نور UV قرار گرفت. سپس در فواصل زمانی مختلف از محلول نمونه برداری کرده و جذب نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. همان طور که در شکل‌های ۸ و ۹ مشاهده می‌گردد، زمان لازم جهت حذف رنگ در سه pH به ترتیب اسیدی، خنثی و قلیایی بررسی شده است، نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که زمان لازم برای حذف غلظت معینی از رنگ (۳۰ میلی‌گرم بر لیتر) و COD حاصل از آن در غلظت بهینه آب اکسیژنه (۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) در pH خنثی

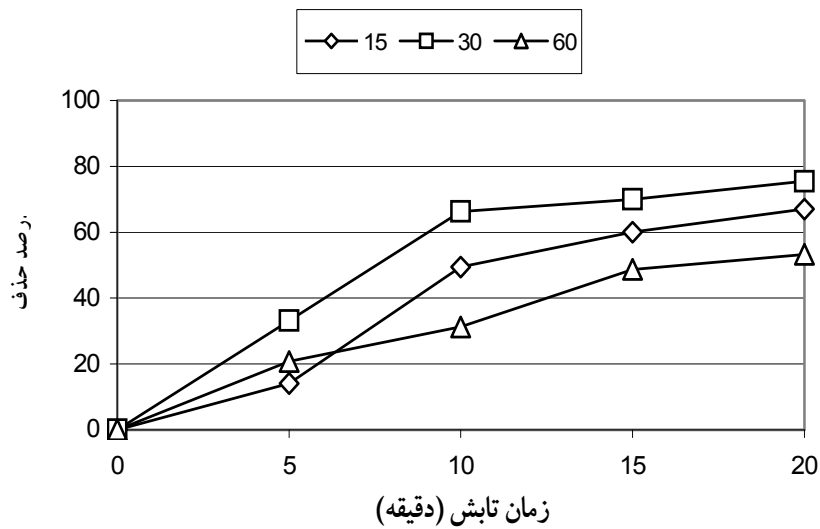
۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، مشاهده می‌شود که غلظت رنگ بعد از گذشت زمان بیشتری (نسبت به غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) به صفر می‌رسد. بنابراین سرعت رنگبری محلول با افزایش غلظت آب اکسیژنه از ۳۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر افزایش می‌یابد؛ در حالی که افزایش آن از ۱۵۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر باعث کاهش درصد حذف رنگ می‌گردد. بنابراین غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به عنوان غلظت مؤثر و بهینه آب اکسیژنه تعیین گردید. به هر حال در غلظتهای بالاتر، آب اکسیژنه به عنوان از بین برنده رادیکال‌های هیدروکسیل (از طریق ترکیب مجدد رادیکال‌های هیدروکسیل) عمل می‌کند و در نتیجه کارایی حذف رنگ و COD حاصل از آن را کاهش می‌دهد [۱ و ۱۱].

۳-۴- بررسی اثر غلظتهای اولیه مختلف رنگ در فرآیند رنگبری و حذف COD حاصل از آن در سیستم UV/H_2O_2

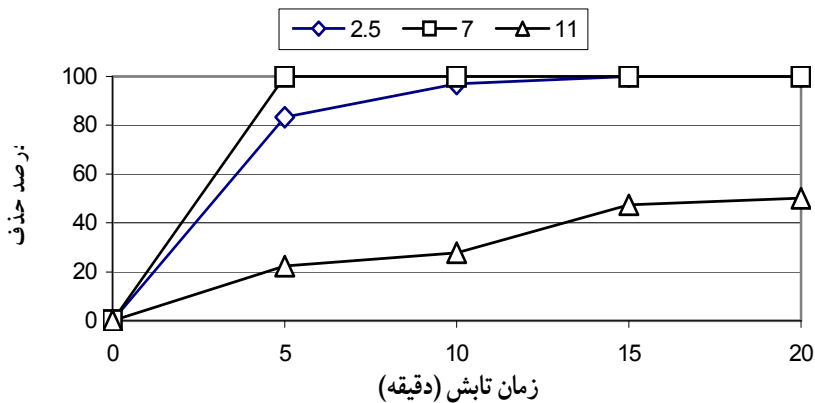
به منظور بررسی اثر غلظتهای اولیه مختلف رنگ در فرآیند رنگبری و حذف COD ناشی از رنگ در سیستم UV/H_2O_2 ، محلولهایی با غلظتهای مختلف از رنگ (۶۰، ۳۰، ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر) تهیه و در شرایط pH طبیعی رنگ، آب اکسیژنه با غلظت بهینه به دست آمده از مرحله قبلی (۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) اضافه و تحت تابش نور UV قرار گرفت. سپس در فواصل زمانی مختلف از محلول نمونه برداری کرده و جذب نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. همان طور که در شکل‌های ۶ و ۷ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت رنگ میزان تجزیه رنگ با ثابت ماندن مقدار H_2O_2 و سایر



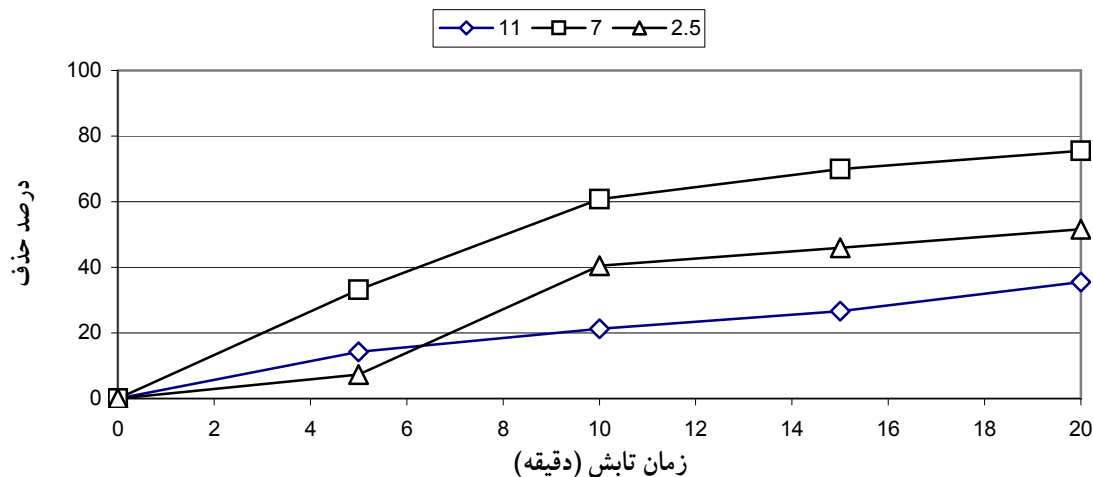
شکل ۶- تأثیر غلظتهای اولیه مختلف رنگ بر درصد حذف رنگ سولوفنیل قرمز 3BL در فرآیند UV/H₂O₂ شرایط عمل: [H₂O₂] = ۱۵۰ mg/L، pH= ۶/۸-۷/۲



شکل ۷- تأثیر غلظتهای اولیه مختلف رنگ بر درصد حذف COD حاصل از رنگ سولوفنیل قرمز 3BL در فرآیند UV/H₂O₂ شرایط عمل: [H₂O₂] = ۱۵۰ mg/L، pH= ۶/۸-۷/۲



شکل ۸- تأثیر pH و زمان تابش پرتو UV بر درصد حذف رنگ سولوفنیل قرمز در فرآیند UV/H₂O₂ شرایط عمل: [غلظت ماده رنگزا] = ۳۰ mg/L، [H₂O₂] = ۱۵۰ mg/L



شکل ۹- تأثیر pH و زمان تابش پرتو UV بر درصد حذف COD حاصل از رنگ سولوفنیل قرمز 3BL در فرآیند UV/H₂O₂

شرایط عمل : [غلظت ماده رنگزا] = ۳۰ mg/L ، [H₂O₂] = ۱۵۰ mg/L

رنگ، pH محلول و مدت زمان تابش نور می‌باشد. شرایط بهینه برای حذف رنگ مورد استفاده در فرآیند UV/H₂O₂ شامل غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از آب اکسیژنه (به صورت خالص)، pH خنثی و غلظت‌های پایین‌تر از رنگ تعیین گردید. نتایج آزمایشها نشان می‌دهند که کارایی تجزیه رنگ در شرایط بهینه پس از ۵ دقیقه تابش نور UV به ۱۰۰ درصد می‌رسد. همچنین درصد حذف COD در شرایط بهینه پس از ۲۰ دقیقه پرتو تابشی ۷۷/۳ درصد تعیین گردید. همچنین با استفاده از تأثیر مقادیر متفاوت از پراکسید هیدروژن در فرآیند UV/H₂O₂ نقش مؤثر رادیکال‌های هیدروکسیل در حذف رنگ به اثبات رسید.

در تحقیقاتی که اسمیت و همکارانش در سال ۱۹۹۰ در کارولینای جنوبی انجام دادند، با استفاده از فرآیند اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته (UV/H₂O₂) توانستند ۸۰ درصد رنگ آلی فاضلاب یک کارخانه کاغذسازی را حذف نمایند که غلظت بهینه H₂O₂ در آن تحقیق ۸۴۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین گردید [۵]. همچنین مطالعاتی که در دانشگاه آنامالاج^۱ کشور هند در سال ۲۰۰۳ انجام شد نشان داد که فرآیند (UV/H₂O₂) می‌تواند به طور مؤثری رنگ آزوی راکتیو اورنج شماره ۴ را تخریب نماید. غلظت بهینه H₂O₂ در آن تحقیق ۲۰ میلی مول و pH بهینه برابر ۳ تعیین گردیده است [۱۲]. نتایج مطالعات جورجیو و همکارانش در سال ۲۰۰۰ بر روی تخریب ۵ نمونه از رنگهای راکتیو آزو به وسیله اشعه فرابنفش در حضور هیدروژن پراکساید نشان داد که بیش از

کمتر از قلیایی و اسیدی بوده و درصد حذف در pH اسیدی بیشتر از قلیایی می‌باشد. در pH برابر ۲/۵ بعد از ۱۵ دقیقه درصد حذف رنگ به ۱۰۰ درصد و COD بعد از گذشت ۲۰ دقیقه به ۵۱/۶ درصد می‌رسد. در pH خنثی بعد از ۵ دقیقه درصد حذف رنگ به ۱۰۰ درصد و COD بعد از گذشت ۲۰ دقیقه به ۷۵/۵ درصد می‌رسد. در pH قلیایی بعد از گذشت زمان ۲۰ دقیقه درصد حذف رنگ ۵۰/۲ و درصد حذف COD به ۳۵/۵ درصد می‌رسد. بنابراین pH بهینه جهت حذف رنگ آزوی مورد نظر با استفاده از سیستم UV/H₂O₂، pH خنثی می‌باشد. افزایش کارایی رنگبری و حذف COD در pH خنثی می‌تواند به افزایش رادیکال‌های هیدروکسیل حاصله در این pH نسبت داده شود. لازم به ذکر است pH طبیعی رنگ نیز خنثی بوده است.

۴- بحث

نتایج آزمایشها نشان می‌دهند که هیچ یک از عوامل تابش فرابنفش و آب اکسیژنه به تنهایی نمی‌توانند عامل اصلی تجزیه کننده رنگزا یعنی رادیکال هیدروکسیل را به اندازه کافی تولید نمایند. در نتیجه درصد حذف رنگ و COD حاصل از آن توسط این دو سیستم کم می‌باشد. نتایج حاصل از این تحقیق مطابق با تحقیقات متعدد صورت گرفته در حذف رنگ با استفاده از عوامل تابش فرابنفش و آب اکسیژنه (به تنهایی) می‌باشد [۹ و ۱۰]. همچنین نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که فرآیند UV/H₂O₂ از جمله روشهای کارآمد و مؤثر در حذف کامل رنگ موجود در منابع آب و پساب می‌باشد. میزان حذف رنگ تحت تأثیر مقدار H₂O₂، غلظت اولیه

¹ Annamalaj

۵- نتیجه گیری

سیستم UV/H₂O₂ روش مؤثری در حذف رنگ و COD حاصل از آن می باشد ولی کارآیی عوامل تابش فرابنفش و آب اکسیژنه به تنهایی مطلوب نبوده زیرا آنها به تنهایی نمی توانند عامل اصلی تجزیه کننده رنگزا یعنی رادیکال هیدروکسیل را به اندازه کافی تولید نمایند.

۹۰ درصد رنگ فاضلاب نساجی در کمتر از یک ساعت و ۷۰ درصد COD آن در بیش از ۲ ساعت حذف می گردد [۶]. دلیل تفاوت های موجود بین نتایج به دست آمده از تحقیق حاضر با تحقیقات مشابه صورت گرفته در نوع لامپ مورد استفاده و شدت تابش آن، کیفیت فاضلاب و نوع ترکیبات رنگی، مدت زمان پرتو تابشی و غلظت آب اکسیژنه مصرفی می باشد.

۶- مراجع

- ۱- محمودی، ن. م.، آرامی، م.، و یوسفی لیمائی، ن. (۱۳۸۳). "بررسی تأثیر ساختار شیمیایی در تجزیه فوتوکاتالیزی رنگزاهای نساجی با فرآیند فوتوکاتالیز (UV / TiO₂ / H₂O₂). " *نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران*، ۱۰۶۰ - ۱۰۶۶.
- ۲- بهنژادی، م.ع.، دانشور، ن.، ربانی، م.، مدیر، ن. (۱۳۸۳). "مدل سازی سینتیکی تخریب و رنگزدایی فوتوکاتالیزی یک رنگ منوآزو از صنعت نساجی در فرآیند UV/TiO₂. " *نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران*، ۸۵۱-۸۶۴.
- ۳- سواری پور، ن. (۱۳۸۱). "تخریب فوتوکاتالیتیکی رنگهای آزو و تیولها به وسیله نیمه هادی روی اکسید." *پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان.*
- 4- Oppenlander, T. (2002). *Photochemical purification of water and air*, 1st Ed., Weinheim, Wiley – VCH verlag.
- 5 -U.S. Environmental Protection Agency (1998). *Advanced photochemical oxidation processes*, Cincinnati, Ohio: EPA / 625/ R – 98/004. P.3-23, 3-24.
- 6- Georgiou, D., and Melidis, P. (2002). "Degradation of azo –reactive dye by ultra violet radiation in the presence of hydrogen peroxide." *J. Dyes and Pigments*, 52, 69-78.
- 7- Masschlein, W. (2003). *Ultraviolet light in water and wastewater sanitation*, 1st Ed., Lewis Pub, Washington DC.
- 8- APHA, AWWA and WEF. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th Ed., Washington DC.
- ۹- محمودی، ن. م.، آرامی، م.، و یوسفی لیمائی، ن. (۱۳۸۳). "رنگبری پسابهای رنگی صنایع نساجی با فناوریهای اکسیداسیون نوری پیشرفته (فرآیندهای فوتو شیمیایی و فوتوکاتالیزی)." *نهمین کنگره ملی در مهندسی شیمی ایران*، ۲۹۳۶ - ۲۹۴۵.
- 10- Edwards, J.C. (2002). "Investigation of color removal by chemical oxidation for three reactive textile dyes and spent textile dye wastewater." MS thesis, Virginia Polytechnic Univ., 4-8, 43-44.
- ۱۱- دانشور، ن.، و ختائی، ع. ر. (۱۳۸۳). "مدل سازی فرآیند حذف رنگ اسیدآبی ۹ از آبهای آلوده در حضور پراکسید هیدروژن تحت تابش نور UVC." *نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران*، ۲۳۰۶ - ۲۳۱۷.
- 12- Muruganandham, M., and Swaminathan, M. (2003). "Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV/H₂O₂ process." *J. Dyes and Pigments*, 62, 171-177.