

مقایسه فرایندهای انعقاد الکتریکی و فتو اکسیداسیون O_3 /UV در حذف رنگزای اسید آبی ۱۱۳

بیتا آیتی^۱

پریسا حسن‌زاده^۲

رویا نایبی گاوگانی^۳

(دریافت ۸۹/۱۲/۲۸) آخرین اصلاحات ۹۰/۸/۱۴ پذیرش ۹۰/۸/۱۵

چکیده

روزانه میلیون‌ها لیتر پساب رنگی توسط صنایع مختلف تولید می‌شود که این پسابها باعث بروز مسائل محیط زیستی می‌شوند. هدف از این تحقیق، بررسی و مقایسه قابلیت حذف رنگزای اسید آبی ۱۱۳ یکی از پرمصرف‌ترین رنگزاهای نساجی، با استفاده از دو فرایند انعقاد الکتریکی و فتو اکسیداسیون O_3 /UV در شرایط ناپیوسته بود. در روش انعقاد الکتریکی، آزمایش‌ها با استفاده از الکترودهای آهن صورت گرفت و تأثیر دانسیته جریان، زمان الکترولیز، pH و غلظت رنگزا و الکترولیت مورد بررسی قرار گرفت. در روش فتو اکسیداسیون O_3 /UV تأثیر مقدار ازن، توان تابش، زمان، pH و غلظت رنگزا تعیین و بهینه‌سازی شد. آزمایش‌ها در شرایط بهینه در روش انعقاد الکتریکی نشان داد که با اعمال دانسیته جریان ۴۴ آمپر بر متر مربع در pH ۶/۵ و غلظت الکترولیت ۳ گرم در لیتر، بیش از ۹۰ درصد از رنگزای پساب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر پس از ۵ دقیقه کاسته می‌شود در حالی که در روش فتو اکسیداسیون O_3 /UV در pH ۹، توسط ۴ گرم بر ساعت ازن و توان مؤثر تابش 15 mW/cm^2 پس از ۱۵ دقیقه تنها ۷۰ درصد رنگرا با غلظت ۱۵ ppm حذف می‌گردد. طبق نتایج حاصل، روش انعقاد الکتریکی قابلیت بهتری نسبت به روش فتو اکسیداسیون O_3 /UV دارد. اگر چه این روش با تجهیزات ساده راه‌اندازی شده و تا حدی اقتصادی است ولی مشکل تولید لجن را بدنبال دارد. لذا با توجه به وضعیت صنعت باید روش مناسب را انتخاب نمود.

واژه‌های کلیدی: رنگزای اسید آبی ۱۱۳، انعقاد الکتریکی، فتو اکسیداسیون O_3 /UV

Comparison of Electro-Coagulation and Photo-Oxidation UV/ O_3 Processes in Removal of Acid Blue 113

Bita Ayati¹

Parisa Hassanzadeh²

Roya Nayebi Gavgani³

(Received Mar. 19, 2011 Revised Nov. 5, 2011 Accepted Nov. 6, 2011)

Abstract

Every day million liters of dye wastewater is produced in different industries that cause environmental problems. The purpose of this research was to investigate the possibility of Acid Blue 113 removal, which is one of the most consumed textile dyes, by using electro-coagulation and photo-oxidation UV/O_3 processes in batch condition. Iron electrodes were used and the effect of current density, electrolysis time, pH, initial dye and electrolyte concentrations on dye removal were evaluated. Regarding photo-oxidation UV/O_3 process, parameters including ozone dosage, light power, time, pH and dye concentration were determined and optimized. The results in the optimum conditions showed that in the electro-coagulation method, over 90 percent of 100 mg/L dye was removed after 5 minutes in the applied current density of 44 mA/m², pH of 6.5 and electrolyte concentration of 3 g/L. However, in the photo-oxidation UV/O_3 process, only 70 percent of 15 mg/L dye was removed after 15 minutes in pH of 9, 4 g/h of ozone and 15 mW/cm² of power. According to the results, electro-coagulation method had better capability in comparison to photo-oxidation UV/O_3 process. Although, the first method was operated with simple equipments and was more economical but had still sludge producing remained. Therefore, according to the type of industry, the proper method should be selected.

Keywords: Acid Blue 113, Electro-Coagulation, Photo-Oxidation UV/O_3 .

1. Assoc. Prof. of Civil and Env. Eng., Tarbiat Modares University, Tehran

(Corresponding Author) (+98 21) 82883328 ayati.bi@modares.ac.ir

2. Ph.D. Student of Civil and Env. Eng., Tarbiat Modares University, Tehran

3. M.Sc. Student of Civil and Env. Eng., Tarbiat Modares University, Tehran

۱- دانشیار دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران (نویسنده

مسئول) ۰۲۱ (۸۲۸۸۳۳۲۸) ayati.bi@modares.ac.ir

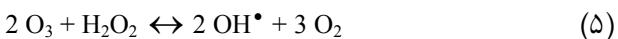
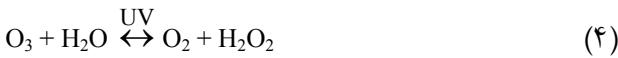
۲- دانشجوی دکترا مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۱- مقدمه

ادامه منجر به پدیده انعقاد و ایجاد لجن می‌شود، حذف می‌کنند^[۱۶]. این فرایند با وجود محدودیتهایی مانند نیاز به انرژی زیاد و کم بودن عمر مفید الکترودها، به لحاظ داشتن ویژگی‌هایی از جمله طراحی ساده سیستم و هزینه راه‌اندازی و بهره‌برداری کمتر، یکی از مؤثرترین روش‌های تصفیه آب و پساب بوده و در سالهای اخیر به طور گسترده‌ای برای تصفیه پساب رنگی به خصوص رنگزهای محلول و نامحلول اسیدی و آزو مورد استفاده قرار گرفته است^[۱۷].

اساس فرایندهای اکسیداسیون پیشرفت، تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل است که بیشترین کارایی را در اکسیداسیون ترکیبات آلی مقاوم دارد. فرایند UV/O₃ یکی از مؤثرترین روش‌های اکسیداسیون پیشرفت است که در حضور اشعه ماوراء بنفش طبق واکنش‌های زیر باعث تخریب ساختار مولکولی ماده رنگزا می‌شود^[۱۸].



اسید آبی ۱۱۳ جزء رنگزهای آزوی اسیدی است و یکی از پرمصرف‌ترین رنگزهای مورد استفاده در صنایع نساجی است^[۱۹]. عامل رنگ این ترکیب (N=N)، در ناحیه مرئی جذب دارد در حالی که حلقه‌های آروماتیک بنزن، فنل و نفتالین در ناحیه UV جذب بالایی دارند^[۲۰]. در مطالعات اخیر روش‌های مختلفی به منظور معدنی سازی رنگزای مذکور صورت گرفته که نشان دهنده توانایی کاهش بار آلی محلول رنگی است^{[۲۱] و [۲۲]}. به عنوان مثال شو و همکاران^۳ در سال ۲۰۱۰ با استفاده از رزین نانو ذرات صفر ظرفیتی آهن، در pH محدوده ۲ تا ۳، با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، در مدت زمان ۲۰ دقیقه به راندمان حذف ۱۰۰ درصد دست یافته‌اند^[۲۳]. آنواشا و همکاران نیز در سال ۱۳۸۸ با استفاده از فرایند ازن زنی و اکسیداسیون با TiO₂/UV توانسته‌اند برای اکسیداسیون پیشرفت^۴ آب را در زمان ماند ۶۰ دقیقه، به ترتیب در pH ۱۲ و ۳ به حذف ۹۵/۵ و ۹۶/۲ درصد برستند^[۲۴]. شو و همکاران در سال ۲۰۰۵ با استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفت^۵ آب را در زمان ماند ۴۶/۵۳ میلی‌مولا در pH برابر ۵/۵، راندمان حذف ۹۵ درصد را گزارش کرده‌اند^[۲۵]. موتاکومار^۴ و سلوالومار^۵ در سال ۲۰۰۴ با استفاده از ازن زنی با غلظت‌های ۵۴/۸ و ۱۱۷/۵ میلی‌گرم در لیتر ازن، برای غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر رنگزا، pH معادل ۷ و مدت زمان

رنگهای آلی مصنوعی کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند. رنگزهای آزو دسته بزرگی از این ترکیبات هستند که پایداری زیاد و قابلیت سلطان زایی بالایی دارند. لذا حذف و تصفیه آنها از اهمیت بسیار برخوردار است^[۱]. روش‌های تصفیه متنوع فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای حذف رنگزا امکان پذیر است مانند جذب، فیلتراسیون غشایی، گیاه پالایی^۱، سونولیز^۲ یا تصفیه با امواج صوتی، انعقاد و لخته‌سازی، ازن زنی، کاربرد عوامل رنگبر و اکسیدکننده نظری پرمنگنات پاتاسیم، الکتروشیمیایی، فتوتون و فتوفتون، فتوشیمیایی و فتوکاتالیستی، اکسیداسیون پیشرفت و بیولوژیکی و یا تلفیقی از آنها^[۱۲-۲]. اما اغلب بهبود کیفیت رنگها که ناشی از پایداری ساختار مواد رنگزای موردن استفاده و ایجاد کمپلکس‌های قوی است، سبب مقاوم شدن آنها در برابر تجزیه بیولوژیکی و تصفیه متداول مانند جذب سطحی و انعقاد و لخته‌سازی می‌شود^[۱۳]. به این دلیل در سالهای اخیر کاربرد روش‌های نوینی به منظور حذف رنگزهای سخت تجزیه‌پذیر بررسی شده که از جمله آنها فرایند انعقاد الکتریکی و فتواکسیداسیون UV/O₃ است. آنچه که در این روشها حائز اهمیت است، هزینه فرایند و کارایی مناسب آنها در حذف این دسته از آلاینده‌ها است. در حالت کلی، انعقاد پدیده‌ای است که در آن ذره‌های باردار موجود در سوسپانسیون کلوزیدی بر اثر برخورد متقابل با یون‌های مخالف، خنثی شده، به صورت توده‌ای در آمد و در نهایت رسوب می‌کنند. در فرایند انعقاد الکتریکی، عوامل انعقاد (هیدروکسیدهای آهن یا آلومینیوم) با اعمال جریان الکتریکی به الکترودهای فلزی شناور در محلول، طی واکنش‌های اکسایش-کاهش زیر در سطح الکترودها تولید می‌شوند^[۱۴].



بدلیل مزیتهای خاص دو فلز آهن و آلومینیوم از جمله ارزان قیمت بودن و نامحلول بودن هیدروکسیدهای آنها در آب و pH خشی، در فرایند انعقاد الکتریکی از صفحات الکترودی از جنس این دو فلز استفاده می‌شود^[۱۵]. مکانیسم حذف آلاینده‌ها به این صورت است که هیدروکسیدهای آهن تشکیل شده در فاز آبی به صورت یک سوسپانسیون ژلاتینی باقیمانده و آلودگی‌های پساب را به وسیله کمپلکس کردن یا نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی که در

³ Shu et al.

⁴ Muthukumar
⁵ Selvalumar

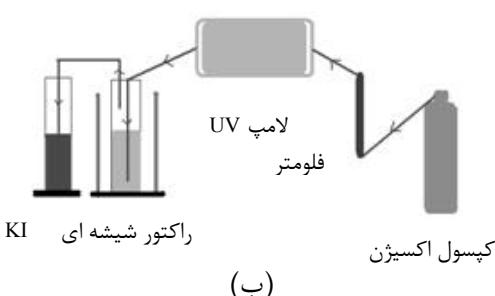
¹ Phytoremediation
² Sonolysis

بزرگ‌تر، شروع به تهشیینی کردند. در حین تهشیینی قسمت اعظم مواد رنگرا جذب لخته‌ها شده و حذف شدند. در آزمایش‌های انجام شده، ابتدا به منظور تعیین دانسیته جریان یا شدت جریان اعمالی بر واحد سطح کاتد که از عوامل اصلی راندمان حذف است، نمونه‌های رنگرا با غلظت ۵۰ ppm، زمان ۵ دقیقه و الکتروولیت کلرید سدیم با غلظت ۲ گرم در لیتر و pH طبیعی رنگرا تهیه و جریان‌های مختلف ۱/۰ تا ۱/۱ آمپر اعمال شدند. سپس اثر pH، زمان الکتروولیز (مدت زمان اعمال اختلاف پتانسیل) مورد نظر بین آند و کاتد که باعث برقراری شدت جریان ثابتی در مدار الکتریکی می‌شود) و نیز غلظت رنگرا و الکتروولیت مورد بررسی قرار گرفتند. در آزمایش‌های صورت گرفته، نمونه‌های رنگرا با غلظت‌های ۳۰، ۲۰، ۱۵، ۱۰، ۵، ۴، ۲، ۰۰، ۱۵۰، ۱۰۰، ۵۰، ۳۰ و ۰۰ ppm با pH های ۳/۰، ۳/۵، ۴/۰، ۴/۵، ۵/۰، ۵/۵ و ۶/۰ با الکتروولیت با غلظت‌های ۱/۰، ۱/۱، ۱/۲ و ۱/۳ آمپر به منظور تعیین شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲- فتواکسیداسیون UV/O₃

در این مرحله از تحقیق که به موازات مرحله اول انجام شد، ابتدا گاز اکسیژن با خلوص ۹۹/۹۹ درصد از ازن ژنراتور آردا^۱ عبور داده شد و برای تعیین میزان جریان گاز از روتامتر راگ^۲ استفاده شد. ازن تولید شده از کف وارد راکتور شیشه‌ای به حجم ۱/۹۶ لیتر و مازاد آن از بالای راکتور به ظرف حاوی یدید پتانسیم با غلظت دو نرمال به منظور خنثی‌سازی و پیشگیری از خطرات احتمالی وارد شد. در اطراف راکتور، لامپ‌های ۸ وات UV شرکت پرتو نیک با فاصله ۳ سانتی‌متر به صورت عمودی نصب شدند (شکل ۲-ب). در آزمایش‌های صورت گرفته، نمونه‌های رنگرا با غلظت‌های ۱۵، ۵، ۰۵، ۰۲، ۰۰ و ۰۰۰ ppm با pH های ۹، ۵، ۴ و ۳ با مقدار ازن ۰/۰۵، ۰/۰۲ و ۰/۰۱ mW/cm² در ساعت و توانی تابش مؤثر ۰/۷۵ و ۰/۱۵ و ۰/۲۲ آن رنگرا در مدت زمان ۱۰۵ دقیقه به منظور تعیین شرایط بهینه، تصفیه شدند.

¹ Arda S5
² Ragg



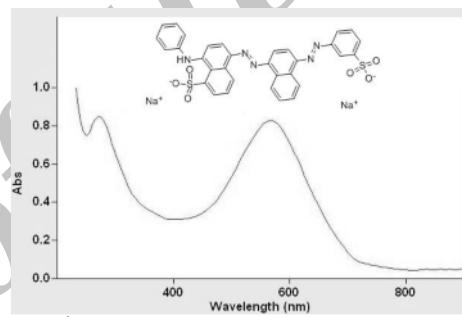
شکل ۲- شماتیکی کلی سیستم الف- انعقاد الکتریکی ب- فتواکسیداسیون UV/O₃

۱۴ دقیقه به ترتیب به راندمان حذف ۸/۸ و ۷/۸ درصد دست یافته‌اند [۲۶].

هدف این تحقیق، مطالعه و مقایسه قابلیت دو روش انعقاد الکتریکی و فتواکسیداسیون UV/O₃ در رنگربی و معدنی‌سازی ترکیب دی‌آزوی اسید آبی ۱۱۳ بود که در هر دو فرایند تأثیر pH، غلظت اولیه رنگرا، مصرف انرژی در شرایط بهینه و زمان و علاوه بر آنها در فرایند اول دانسیته جریان، غلظت الکتروولیت و در فرایند دوم توان تابش و مقدار ازن مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روشها

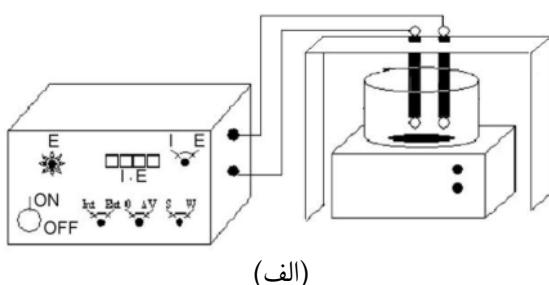
در طی تحقیق ماده رنگرای اسید آبی ۱۱۳، با نام تجاری A5R فرمول مولکولی C₃₂H₂₁N₅Na₂O₆S₂، وزن مولکولی ۶۸۱ گرم بر مول، عدد شاخص رنگرای ۲۶۳۶۰ و طول موج جذبی ۵۶۷ نانومتر مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱).



شکل ۱- ساختار و طیف جذبی رنگرای اسید آبی ۱۱۳

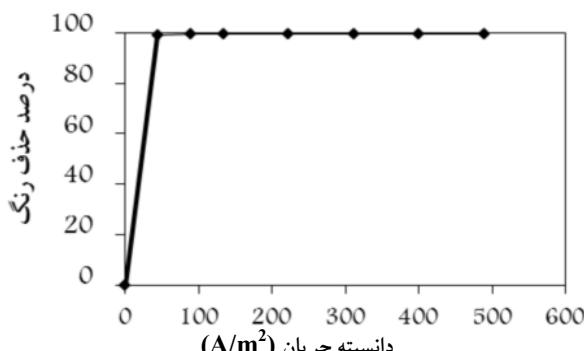
۲-۱- انعقاد الکتریکی

در این مرحله از تحقیق از یک راکتور به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر با الکترودهای آهن (کاتد و آند) هر یک به ابعاد ۴/۵ در ۲/۵ سانتی‌متر و به فاصله ۱/۴ سانتی‌متر از یکدیگر برای محلول محتوی رنگرا به حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر استفاده شد (شکل ۲-الف). با روشن کردن منبع تغذیه و اعمال جریان ثابت، واکنش در سطح الکترودها با تولید هیدروکسیدهای آهن صورت گرفت. لخته‌های هیدروکسید تولیدی، ابتدا اندازه کوچکی داشته و در بالای ستون قرار گرفتند ولی بعد از مدتی به یکدیگر چسبیده و با تولید لخته‌های شدن.



(الف)

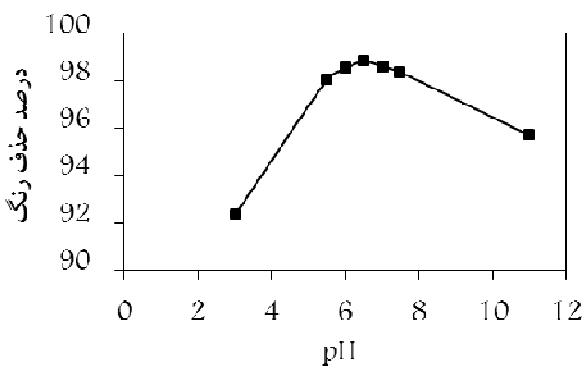
چگالی جریان $44/4$ آمپر بر متر مربع به عنوان میزان بهینه در نظر گرفته شد. با توجه به اینکه منبع تغذیه دقت کافی در اعمال جریان‌های کمتر از $1/0$ آمپر را نداشت، جریان‌های پایین‌تر مورد بررسی قرار نگرفت.



شکل ۳- تأثیر دانسیته جریان بر راندمان حذف رنگزا در فرایند انعقاد الکتریکی

۳-۱-۳- بررسی اثر pH

نتایج تأثیر pH اولیه محلول به عنوان یکی دیگر از عوامل مؤثر بر راندمان حذف آلاینده‌ها در فرایند انعقاد الکتریکی در شکل ۴ رایه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، بیشترین حذف در pH حدود خنثی اتفاق می‌افتد.



شکل ۴- تأثیر pH بر راندمان حذف رنگزا در فرایند انعقاد الکتریکی

با کاهش یا افزایش pH، راندمان حذف کاهش می‌یابد زیرا در pH‌های اسیدی به دلیل غلظت بالای یون H^+ ، هیدروکسیدهای تولید شده از احیای آب در کاتد به سرعت خنثی شده و راندمان تولید هیدروکسید فلزی که عامل اصلی حذف رنگ محلول است، کاهش می‌یابد. همچنین در pH‌های قلیایی کاهش راندمان حذف را می‌توان با توجه به واکنش ^۳ به این صورت توجیه کرد که طبق اصل لوشاتیه با افزایش غلظت هیدروکسید، واکنش به سمت چپ جایه‌جا می‌شود به طوری که در غلظتهاز زیاد یون هیدروکسید، راندمان واکنش احیای آب افت کرده و در نتیجه باعث کاهش

تمام آزمایش‌ها در دمای $22/24$ درجه سلسیوس تا سه مرتبه تکرار شدند که روش‌های اندازه‌گیری براساس کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب بودند [۲۷]. لازم به ذکر است که میزان انعرف نسبی^۱ داده‌ها کمتر از $2/33$ درصد بود که حاکی از میزان تکرار پذیری بالای داده‌ها است. همچنین برای تعیین فرایند مناسب، میزان مصرف انرژی در هر یک از غلظتها مورد آزمایش به ازای حذف هر ppm (میلی‌گرم در لیتر) آلاینده طبق رابطه ۶ محاسبه شد [۲۴]

$$\text{Energy Consumption} / C = \frac{W \cdot t}{(C_{in} - C_{out})} \quad (6)$$

که در این رابطه

W برق مصرف شده بر حسب کیلووات، t زمان تابش بر حسب ساعت، Energy consumption/C انرژی مصرف شده برای حذف هر ppm آلاینده بر حسب کیلووات ساعت به ازای هر ppm غلظت اولیه و C_{out} غلظت نمونه بر حسب میلی‌گرم در لیتر است.

دستگاههای عمده مورد استفاده در مراحل مختلف آزمایش شامل اسپکتروفوتومتر DR4000 مدل هج^۲، منبع تغذیه DC مدل GDM-356 HY-5030E محصول کشور چین، مولتی‌متر مدل PLS360-3 ساخت کشور تایوان، pH متر^۳، ترازوی دیجیتالی کرن^۴ مدل ۱۱۳ و مواد مورد استفاده، رنگزای اسید آبی^۵، کلرید سدیم، اسید سولفوریک، هیدروکسید سدیم ساخت کارخانه مرک^۶ آلمان و نیز الکترودهای آهنی ST 37 بودند.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- انعقاد الکتریکی

۳-۱-۱- اثر دانسیته جریان

نتایج این مرحله از تحقیق در شکل ۳ به عنوان نمونه برای غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر رنگزا، در مدت زمان ۵ دقیقه و در حضور الکترولیت کلرید سدیم با غلظت ۲ گرم در لیتر ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش شدت جریان اعمالی و در نتیجه میزان دانسیته جریان الکتریکی، غلظت یون‌های فلزی تفکیک شده از الکترود آند زیادتر می‌شود که این امر باعث تولید مقدار بیشتری از لخته‌های هیدروکسید فلزی و در نتیجه افزایش راندمان حذف رنگزا می‌گردد. به دلیل نزدیکی راندمان حذف برای جریان‌های $1/1$ تا $1/10$ آمپر، جریان $1/0$ آمپر و یا به عبارتی

¹ Relative Standard Deviation (RSD)

² HACH

³ Metrohm

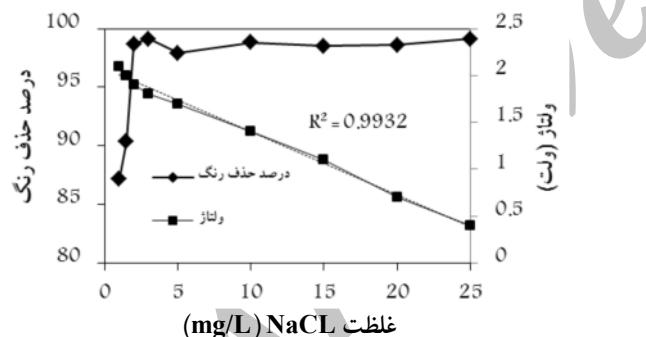
⁴ Kern

⁵ Merck

همان طور که مشاهده می شود تا غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، راندمان حذف بالای ۹۰ درصد بوده ولی بعد از آن افت پیدا کرده است زیرا فرایند انعقاد الکتریکی در شرایط ثابت، باعث ایجاد مقدار مشخصی از لخته های هیدروکسید آهن می شود که عامل اصلی حذف مولکول های رنگرا از محلول به دلیل پدیده جذب سطحی هستند. ولی این ظرفیت محدود بوده و تا غلظت مشخصی از مولکول های رنگی امکان پذیر است. لذا با توجه به شرایط بهینه، سیستم قادر به حذف ۱۰۰ میلی گرم در لیتر با راندمان بالای ۹۰ درصد است و طی آن می توان به حد استاندارد رنگرا برای تخالیه به محیط دست یافت.

۳-۵- بررسی اثر غلظت الکترولیت

در فرایند انعقاد الکتریکی، از نمک NaCl به عنوان الکترولیت حامل برای تأمین هدایت الکتریکی لازم در محلول استفاده شد. طبق نتایج حاصل، افزایش غلظت الکترولیت تا ۳ گرم در لیتر باعث بالا رفتن قابل ملاحظه راندمان حذف شد ولی در غلظتهاي بالاتر تقریباً ثابت ماند (شکل ۷). از طرفی افزایش غلظت الکترولیت باعث کاهش یکنواخت و لتأثر لازم به منظور حصول شدت جریان معین گردید. لذا غلظت ۳ گرم در لیتر از نمک NaCl به عنوان غلظت بهینه در نظر گرفته شد که نتایج مشابهی توسط سایر محققان نیز گزارش شده است [۲۸].



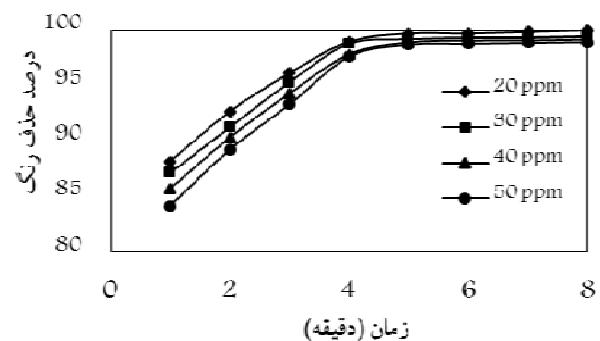
شکل ۷- تأثیر غلظت الکترولیت بر راندمان حذف رنگرا و ولتأثر در فرایند انعقاد الکتریکی

مقایسه حذف رنگرهای مختلف با روش انعقاد الکتریکی نشان می دهد که با وجود ساختار پیچیده تر، رنگرا اسید آبی ۱۱۳ در قیاس با سایر مواد، راندمان حذف بالایی داشته که در زمان و چگالی جریان پایین تری نیز رخ داده است. به عنوان نمونه، آل بویه و همکاران^۱ در سال ۲۰۰۸، برای ۵۰ میلی گرم در لیتر اسید قرمز ۱۴ پس از ۴ دقیقه در $\text{pH} 6/5$ معادل $44/4$ آمپر بر متر مربع و جریان 102 آمپر بر

دانسیته جریان می شود. متعاقب آن راندمان تولید یون آهن در واکنش اکسیداسیون آند آهنی نیز کاهش می یابد. بنابراین با توجه به حذف بیش از ۹۹ درصد در pH طبیعی رنگرا، $\text{pH} 6/5$ معادل $44/4$ آمپر بر متر مربع و $\text{pH} 6/5$ انتخاب شد و برای آزمایش های بعدی هیچگونه تنظیم pH صورت نگرفت.

۳-۶- بررسی اثر زمان الکترولیز

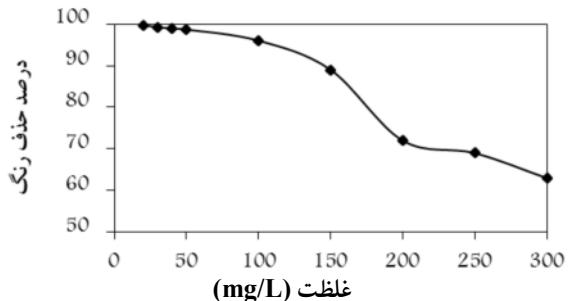
طبق نتایج حاصل از اثر زمان الکترولیز، افزایش این پارامتر از ۱ تا ۵ دقیقه در غلظتهاي مختلف منجر به افزایش قابل ملاحظه ای در راندمان حذف شد اما پس از آن تغییر چندانی نداشت (شکل ۵). بنابراین مدت زمان ۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه تحت شرایط چگالی جریان $44/4$ آمپر بر متر مربع و $\text{pH} 6/5$ انتخاب شد.



شکل ۵- تأثیر زمان الکترولیز بر راندمان حذف رنگرا در فرایند انعقاد الکتریکی

۴-۱- بررسی اثر غلظت رنگرا

به منظور تعیین غلظت بهینه رنگرا در شرایط بهینه حاصل از آزمایش های قبل یعنی چگالی جریان $44/4$ آمپر بر متر مربع، زمان الکترولیز ۵ دقیقه و $\text{pH} 6/5$ طبیعی $44/4$ آمپر بر متر مربع، $\text{pH} 6/5$ و غلظتهاي 20 تا 300 میلی گرم در لیتر رنگرا مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۶ ارائه شده است.

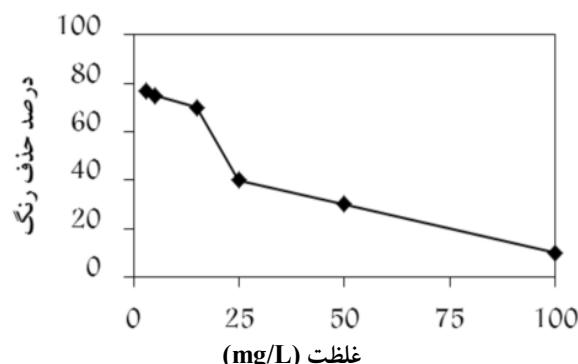


شکل ۶- تأثیر غلظت اولیه محلول بر راندمان حذف رنگرا در فرایند انعقاد الکتریکی

^۱ Aleboyeh et al.

۳-۲-۳- بررسی اثر غلظت رنگزا

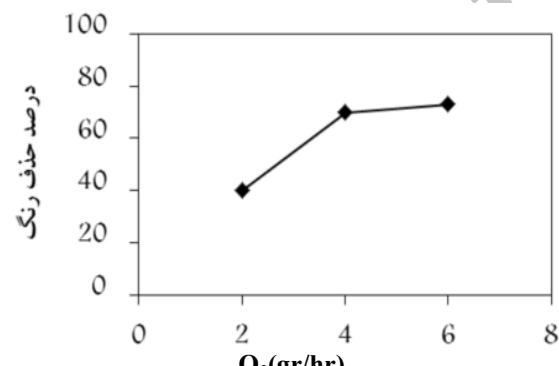
مطابق شکل ۱۰، هرچه غلظت رنگزا بیشتر شود به دلیل تیره شدن رنگ محلول، میزان عبور نور کمتر شده و در نتیجه راندمان حذف به دلیل کم شدن تولید رادیکال هیدروکسیل کاهش می یابد. لذا برای غلظت ۳ ppm و ۵ ppm بیشترین راندمان حذف رنگزا برابر ۷۵ درصد به دست آمد اما با اختلاف کمی غلظت ۱۵ ppm به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.



شکل ۱۰- تأثیر غلظت اولیه محلول بر راندمان حذف رنگزا در فرایند فتواکسیداسیون UV/O₃

۴-۲-۳- بررسی اثر مقدار ازن

مطابق شکل ۱۱، میزان حذف در مقدار ۴، ۲ و ۶ گرم بر ساعت ازن به ترتیب ۴۰، ۷۰ و ۷۳ درصد بود که به منظور کاهش مصرف انرژی و به دلیل اختلاف کم در میزان راندمان حذف، مقدار ۴ گرم بر ساعت به عنوان مقدار بهینه ازن تزریقی انتخاب شد.



شکل ۱۱- تأثیر مقدار ازن بر راندمان حذف رنگزا در فرایند فتواکسیداسیون UV/O₃

۵-۲-۳- بررسی اثر توانهای مختلف تابش

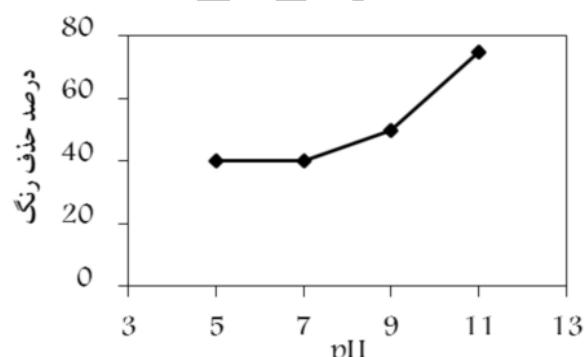
طبق نتایج حاصل از شکل ۱۲، راندمان حذف رنگزا برای لامپ با توان مؤثر $7/5 \text{ mW/cm}^2$ ۳۰، ۷/۵ درصد و با توانهای مؤثر 15 mW/cm^2 و $15/5 \text{ mW/cm}^2$ حدود ۷۰ درصد بود. بر این اساس، افزایش توان تا حدی مشخص می تواند تولید رادیکال هیدروکسیل

مترا مربع، راندمان حذف ۹۱ درصد و کاشفی الاصل و همکاران در سال ۲۰۰۶، برای ۵۰ میلی گرم در لیتر اسید زرد ۳۶ پس از ۶ دقیقه در pH ۸ و جریان ۱۲۷/۸ آمپر بر متر مربع راندمان حذف ۸۳ درصد را گزارش کردند [۲۹ و ۳۰].

۲-۳- اکسیداسیون پیشرفت

۱-۲-۳- بررسی اثر pH

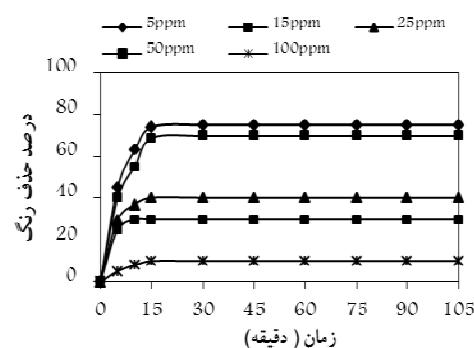
همان طور که در شکل ۸ ملاحظه می شود، در pH های قلیاً یی به دلیل تجزیه بیشتر اون طبق واکنش های ۴ و ۵، راندمان حذف رنگزا بالاتر است. البته با وجود بالا بودن راندمان حذف در pH های ۹ و ۱۱، به منظور کاهش سود مصرفی و همچنین خشی سازی آسان تر محلول رنگزا پس از تصفیه، pH معادل ۹ به عنوان pH بهینه انتخاب و در آزمایش های بعدی مورد بررسی بیشتر قرار گرفت.



شکل ۸- تأثیر pH بر راندمان حذف رنگزا در فرایند فتواکسیداسیون UV/O₃

۲-۲-۳- بررسی اثر زمان

طبق نتایج حاصل از شکل ۹ پس از ۱۵ دقیقه ازن زنی راندمان حذف در غلظتها مختلف تغییری نداشته و لذا این زمان برای ازن زنی کافی و مناسب بوده و به عنوان زمان بهینه در ادامه آزمایش ها مدنظر قرار گرفت.



شکل ۹- تأثیر زمان بر راندمان حذف رنگزا در فرایند فتواکسیداسیون UV/O₃

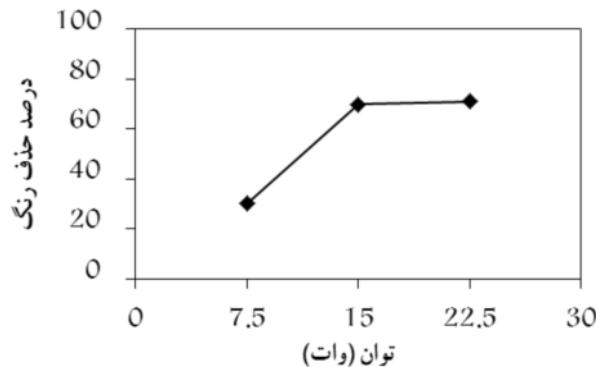
روش مناسب انتخاب شود.

را افزایش دهد. لذا بهمنظور کاهش مصرف انرژی، مقدار ۱۵ وات بهعنوان توان تابش بهینه انتخاب شد.

۴- نتیجه‌گیری

گسترش روز افزون واحدهای رنگرزی در صنایع نساجی که مصرف آب قابل ملاحظه‌ای دارند، منجر به تولید حجم زیادی پساب حاوی مواد آلی رنگزا می‌شوند. در این تحقیق رنگبری رنگزا اسید آبی ۱۱۳ مورد بررسی قرار گرفت که با توجه به نتایج حاصل، قابلیت روشهای الکتروشیمیایی شامل انعقاد الکتریکی و اکسیداسیون شیمیایی شامل UV/O₃ به عنوان فرایندی مؤثر در جهت کاهش این آلاینده را به اثبات رساند. مطابق نتایج، در فرایند انعقاد الکتریکی، با اعمال دانسته جریان ۴۴ آمپر بر متر مربع در pH معادل ۶/۵ و غلظت الکتروولیت ۳ گرم در لیتر، بیش از ۹۰ درصد از رنگرا با غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر پس از ۵ دقیقه حذف شد. در حالی که در روش فتواکسیداسیون UV/O₃ در pH برابر ۹، توسط ۴ گرم بر ساعت ازن و توان مؤثر تابش ۱۵ mW/cm² پس از ۱۵ دقیقه تنها ۷۰ درصد رنگزا با غلظت ۱۵ ppm حذف گردید. همچنین انرژی مصرفی بهازای هر میلی گرم در لیتر حذف ماده رنگزا، توسط فرایند انعقاد الکتریکی 2×10^{-3} W.min/ppm بود که بسیار پایین تر از انرژی مصرفی در فرایند UV/O₃ معادل $UV/O_3 \times 10^5$ W.min/ppm بود. طبق نتایج حاصل، روش انعقاد الکتریکی قابلیت بهتری نسبت به روش دوم دارد. اگر چه روش اول با تجهیزات ساده راهاندازی شده و تا حدی اقتصادی است ولی مشکل دفع لجن را بدنبال دارد. لذا با توجه به وضعیت صنعت باید روش مناسب را انتخاب نمود.

نتایج حاصل تا حدودی مشابه دستاوردهای مطالعات محققان دیگر است. به عنوان نمونه گال^۱ در سال ۲۰۰۹ در بررسی قابلیت فرایند UV/O₃ در حذف ۲۰ میلی گرم در لیتر Reactive Yellow 145 و Reactive Red 194 در pH ۷ تا ۱۱ به راندمان ۸۵ درصد دست یافته است [۳۱]. توان تابش و غلظت ازن مصرفی به ترتیب ۲۰ mW/cm² و ۱۸ گرم بر ساعت بوده است.



شکل ۱۲- تأثیر توان تابشی بر راندمان حذف رنگرا در فرایند فتواکسیداسیون UV/O₃

۶-۲-۳- مقایسه دو سیستم در جدول ۱ کارایی روشهای مختلف حذف این ماده مقایسه شده که ملاحظه می‌شود روش انعقاد الکتریکی قابلیت بهتری نسبت به روش دوم دارد اما با توجه به وضعیت صنعت و شرایط موجود باید

^۱ Gul

جدول ۱- مقایسه روشهای مختلف در حذف رنگزا اسید آبی ۱۱۳

روش حذف	غلظت رنگرا (ppm)	pH	غلظت ماده افزودنی	زمان (min)	راندمان	مرجع
انعقاد الکتریکی	۱۰۰	۶/۵	۲ gr/L	۵	۹۰	تحقيق حاضر
UV/O ₃	۱۵	۹	۱۵ mW/cm ² ازن = ۴gr/h	۱۵	۷۰	
کاربرد رزین نانو ذرات آهن صفر	۱۰۰	۲-۳	(mg/gr) ۵۰/۸	۲۰	۱۰۰	۲۳
ازن زنی	۱۰۰	۱۲	-	۶۰	۹۵/۴۷	۲۴
TiO ₂ /UV	۱۰۰	۳	۰/۴ gr/L	۶۰	۸۶/۲	۲۴
UV/H ₂ O ₂	۴۶/۵۳ میلی مولار	۵/۵	۲۳/۲۷ میلی مولار	<۲۵	۹۵	۲۵
ازن زنی	۵۰	۷	۵۴/۸ ۱۱۷/۵	۱۴	۸۷/۸ ۹۸/۷	۲۶

- 1- Dafale, N., Agrawal, L., Kapley, A., Meshram, S., Purohit, H., and Wate, S. (2010). "Selection of indicator bacteria based on screening of 16S rDNA metagenomic library from a two-stage anoxic-oxic bioreactor system degrading dyes." *J.of Bioresource Technology*, 101, 476-484.
- 2- Gupta, V.K., and Suhas, A. (2009). "Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review." *J. of Environmental Management*, 90, 2313-2342.
- 3- Pazdzior, K., Klepacz-Smólka, A., Ledakowicz, S., Sójka-Ledakowicz, J., Ska, Z., and Z_ ylla, R. (2009). "Integration of nano-filtration and biological degradation of textile wastewater containing Azo dye." *J. of Chemosphere*, 75, 250-255
- 4- Kagalkar, A.N., Jagtap, U.B., Jadhav, J.P., Bapat, V.A., and Govindwar, S.P. (2009). "Biotechnological strategies for phytoremediation of the sulfonated Azo dye Direct Red 5B using Blumea malcolmii Hook." *J. of Bioresource Technology*, 100, 4104-4110.
- 5- Onat, T., Tuğba, Gümüşdere, H., Güvenç, A., Dönmez, G., and Mehmetoğlu, Ü. (2010). "Decolorization of textile Azo dyes by ultra-sonication and microbial removal." *Desalination*, 255, 154-158.
- 6- Silva, A.C., Pic, J.S., Sant'Anna, Jr G.L., and Dezotti, M. (2009). "Ozonation of Azo dyes (Orange II and Acid Red 27) in saline media." *J. of Hazardous Materials*, 169, 965-971.
- 7- Aleboyeh, A., Olya, M.E., and Aleboyeh, H. (2009). "Oxidative treatment of Azo dyes in aqueous solution by potassium permanganate." *J. of Hazardous Materials*, 162, 1530-1535.
- 8- Wang, X., Jia, J., and Wang, Y. (2010). "Electrochemical degradation of reactive dye in the presence of water jet cavitation." *J. of Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 515-520.
- 9- Lucas, M.S., and Peres, J.A. (2006). "Decolorization of the Azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation." *J. of Dyes and Pigments*, 71, 236-244.
- 10- Leghari Sajjad, A.K., Shamaile, S., Tian, B., Chen, F., and Zhang, J. (2010). "Comparative studies of operational parameters of degradation of Azo dyes in visible light by highly efficient WO_x/TiO₂ photocatalyst." *J. of Hazardous Materials*, 177, 781-791.
- 11- Elmorsi, T.M., Riyad, Y.M., Mohamed, Z.H., Abd El Bary, H.M.H.(2010). "Decolorization of Mordant red 73 Azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment." *J. of Hazardous Materials*, 174, 352-358.
- 12- Gou, M., Qu, Y., Zhou, J., Ma, F., and Tan, L. (2009). "Azo dye decolorization by a new fungal isolate, Penicillium sp. QQ and fungal-bacterial cocultures." *J. of Hazardous Materials*, 170, 314-319.
- 13- Alinsafia, A., Khemisa, M., Ponsa, M.N., Leclerc, J.P., and Yaacoubi, A. (2005). "Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater." *J. of Chemical Engineering and Processing*, 44(4), 461-470.
- 14- Bhatti, M.S., Reddy, A.S., and Thukral, A.K. (2009). "Electro-coagulation removal of Cr (VI) from simulated wastewater using response surface methodology." *J. of Hazardous Materials*, 172, 839-846.
- 15- Chang, E., Hsing, H., Ko, Ch., and Chiang, P. (2007). "Decolorization, mineralization, and toxicity reduction of acid orange 6 by iron-sacrificed plates in the electrocoagulation process." *J. of Chemical Technology and Biotechnology*, 82, 488-495.
- 16- Martinez-Huitl, C.A., and Enric, B. (2009). "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods." *J. of A General Review*, 87(3-4), 105-145.
- 17- Chen, G. (2004). "Electrochemical technologies in wastewater treatment: Separation and purification." *J. of Technology*, 38(1), 11-41.
- 18- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., and Kassinos, D. (2009). "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes." *J. of Environ. Int.*, 35, 402-417.

- 19- Saravanan, M., Nurani, P.S., and Meenatchisundaram, S. (2006). "Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor." *J. of colloid Interface Sci.*, 295(1), 159-164.
- 20- Saravanan, M., Nurani, P.S., and Meenatchisundaram, S. (2010). "Treatment of Acid Blue 113 dye solution using iron electrocoagulation." *J. of CLEAN-Soil, Air, Water*, 38(5-6), 565-571.
- 21- Rahmani, A.R., and Samarghandi, M.R. (2008). "Electrocoagulation treatment of color solution containing colored index Eriochrome Black T." *J. of Water and Wastewater*, 69, 52-59. (In Persian)
- 22- Jafarzadeh, N., and Daneshvar, N. (2006). "Treatment of textile wastewater containing basic dyes by electrocoagulation process." *J. of Water and Wastewater*, 57, 22-29. (In Persian)
- 23- Shu, H.Y., Chang, M.C., Chen, C.C., and Chen, P.E. (2010). "Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 Azo dye solution." *J. of Hazardous Materials*, 184(1-3), 499-505.
- 24- Anousha, M., Samadi, M., Samarghandi, M., Hoseini, N., and Khodadi, M. (2009). "Comprision of advanced oxidation processes "ozonation" with TiO₂/UV to remove acidic dyes "Acid Black 10B, Acid cyanin 5R." *12th Conference of Health*, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran. (In Persian)
- 25- Shu, H.Y., Chang, M.Ch., and Fan, H.J. (2005). "Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C.I. Acid Blue 113 wastewater in the UV/H₂O₂ process." *J. of Hazardous Materials*, 18(1-3) 205-211.
- 26- Muthukumar, M., and Selvakumar, N. (2004). "Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation." *J. of India Dyes and Pigments*, 62, 221-228.
- 27- Greenberg, A.E., Eaton, A.D., and Mary Ann, H.F. (2005). *Standard methods for the examination of water & wastewater*, 21st Ed., APHA., AWWA., WPCF., Washington, DC., USA.
- 28- Daneshvar, N., Bagherzadeh, M., and Jafarzadeh, N. (2005). "Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electro-coagulation and investigation of the effect of electrodes arrangement." *10th Iranian Chemical Engineering Congress*, Sistan and Baluchestan, Iran, 4044-4056. (In Persian)
- 29- Aleboyeh, A., Daneshvar, N., and Kasiri, M.B. (2008). "Optimization of C.I. Acid Red 14 Azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology." *J. of Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(5), 827-832.
- 30- Kashefialasl, M., Khosravi, M., Marandi, R., and Seyyedi, K. (2006). "Treatment of dye solution containing colored index acid yellow 36 by electro-coagulation using iron electrodes." *Int. J. of Environ. Sci. and Technology*, 2(4), 365-371.
- 31- Gül, S., and Özcan, Ö. (2009). "Degradation of reactive Red 194 and Reactive Yellow 145 Azo dyes by O₃ and H₂O₂/UV-C processes." *J. of Chemical Engineering*, 155, 684-690.