

تصفیه فاضلاب حاوی اسید اورانژ ۷ با فرایند ازن‌زنی و تعیین مشتقات میانی تولیدی

رسول صراف ماموری^۱

حسین گنجی دوست^۲

بیبا آیتی^۳

فرهاد قادری زفره‌ئی^۴

پذیرش (۹۲/۱۲/۱۱)

(دریافت ۹۲/۴/۹)

چکیده

در این پژوهش از فرایند ازن‌زنی در راکتور ناپیوسته برای تصفیه فاضلاب حاوی اسید اورانژ ۷ استفاده شد. متغیرهای مستقل شامل غلظت رنگزا در محدوده ۵ تا ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH در محدوده ۴ تا ۱۲، دبی جرمی ازن با مقادیر ۱۲ و ۲۰ میلی‌گرم در دقیقه و دبی حجمی ازن به میزان ۰/۵ و ۱ لیتر بر دقیقه بودند. طبق نتایج، در شرایط بهینه شامل غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر رنگزا، pH برابر ۱۱، دبی جرمی ازن ۲۰ میلی‌گرم بر دقیقه و دبی حجمی ۱ لیتر بر دقیقه پس از ۱۵۰ دقیقه، میزان حذف رنگزا ۱۰۰ درصد و میزان حذف COD ۳۰ درصد به دست آمد. بر اساس منحنی جذبی، جذب نور فاضلاب با ازن‌زنی در شرایط بهینه پس از حذف رنگزا، در بازه ۴۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر، ۱۰۰ درصد افزایش یافت. طبق نتایج آزمایش GC-Mass و مقادیر LD₅₀، اسید اورانژ ۷ به ترکیبات سمی تر ۱ و ۴- نفتالین‌دی‌ال، ۱- نفتیل‌آمین، ۲- نفتل و آنیلین تبدیل شد، که برای از بین بردن آنها باید فرایند ازن‌زنی تا حذف کامل COD ادامه یابد. سطوح بهینه پارامترهای مؤثر بر تصفیه فاضلاب واقعی نساجی با روش تاگوچی برای متغیرهای pH، میزان ازن تزریقی و دبی تزریق ازن به ترتیب ۱۱، ۲۰ میلی‌گرم در دقیقه و ۱ لیتر بر دقیقه به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: آزو، COD، جذب نور، pH، غلظت

Treatment of Wastewater Containing Acid Orange 7 Using Ozonation Process and Determination of the Intermediate By-products

F. Ghaderi Zefrei¹

B. Ayati²

H. Ganjidoust³

R. Sarraf Ma'mouri⁴

(Received June 30, 2013)

Accepted March 2, 2014)

Abstract

In this research, ozonation was used for treating wastewater containing acid orange 7 in a batch reactor. The independent parameters were initial dye concentration, pH, and ozone mass and volumetric flow rates. The experiments were conducted with initial concentration in the range of 5-250 mg/L, pH levels of 4-12, ozone mass flow rates of 12 and 20 mg/min, and volumetric flow rates of 0.5 and 1 L/min. Based on the results, the optimum conditions were achieved at a dye concentration of 100 mg/L, a pH level of 11, an ozone mass flow rate of 20 mg/min, and an ozone volumetric flow rate of 1 L/min. Dye and COD removal efficiencies in these conditions were 100% and 30%, respectively, after 150 minutes. According to the absorbance curves, light absorbance of wastewater increased by 100% in the range of 450-500 nm by ozonation under the optimum conditions after dye removal. Based on the GC-Mass test and the values of LD₅₀, acid orange 7 was converted to toxic compounds of aniline, 1-naphthylamine, 2-naphthol, and 1, 4-naphthalenediol indicating that ozonation had to be continued until complete COD removal. Based on the Taguchi experimental design data for real textile wastewater, the optimum conditions were obtained for a pH level of 11, a gas flow rate of 1 L/min, and an ozonation injection rate of 20 mg/min.

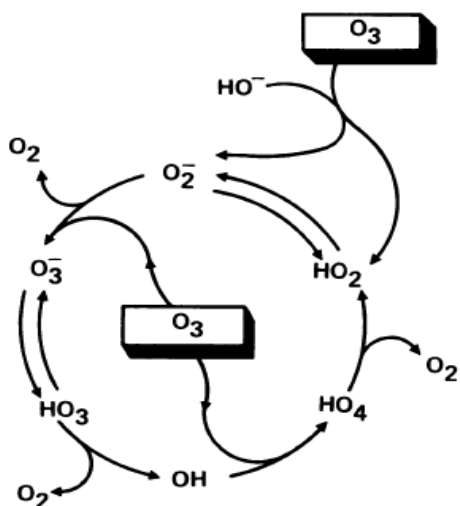
Keywords: Azo, COD, Light Absorbance, pH, Concentration.

1. PhD Student of Environmental Engineering, Dept. of Civil and Environmental Engineering, Tarbiat Modarres University, Tehran
2. Assoc. Prof. of Environmental Engineering, Dept. of Civil and Environmental Engineering, Tarbiat Modarres University, Tehran (Corresponding Author) (+98 21) 82883328, ayati_bi@modares.ac.ir
3. Prof. of Environmental Engineering, Dept. of Civil and Environmental Engineering, Tarbiat Modarres University, Tehran
4. Assoc. Prof. of Ceramics, Dept. of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modarres University, Tehran

- ۱- دانشجوی دکتری مهندسی عمران، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
- ۲- دانشیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران (نویسنده مسئول) ۸۲۸۸۳۳۲۸ (۰۲۱) ayati_bi@modares.ac.ir
- ۳- استاد گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
- ۴- دانشیار گروه سرامیک، بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

کامل رنگزا حاصل شد [۱۷ و ۱۸]. در پژوهش دیگری، حذف ۱۰۰ درصد ۴۰ میلی گرم در لیتر اسید اورانژ ۷ در pH برابر ۵، با دبی ۱۴۰ میلی لیتر بر دقیقه در فتوراکتور حلقوی با جریان پیوسته^۲ توسط فرایند UV/H₂O₂ گزارش شده است [۱۹]. واکنش فتوکاتالیستی Bi₁₂TiO₂₀ تحت نور مرئی، ۲۰ میلی گرم در لیتر اسید اورانژ ۷ با pH برابر ۶/۲ را طی مدت زمان ۶ ساعت به میزان ۸۰ درصد واکنش فتوکاتالیستی ذرات TiO₂ اصلاح شده با آهن و کربن در نور مرئی پس از مدت زمان ۵ ساعت، ۵۰ میلی گرم در لیتر همان رنگزا با pH برابر ۵ را به میزان ۹۰ درصد تصفیه نموده است [۲۰ و ۲۱]. حذف ۹۸ درصد از ۰/۲ میلی مول در لیتر اسید اورانژ ۷ در pH برابر ۳ توسط فرایند فتون غیرهمگن با مگنت و انادیم-تیتانیم طبیعی در حضور ۱۰ میلی مول در لیتر پراکسید هیدروژن پس از ۱۸۰ دقیقه نیز حاصل شد [۲۲].

ازن در محیط آبی، ترکیبات مختلفی ایجاد می کند که در شکل ۱ ارائه شده است. بر اساس این شکل، ازن با آنیون هیدروکسیل در محیط آب واکنش داده و O₂⁻ و مولکول آب تولید می کند. O₂⁻ الکترون اضافی خود را به سایر مولکول های ازن موجود در محیط داده و O₃⁻ تولید می شود. آنیون ازن در فرایندی برگشت پذیر به HO₃ تبدیل می شود که توانایی تولید رادیکال هیدروکسیل را دارد. رادیکال هیدروکسیل در صورت استفاده نشدن در فرایندهای اکسیداسیون، با ازن موجود در محلول ترکیب و به HO₄ تبدیل می شود و با از دست دادن اکسیژن، مولکول آب را تولید می کند.



شکل ۱- نحوه تعامل ازن با ترکیبات موجود در آب [۲۳]

طبق شکل ۲ ازن زنی به دو صورت اکسیداسیون مستقیم و تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل برای تصفیه فاضلاب استفاده می شود.

رنگزاها از جمله ترکیبات شیمیایی پرکاربرد در صنعت هستند. بیست و شش هزار نوع رنگزا در فرایندهای صنعتی مختلف استفاده می شوند، که تولید سالانه آنها بالغ بر 7×10^5 تن است و حدود ۵۰ درصد از آنها را رنگزاهای آزو تشکیل می دهند [۱ و ۲]. ۱ تا ۱۵ درصد مواد رنگزا طی فرایندهای رنگرزی و پرداخت، هدر رفته و به صورت پساب، وارد محیط زیست می شوند که بسته به فرایند رنگرزی مورد استفاده متفاوت است [۳]. بر اساس پژوهش های پیشین COD کمتر از ۲۰۰۰ میلی گرم در لیتر و غلظت رنگزای کمتر از ۱۰۰ میلی گرم در لیتر برای فاضلاب های نساجی گزارش شده است [۴-۸]. ورود فاضلاب های رنگی به منابع آبی علاوه بر ایجاد ظاهری نامطلوب، قابلیت استفاده از آب در مصارف شهری، تفریحی، کشاورزی و صنعتی را کاهش می دهد و به دلیل کاهش نفوذ نور، از انجام مناسب فعالیت های فتوسنتزی منابع آب جلوگیری می کند [۹ و ۱۰]. وجود ترکیبات حلقوی سرطانزا در ساختار بیشتر رنگزاها، مشکل دیگری است که به این دلیل آنها را در دسته آلاینده های خطرناک محیط زیستی قرار می دهند [۹ و ۱۱].

تاکنون تصفیه فاضلاب رنگی به کمک روش های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مطالعه شده است. روش های فیزیکی نظیر رسوب دهی مستقیم یا همان لخته سازی، جداسازی یا همان اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس و جذب سطحی با کربن فعال منجر به حذف و تخریب مولکول آلاینده نمی شوند و فقط آن را از یک محیط به محیط دیگر انتقال می دهند [۱۲]. روش های بیولوژیکی نیز به دلیل سمیت و سخت تجزیه پذیر بودن رنگزاهای حلقوی، راندمان مناسبی نداشته اند. اما پژوهش های آزمایشگاهی نشان داده اند که فاضلاب حاوی رنگزاها را می توان با فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، رنگ زدایی و تصفیه کرد [۱۳].

در میان رنگزاهای صنعتی مختلف، اسید اورانژ ۷ با میزان واردات ۷۵۳۵ تن در سال، یکی از رنگزاهای اسیدی آزویی است که به دلیل مصرف در صنایع نساجی، اهمیت زیادی در مباحث محیط زیستی دارد و حذف آن در سال های اخیر به روش های مختلفی بررسی شده است که در ادامه به چند مورد آن اشاره می شود [۱۴، ۱۵ و ۱۶].

برای فاضلاب محتوی ۲۰۰ میلی گرم در لیتر اسید اورانژ ۷ در pH برابر ۶/۲ به کمک کاتالیزور NaNO₂/FeCl₃ پس از چهار ساعت و برای فاضلاب حاوی ۳۰۰ میلی گرم در لیتر همان رنگزا با pH برابر ۳ در یک راکتور الکتریکی پس از ۴۰ دقیقه، حذف

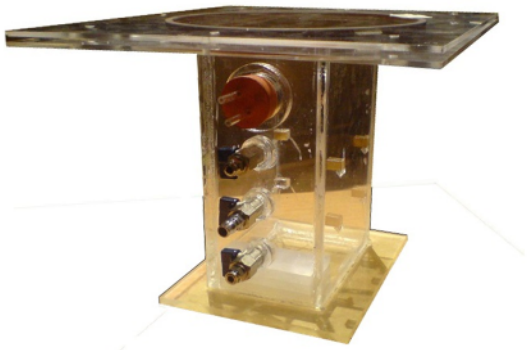
² Annular Continuous Flow Photo-Reactor

¹ Acid Orange 7

تصفیه فاضلاب حاوی اسید اورانژ ۷، سمی بودن ترکیبات تولیدی بررسی شد و مدت زمان لازم برای حذف آنها به دست آمد.

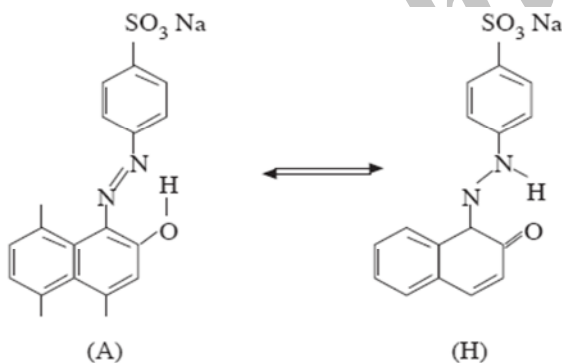
۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش از یک راکتور از جنس پلکسی گلاس به حجم کلی و مفید به ترتیب ۳/۸ و ۲/۶ لیتر و ابعاد داخلی ۱۵×۱۰ سانتی‌متر مربع با رژیم جریان ناپیوسته استفاده شد (شکل ۳).



شکل ۳- تصویر راکتور مورد استفاده در پژوهش

فاضلاب مورد استفاده از ترکیب آب مقطر و اسید اورانژ ۷، محصول شرکت مرک^۶ آلمان، تهیه و در محدوده غلظت ۵ تا ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده شد. این ترکیب با رابطه مولکولی $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ دارای گروه عامل رنگزای آزو (N=N) و عامل کمکی $NaSO_3$ است. دو صورت ساختار شیمیایی آن در محیط آبی در شکل ۴ ارائه شده است.

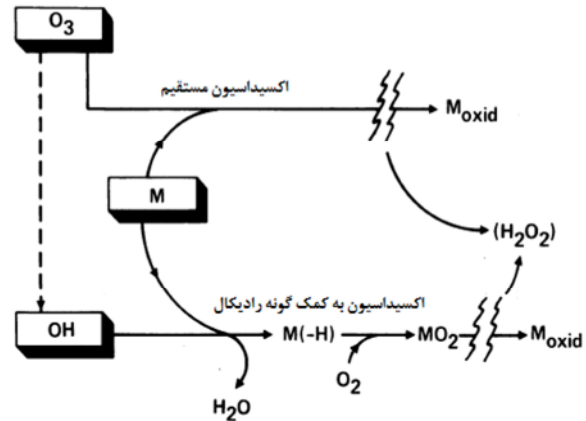


شکل ۴- ساختار شیمیایی اسید اورانژ ۷ در محیط آبی
حالت آزیوی و H حالت هیدراته [۱۶]

در این پژوهش، پس از رسم نمودار تغییرات شدت جذب فاضلاب حاوی اسید اورانژ ۷، در گستره ۲۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر و طول موج ۴۸۵ نانومتر با داشتن میزان جذب بیشینه انتخاب شد که

⁶ Merck

نیمه عمر رادیکال هیدروکسیل با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۸ الکترون ولت بسیار کوتاه و در حد چند نانوثانیه است که در محل تشکیل می‌تواند با آلاینده واکنش دهد [۲۴ و ۲۵]. مولکول ازن (۲/۰۷ الکترون ولت) نیز توانایی انتخابگری بالایی در اکسیداسیون ترکیبات دوگانه و چندگانه مانند -N=N- یا $C=O$ دارد [۲۴ و ۲۶].



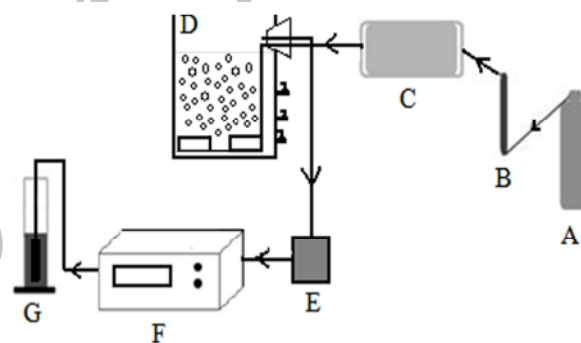
شکل ۲- مسیر فرایندهای اکسیداسیون آلاینده M با ازن در محیط آبی [۲۳]

یکی از زمینه‌های مطالعاتی سال‌های اخیر استفاده از ازن برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی بوده است. به عنوان مثال راندمان فرایند ازن‌زنی در رنگبری فاضلاب نساجی با pH برابر ۸/۷ و COD اولیه ۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر در زمان ماند ۱۴۰ دقیقه، ۸۰ درصد بوده است [۲۷]. با تزریق ۲/۶۶ گرم بر ساعت ازن به ۱۴ لیتر فاضلاب رنگزای اورانژ ۱۳ با pH برابر ۱۰، پس از ۸ دقیقه ۱۰۰ درصد رنگزا حذف شد که با همین شرایط، فاضلاب حاوی رنگزای راکتیو بلو ۱۹ پس از ۱۰ دقیقه، راندمان حذف ۸۰ درصد را داشت [۲۸]. در راکتور ستونی نیمه‌پیوسته^۳ پس از ۲۶ دقیقه ازن‌زنی با غلظت ۲۴ گرم بر مترمکعب و شدت جریان ۱۲۰ لیتر بر ساعت، ۲۰۰۰ میلی‌لیتر فاضلاب محتوی رنگزای سریس بلو اس بی آر آر^۴ با غلظت ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر ۱۰۰ درصد رنگبری شد [۲۴]. در پژوهش دیگری غلظت ۲۴ گرم بر مترمکعب ازن، با دبی تزریق ۱۲۰ لیتر بر ساعت برای تصفیه ۲۰۰۰ میلی‌لیتر فاضلاب با غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر رنگزای متیلن بلو^۵ استفاده شد که در pH برابر ۱۲، پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه راندمان حذف COD به ۶۴/۹۶ درصد رسید [۲۹].

در این پژوهش ضمن تعیین شرایط بهینه فرایند ازن‌زنی در

¹ Orange 13
² Blue 19
³ Semi-Batch Bubble Column
⁴ Sirius Blue SBRR
⁵ Methylene Blue

مشابه پژوهش‌های پیشین است [۳۰]. سپس غلظت اولیه اسید اورانژ ۷ در مقادیر ۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH ۴، ۷، ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲، دبی جرمی گاز ازن ۲۰ و ۱۲ میلی‌گرم بر دقیقه و دبی حجمی تزریق گاز ازن ۱ و ۰/۵ لیتر بر دقیقه، به‌عنوان متغیرهای مستقل و غلظت ثانویه اسید اورانژ ۷ و COD، به‌عنوان متغیرهای وابسته انتخاب و تغییرات میزان جذب نور بررسی شد. در آزمایش‌های تعیین اثر غلظت آلاینده و pH، دبی حجمی و جرمی ازن به ترتیب ۱ لیتر بر دقیقه و ۲۰ میلی‌گرم بر دقیقه بود. در بررسی اثر دبی جرمی و حجمی تزریق ازن بر راندمان، دو حالت بررسی شد: در حالت اول، دبی جرمی ۱۲ میلی‌گرم بر دقیقه با فشار ۱ بار و دبی حجمی ۰/۵ لیتر بر دقیقه و در حالت دوم دبی جرمی ۲۰ میلی‌گرم بر دقیقه با فشار ۱ بار و دبی حجمی ۱ لیتر بر دقیقه به سیستم تزریق شد. ازن به‌صورت حباب‌های ریز در تمامی راکتور پخش شد و گاز خروجی از راکتور برای تخریب ازن باقیمانده و حفظ سلامت و ایمنی محیط آزمایشگاه از محلول ۲ درصد KI عبور داده شد (شکل ۵).



شکل ۵- پالوت مورد استفاده برای فرایند

A کپسول اکسیژن، رگلاتور، فشارسنج، B روماتر، C ازن ژنراتور، D راکتور پژوهش، E مخزن سیلیکاژل، F ازن آنالایزر، G ستون KI

در ادامه در شرایط بهینه حاصل، از آزمایش GC-Mass برای تعیین مواد موجود در محلول استفاده شد. به این صورت که پس از استخراج با فاز جامد، با عبور ۵۰ میلی‌لیتر محلول آبی از کارتریج فاز ساکن SPE، با فاز ساکن C18، کارتریج به‌وسیله ۱ میلی‌لیتر استون شستشو داده شد. از آنجا که نمونه حاوی اسیدهای چرب بود، پس از استخراج استری شد. برای این منظور سه میلی‌لیتر پتاس متانولی ۲ مولار و ۵ میلی‌لیتر هگزان نرمال به نمونه استخراج شده اضافه شد و پس از هم‌زدن به مدت ۱۵ دقیقه در حمام بن‌ماری حرارت داده شد. در نهایت محلول حاصل به دستگاه GC-Mass تزریق شد. در این آزمایش از ستون کرومپک^۱ CP-Sil 8 CB با

^۱. Chrompak

سرعت تزریق ۵ میلی‌لیتر بر دقیقه استفاده شد.

در نهایت از روش تاگوجی برای تعیین سطوح بهینه متغیرهای مستقل برای تصفیه فاضلاب صنعت نساجی لاله مهرگان قم با غلظت رنگزای ۴۶ میلی‌گرم در لیتر و COD ۲۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده شد.

در این پژوهش، ازن توسط دستگاه ژنراتور ازن با نام تجاری آردا^۲ ساخت کشور فرانسه، تولید شد. اسپکتروفتومتر ساخت شرکت کری^۳ برای تعیین غلظت اسید اورانژ ۷، COD و جذب نور محلول در طول موج‌های مختلف استفاده شد. GC ساخت شرکت آجیلنت^۴ و Mass ساخت شرکت آجیلنت مدل ۵۴۷۵۰ برای تعیین مشتقات میانی تجزیه اسید اورانژ ۷ به‌کار رفتند. برای اندازه‌گیری COD از COD راکتور، محصول شرکت هیچ^۵ استفاده شد و pH محلول توسط pH متر، محصول شرکت متراهم^۶ اندازه‌گیری شد. روماتر، ساخت شرکت فیسچر پرت^۷ آلمان با ظرفیت بیشینه ۱ لیتر بر دقیقه برای اندازه‌گیری دبی گاز ازن و رگلاتور ساخت شرکت زاینسر^۸، برای تنظیم فشار آن به‌کار رفتند. از آنجا که اعداد روی روماتر برای هوا مدرج شده بودند، کالیبراسیون آن توسط آزمایشگاه شرکت آزمون متمم انجام شد و از آنالیزگر ازن، محصول شرکت بی‌تی^۹ آلمان، برای اندازه‌گیری دبی جرمی ازن تولیدی به‌ازای دبی‌های حجمی مختلف استفاده شد.

HgSO₄ محصول شرکت بی‌دی‌اچ^{۱۰} انگلستان، K₂Cr₂O₇ محصول شرکت مرک آلمان، Ag₂SO₄ محصول شرکت مرک آلمان، H₂SO₄ با درجه خلوص ۹۸ درصد محصول شرکت دکتر مجللی، KHP محصول شرکت هیچ برای اندازه‌گیری COD و NaOH و HCl محصول شرکت مرک آلمان برای تنظیم pH استفاده شدند. همچنین KI محصول شرکت مرک برای تخریب ازن خروجی از سیستم و سیلیکاژل، محصول شرکت سیلیکاژل درخشان ایران برای خشک کردن گاز ورودی به ازن آنالایزر، از دیگر مواد مورد استفاده بودند.

برای اندازه‌گیری بار آلی از آزمایش COD بر اساس دستورالعمل D ۵۲۲۰ ارائه شده در کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب استفاده شد و کلیه آزمایش‌ها در دمای آزمایشگاه یعنی ۱±۲۲ درجه سلسیوس انجام گرفت [۳۱]. همچنین

^۲ Arda\COG-5S

^۳ Cary\50 Conc

^۴ Agilent\7890a

^۵ Hach

^۶ Metrohm\691

^۷ Fischer porter

^۸ Zinser

^۹ BMT\964

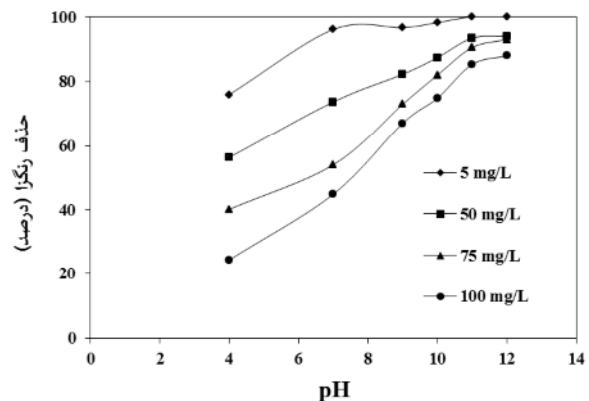
^{۱۰} BDH

تمامی آزمایش‌ها سه بار تکرار شدند و انحراف معیار نسبی^۱ یک درصد به دست آمد که بیانگر تکرارپذیری آزمایش‌ها بود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- pH بهینه

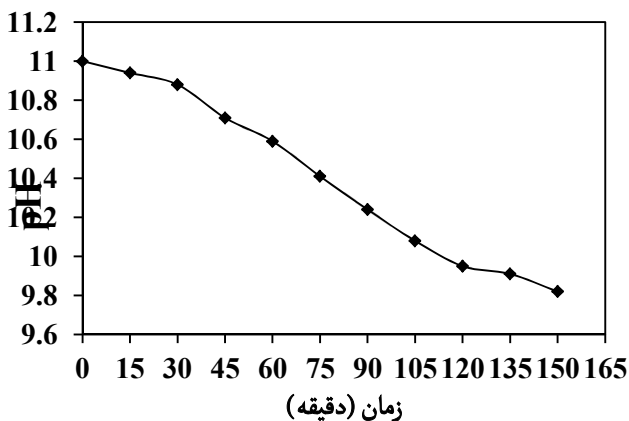
در شکل ۶ راندمان حذف اسید اورانژ ۷ در pH های متفاوت، پس از ۳۰ دقیقه تزریق ازن با دبی حجمی و جرمی ۱ لیتر بر دقیقه و ۲۰ میلی‌گرم بر دقیقه ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از این مدت در pH برابر ۱۱، فاضلاب با غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر به‌طور کامل بی‌رنگ شد. همچنین در کلیه غلظت‌های اسید اورانژ ۷ با افزایش pH از ۴ به ۱۱، میزان رنگبری افزایش یافت و تفاوت راندمان رنگبری pH های ۱۱ و ۱۲ ناچیز بود؛ بنابراین می‌توان pH برابر ۱۱ را مناسب‌ترین مقدار در نظر گرفت، زیرا نیمه عمر مولکول ازن در محدوده بازی کمتر است و نرخ تجزیه مولکول ازن و تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد. این درحالی است که در pH های اسیدی، مولکول ازن، آلاینده را به‌طور مستقیم اکسید می‌کند و با توجه به پتانسیل اکسیداسیون بالاتر رادیکال هیدروکسیل، راندمان بهبود می‌یابد [۲۶]. تأثیر مثبت pH قلیایی بر افزایش راندمان تصفیه فاضلاب‌های رنگی و نساجی با ازن زنی در پژوهش‌های پیشین نیز گزارش شده است [۲۴، ۲۸ و ۳۲].



شکل ۶- تأثیر pH بر راندمان حذف اسید اورانژ ۷ در غلظت‌های مختلف پس از ۳۰ دقیقه ازن‌زنی

روند تغییرات pH فاضلاب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و pH اولیه ۱۱ تا حذف کامل اسید اورانژ ۷ در شکل ۷ ارائه شده است. بر اساس نتایج حاصل، pH خروجی به دلیل تجزیه رنگزا به اسیدهای خطی به تدریج کاهش یافته و در زمان ۱۵۰ دقیقه به ۹/۸

می‌رسد [۳۳].



شکل ۷- تغییرات pH فاضلاب در شرایط بهینه

۳-۲- غلظت بهینه

در شکل ۸ تأثیر غلظت اولیه اسید اورانژ ۷ بر راندمان فرایند در pH بهینه ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، رنگبری کامل فاضلاب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، پس از ۱۵۰ دقیقه اتفاق افتاد. با افزایش غلظت رنگزا، راندمان حذف کاهش یافت. به طوری که فاضلاب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر نسبت به غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر در مدت زمان بیشتری (۷۵ دقیقه) بی‌رنگ شد. افزایش نسبت آلاینده به اکسنده دلیل احتمالی این رفتار است؛ زیرا با ثابت نگه داشتن دبی جرمی ازن، مقدار ازن محلول و در نتیجه عامل اکسنده مقدار ثابتی دارد. از طرفی با افزایش غلظت رنگزا، پیوندهای موجود در فاضلاب افزایش می‌یابد و برای رسیدن به درصد حذف معین باید تعداد پیوند بیشتری شکسته شود، که با توجه به ثابت بودن میزان اکسنده، در مدت زمان طولانی‌تری شکسته خواهد شد. در پژوهش‌های پیشین بر روی رنگزای آبی مستقیم ۷۱^۲ نیز نتیجه مشابهی گزارش شده است [۲۴].

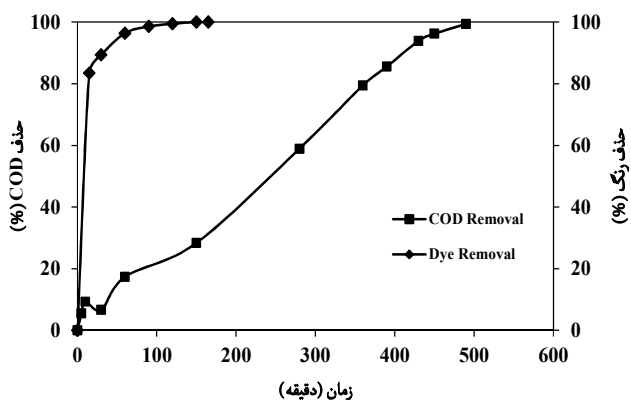
بر اساس نتایج در یک غلظت مشخص از رنگزا، شدت رنگبری فاضلاب با گذشت زمان کاهش می‌یابد. کاهش غلظت مولکول‌های اسید اورانژ ۷ با گذشت زمان، دلیل احتمالی این مشاهده است؛ زیرا ازن یا رادیکال هیدروکسیل ناشی از آن به دلیل عمر کوتاه، در مدت زمان اندکی توانایی اکسیداسیون آلاینده را دارند و با کاهش غلظت رنگزا، احتمال برخورد ازن و رادیکال هیدروکسیل ناشی از آن با رنگزا در این مدت زمان کاهش یافته و در نتیجه شدت رنگبری کم می‌شود [۲۴ و ۲۵].

² Direct Blue 71

¹ Relative Standard Deviation

می‌شود، قابلیت رنگبری ازن بسیار بهتر از توانایی آن در حذف COD است. به طوری که در زمان حذف کامل رنگزا که ۱۵۰ دقیقه است، تنها ۳۰ درصد از COD حذف شد. این مسئله بیانگر تجزیه نشدن کامل مولکول رنگزا و تبدیل آن به محصولات میانی است که نتایج مشابهی نیز در پژوهش‌های پیشین گزارش شده است [۲۷].

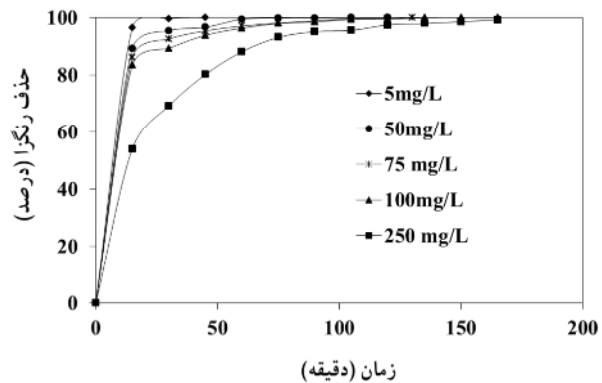
[۳۵ و ۳۶]. دلیل این امر تمایل و توانایی ازن در تجزیه پیوندهای کروموفور^۱ موجود در ساختار مولکولی رنگزا است [۲۴]. به عبارتی پیوند آزو به عنوان عامل رنگزا، به تندی تجزیه می‌شود؛ ولی سایر پیوندهای موجود در ترکیب، در برابر اکسیدکنندگی ازن مقاومت بیشتری می‌کنند و به همین دلیل حذف رنگ بسیار سریع‌تر از حذف COD انجام می‌شود. با ادامه ازن‌زنی به تدریج سایر پیوندها هم شکسته شده و تمام مواد به محصولات نهایی یعنی، دی‌اکسید کربن و آب، تبدیل می‌شوند و حذف COD به طور کامل صورت می‌گیرد. در پژوهش گذشته بر روی تصفیه فاضلاب نساجی هنگام حذف ۸۶ تا ۹۶ درصد رنگزا، راندمان حذف COD ۳۳ تا ۳۹ درصد گزارش شده است [۳۲].



شکل ۹- راندمان حذف COD و اسید اورانژ ۷ در شرایط بهینه

۳-۴- دبی جرمی و حجمی بهینه تزریق ازن

به منظور بررسی اثر دبی جرمی و حجمی ازن تزریقی بر راندمان، سیستم در دو حالت بهره‌برداری شد که نتایج آن در شکل ۱۰ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، رنگ فاضلاب در هنگام تزریق ۲۰ میلی‌گرم ازن در دقیقه و دبی حجمی ۱ لیتر بر دقیقه، طی ۱۵۰ دقیقه و در حالت تزریق ۱۲ میلی‌گرم ازن در دقیقه و دبی حجمی ۰/۵ لیتر بر دقیقه، طی ۲۲۵ دقیقه به طور کامل حذف شد. با توجه به نتایج، با افزایش دبی جرمی و حجمی ازن، راندمان حذف اسید اورانژ ۷ افزایش می‌یابد، زیرا بر اساس تئوری‌های انتقال جرم، با افزایش این دو پارامتر، میزان ازن محلول افزایش یافته و در نتیجه راندمان حذف رنگزا بهبود می‌یابد [۲۴].



شکل ۸- تأثیر غلظت اولیه بر راندمان حذف اسید اورانژ ۷ در pH بهینه

از آنجا که میزان انرژی مصرفی نقش مهمی در تعیین غلظت بهینه دارد، با استفاده از رابطه ۱ میزان انرژی مصرفی، به ازای واحد غلظت اسید اورانژ ۷ محاسبه شد

$$E = \frac{P \times t}{C}$$

که در این رابطه

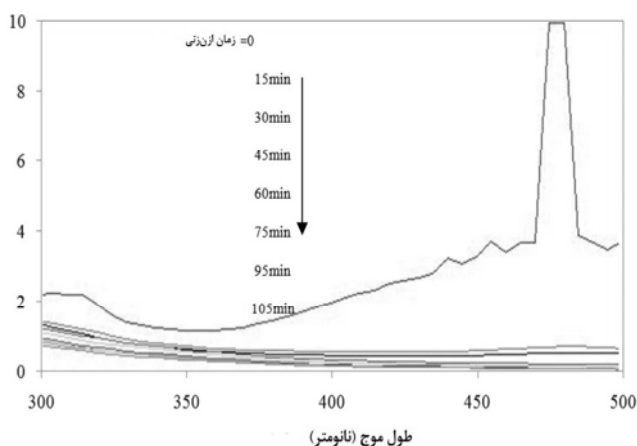
P توان مصرفی دستگاه ازن ژنراتور، t زمان لازم برای حذف کامل رنگزا و C غلظت اولیه اسید اورانژ ۷ است. بر این اساس، میزان انرژی مصرفی برای رنگبری هر میلی‌گرم اسید اورانژ ۷ در فاضلاب با غلظت‌های ۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر در pH بهینه ۱۱ به ترتیب ۰/۱۱، ۰/۲، ۰/۸، ۱/۳۷ و ۱/۳۹ وات ساعت به دست آمد. در این پژوهش، ازن خروجی به راکتور بازگردانده نمی‌شد، هرچند در مقیاس‌های بزرگ، توجه به این مسئله به منظور بهره‌وری کامل از ازن و صرفه‌جویی در مصرف انرژی توصیه می‌شود. با افزایش غلظت اسید اورانژ ۷، احتمال برخورد ازن با رنگزا افزایش یافته و در نتیجه ازن مورد نیاز و انرژی مصرفی لازم کم می‌شود. از طرفی با افزایش غلظت اسید اورانژ ۷، غلظت محصولات میانی تولیدی حاصل از تجزیه رنگزا افزایش می‌یابد که این محصولات خود مصرف‌کننده ازن هستند و در نتیجه باعث افزایش ازن مورد نیاز و انرژی مصرفی می‌شوند [۳۴]. رقابت دو پدیده یاد شده، میزان غلظت بهینه اسید اورانژ ۷ را از نظر میزان مصرف انرژی مشخص می‌کند که بر اساس نتایج آزمایشگاهی، کمترین انرژی برای تصفیه در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر مصرف شد که این غلظت به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

۳-۳- راندمان حذف COD

از آنجا که حذف رنگ محلول دلیلی بر شکسته شدن کامل مولکول رنگزا نیست، نحوه تغییرات COD در شرایط بهینه نیز بررسی شد که نتایج آن در شکل ۹ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه

¹ Chromophores

از نرنی، شدت نور جذبی کاهش یافته و در نتیجه نور بیشتری از فاضلاب عبور می‌کند. طیف جذبی فاضلاب نشان می‌دهد که در محدوده ۴۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر که پیوند آزوئی بیشترین جذب را دارد، کاهش ارتفاع منحنی بسیار زیاد است و این بیانگر توانایی بهتر از ن در شکستن پیوند آزوئی نسبت به سایر پیوندهای موجود در ساختار اسید اورانژ ۷ است. میزان جذب نور محصولات میانی در این محدوده پس از حذف رنگزا نیز در حد صفر است.



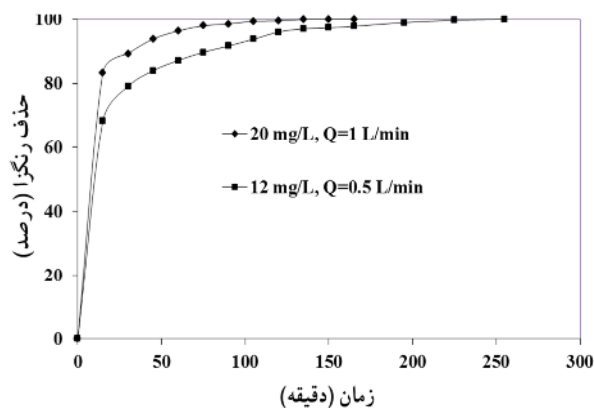
شکل ۱۰- تأثیر فرایند از نرنی بر جذب نور در فاضلاب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر ۱۱

۳-۶- تغییر ترکیبات و سمیت محلول

از آزمایش GC-Mass برای تعیین ترکیبات تولیدی حاصل از فرایند از نرنی در شرایط بهینه استفاده شد، که نتایج آن در شکل ۱۳ ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که در هنگام تخریب کامل پیوند آزو، ۱- نفتال دیول، ۲- نفتیل آمین، ۳- نفتل و آنیلین حاصل می‌شوند.

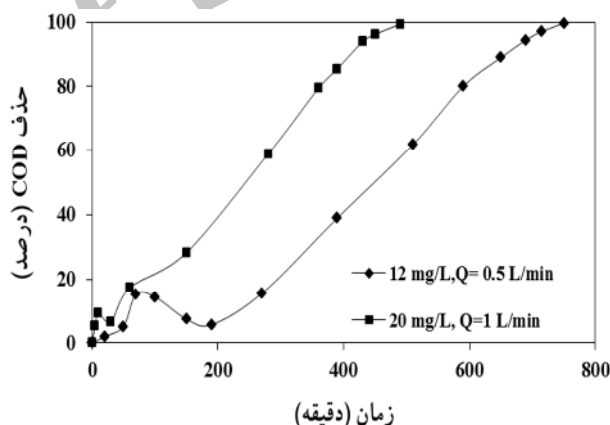
جدول ۱، سمیت اسید اورانژ ۷ و نیز محصولات تولیدی پس از حذف آن را بر اساس میزان LD₅₀^۱ نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود سمیت ترکیبات میانی از اسید اورانژ ۷ بیشتر است، البته در هنگام حذف کامل COD، محلول نهایی غیرسمی است که دلیل آن تجزیه ترکیبات موجود در فاضلاب به گاز CO₂ و آب است. در پژوهش‌های پیشین، استفاده از فرایند از نرنی برای حذف رنگزاهای مختلف توصیه شده که برای حذف رنگ محلول، پیشنهادی قابل قبول است؛ اما با توجه به نتایج این پژوهش به دلیل تولید ترکیبات سمی تر، با وجود حذف رنگ، برای تخلیه فاضلاب بی‌خطر، از دیدگاه محیط زیست باید فرایند را تا حذف کامل COD ادامه داد [۲۴ و ۲۹].

^۱ Lethal Dose (Oral for Rat)



شکل ۱۱- تأثیر از ن ترزیقی و دبی تزریق از ن بر حذف اسید اورانژ ۷ در شرایط بهینه

بر اساس شکل ۱۱ در دبی جرمی ۱۲ و ۲۰ میلی‌گرم بر دقیقه از از ن، حذف کامل COD طی ۴۹۰ و ۷۵۰ دقیقه صورت گرفت. در پژوهش‌های پیشین، تصفیه فاضلاب نساجی با COD بین ۵۳۰ تا ۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر، در طی ۲۵۰ دقیقه راندمان ۸۰ درصد را داشته است [۲۷].

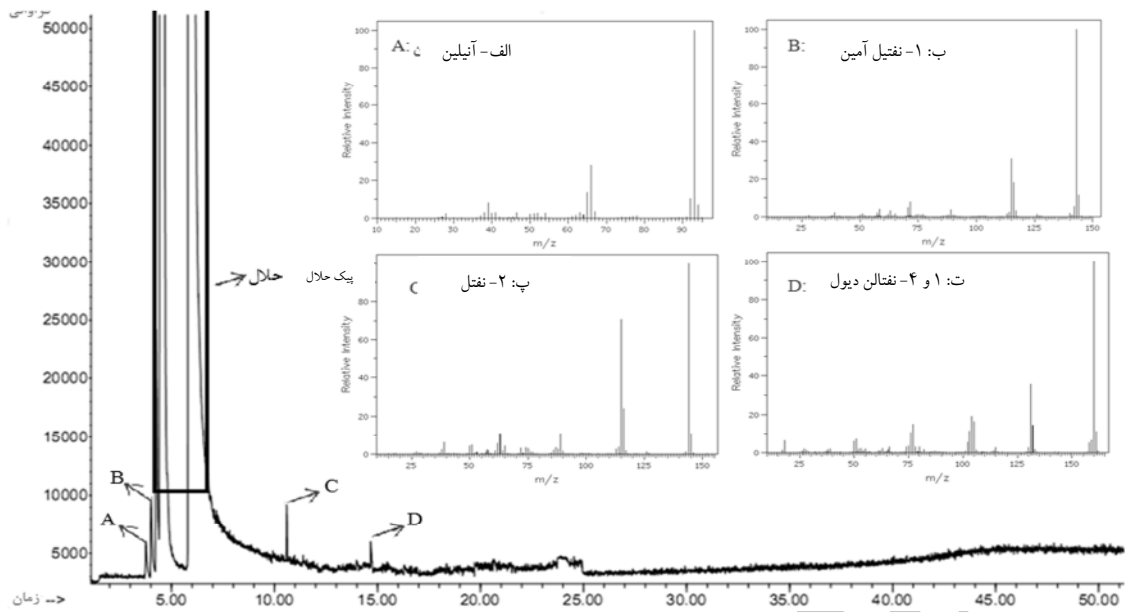


شکل ۱۲- تأثیر از ن ترزیقی و دبی تزریق از ن بر حذف COD در شرایط بهینه

همانطور که مشخص است، راندمان حذف COD در آغاز فرایند دارای نوسان است. مهم‌ترین دلیل این امر تجزیه مولکول رنگزا به محصولات میانی است؛ زیرا از آنجا که در زمان‌های متفاوت، ترکیبات مختلفی تولید می‌شوند و هر یک COD مخصوص خود را دارند، راندمان حذف COD در ساعت‌های اولیه آزمایش دچار تغییرات شده است [۳۷].

۳-۵- میزان جذب نور هنگام از نرنی

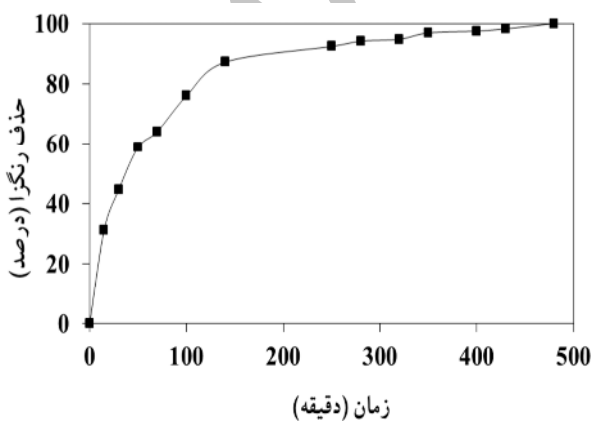
نتایج بررسی میزان نور جذبی فاضلاب طی زمان‌های مختلف در شکل ۱۲ ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که با افزایش زمان



شکل ۱۳- طیف‌های GC-Mass فاضلاب در شرایط بهینه

جدول ۲- تحلیل واریانس نتایج فاضلاب صنعت نساجی لاله مهرگان قم

متغیر	درجه آزادی	مجموع مربعات (SS)	واریانس	تأثیر هر عامل	درصد
pH	۲	۹/۰۶۹	۴/۵۳	۵۶/۸۲	
دبی جرمی ازن (میلی‌گرم بر دقیقه)	۲	۳/۸۶۵	۱/۹۳۲	۲۴/۲۲	
دبی حجمی ازن (لیتر بر دقیقه)	۲	۳/۰۲۳	۱/۵۱۲	۱۸/۹۵	
خطا یا عوامل دیگر	۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۱	
مجموع	۸	۱۵/۹۵۹	-	۱۰۰	



شکل ۱۴- روند حذف رنگزا از فاضلاب واقعی در شرایط بهینه حاصل از روش تاگوچی

جدول ۱- سمیت حاد اسید اوراتر ۷ و محصولات تولیدی در فرایند

نام ترکیب	رابطه شیمیایی	LD ₅₀ (میلی‌گرم بر کیلوگرم)
اسید اوراتر ۷	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S	۳۴۱۸
یک و چهار نفتالن دیول	C ₁₀ H ₈ O ₂	۱۸۰۰
یک نفتیل آمین	C ₁₀ H ₉ N	۶۸۰
دو نفتل	C ₁₀ H ₈ O	۱۹۶۰
آنیلین	C ₆ H ₇ N	۲۵۰

۳-۷- بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر فرایند در تصفیه فاضلاب واقعی

در طراحی آزمایش تصفیه فاضلاب واقعی، متغیرهای مستقل pH با سطوح ۷.۳ و ۱۱، دبی جرمی ازن با سطوح ۱۲.۶/۶ و ۲۰ میلی‌گرم بر دقیقه و دبی حجمی ازن با سطوح ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ لیتر بر دقیقه، در یک آرایه L9 بررسی و میزان انرژی مصرفی به‌ازای حذف هر میلی‌گرم رنگزا به‌عنوان متغیر وابسته انتخاب شد. طبق نتایج حاصل در pH برابر با ۱۱، با تزریق ۲۰ میلی‌گرم بر دقیقه ازن با دبی ۱ لیتر بر دقیقه، کمترین انرژی برابر ۱/۱۵ وات ساعت برای حذف هر میلی‌گرم رنگزا به‌دست آمد که ۲/۵ درصد با نتایج عملی تفاوت داشت. تحلیل واریانس نتایج طراحی آزمایش در جدول ۲ و روند حذف رنگزا در شرایط بهینه در شکل ۱۴ ارائه شده است.

۴- نتیجه‌گیری

فرایند پیش تصفیه مؤثر برای احیای منابع آبی آلوده به فاضلاب‌های رنگی استفاده کرد؛ اما با توجه به تولید ترکیبات میانی سمی برای دستیابی به استاندارد تخلیه لازم است فرایند ازن‌زنی تا حذف کامل COD ادامه یابد.

بر اساس نتایج این پژوهش در شرایط بهینه، ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر اسید اورانژ ۷ در pH معادل ۱۱ با ۲۰ میلی‌گرم بر دقیقه ازن پس از ۱۵۰ دقیقه به‌طور کامل رنگبری شد که می‌توان از آن به‌عنوان

۵- مراجع

1. Zohra, B., Aicha, K., Fatima, S., Nouredine, B., and Zoubir, D. (2008). "Adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide." *J. of Chem. Eng.*, 136(2-3), 295-305.
2. Zhu, C., Wang, L., Kong, L., Yang, X., Wang, L., Zheng, S., Chen, F., Maizhi, F., and Zong, H. (2000). "Photocatalytic degradation of azo dyes by supported TiO₂+UV in aqueous solution." *J. of Chemosphere*, 41, 303-309.
3. Mohan, S.V., Roa, N.C., Prasad, K.K., and Karthikeyan, J. (2002). "Treatment of simulated reactive yellow 22 (azo) dye effluents using Spirogyra species." *J. of Waste Manage.*, 22, 575-582.
4. Meric, S., Selcuk, H., and Belgiorno, V. (2005). "Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, Ozone and coagulation-flocculation processes." *J. of Water Res.*, 39, 1147-1153.
5. Selcuk, H. (2005). "Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes." *J. of Dyes Pigm.*, 64(3), 217-222.
6. Selcuk, H., Eremektar, G., and Meric, S. (2006). "The effect of pre-ozone oxidation on acute toxicity and inert soluble COD fractions of a textile finishing industry wastewater." *J. of Haz. Mat.*, 137(1), 254-260.
7. Abdur Rahman, F.B., Akter, M., and Abedin, M.Z. (2013), "Dyes removal from textile wastewater using orange peels." *Int. J. of Scien. Tech. Res.*, 2(9), 47-50.
8. Mahvi, A.H. (2011). *Colored wastewater treatment using ansym*, Research Project of Presidential Science and Tech., Deputy, Tehran. (In Persian)
9. Hameed, B.H., Ahmad, A.L., and Latiff, K.N.A. (2007). "Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust." *J. of Dyes Pigm.*, 75(1), 143-149.
10. Kouba, J.F., and Zhuang, P. (1994). "Color removal for textile dyeing wastewater." *J. of Fluid/Particle Sep.*, 7(3), 87-90.
11. Lu, X., Yang, B., Chen, J., and Sun, R. (2009). "Treatment of wastewater containing azo dye reactive brilliant red X-3B using sequential ozonation and up flow biological aerated filter process." *J. of Haz. Mat.*, 161, 241-245.
12. Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J., and Lhadi, E.K. (2005). "Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide." *Appl. Catal.*, 57(1), 55-62.
13. Arslan, I., Balcioglu, I.A., and Bahnemann, D.W. (2000). "Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes." *J. of Dyes Pigm.*, 47, 207-218.
14. Department of Commerce (2010). *Iranian import statistics*, A.H.S./ C.E., Tehran. (In Persian)
15. Esther, F., Tibor, C., and Gyula, O. (2004). "Removal of synthetic dyes from wastewaters", *J. of Env. Inter.*, 30, 953-971.
16. Aksu, S.K., and 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. of Eng. Env. Sci.*, 34, 275-279.
17. Peng, Y., Fu, D., Liu, R., Zhang, F., and Liang, X. (2008). "NaNO₂/FeCl₃ catalyzed wet oxidation of the azo dye Acid Orange 7." *J. of Chemosphere*, 71, 990-997.
18. Zhao, H.Z., Sun, Y., Xu, L.N., and Ni, J.R. (2010). "Removal of Acid Orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: Removal mechanisms and dye degradation pathway." *J. of Chemosphere*, 78, 46-51.

19. Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Shokri, M., and Vahid, B. (2009). "Design equation with mathematical kinetic modeling for photooxidative degradation of C.I. Acid Orange 7 in an annular continuous-flow photoreactor." *J. of Haz. Mat.*, 165, 168-173.
20. Zhu, X., Zhang, J., and Chen, F. (2010). "Hydrothermal synthesis of nanostructures Bi₁₂TiO₂₀ and their photocatalytic activity on acid orange 7 under visible light." *J. of Chemosphere*, 78, 1350-1355.
21. Wu, Y., Zhang, J., Xiao, L., and Chen, F. (2010). "Properties of carbon and iron modified TiO₂ photocatalyst synthesized at low temperature and photo degradation of acid orange 7 under visible light." *J. of Appl. Surf. Sci.*, 256, 4260-4268.
22. Liang, X., Zhong, Y., Zhu, S., Zhu, J., Yuan, P., He, H., and Zhang, J. (2010). "The decolorization of Acid Orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium-titanium magnetite." *J. of Haz. Mat.*, 181, 112-120.
23. Glaze, W.H. (1986). "Reaction products of ozone: A review." *Environmental Health Perspectives*, 69, 151-157.
24. Turhan, K., and Turgut, Z. (2009). "Decolorization of direct dye in textile wastewater by ozonation in a semi-batch bubble column reactor." *J. of Desalination*, 242, 256-263.
25. Barka, N., Assabbane, A., Nounah, and A., A^{it} Ichou Y. (2008). "Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibres." *J. of Haz. Mat.*, 152, 1054-1059.
26. Elovitz, M.S., and Von Gunten, U. (1999). "Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes." *J. of Ozone Sci. Eng.*, 21(3), 239-260.
27. Chu, L.B., Xing, X.H., Yu, A.F., Sun, X.L., and Jurcik, B. (2008). "Enhanced treatment of practical textile wastewater by microbubble ozonation." *J. of Process Saf. Environ.*, 86, 389-393.
28. Chen, T.Y., Kao, C.M., Hong, A., Lin, C.E., and Liang, S.H. (2009). "Application of ozone on the decolorization of reactive dyes-Orange 13 and Blue 19." *J. of Desalination*, 249, 1238-1242.
29. Turhan, K., Durukan, I., Ozturkcan, S.A., and Turgut, Z. (2012). "Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone." *J. of Dyes Pigm.*, 92(3), 897-901.
30. Zhang, H., Fu, H., and Zhang, D. (2009). "Degradation of C.I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process." *J. of Haz. Mat.*, 172, 654-660.
31. APHA. (2005). *Standard method for the examination water and wastewater*, AWWA and WPCF, American Public Health Association, Washington D.C.
32. Somensi, C.A., Simionatto, E.L., Bertoli, S.L., Wisniewski, Jr.A., and Radetski, C.M. (2010). "Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater." *J. of Haz. Mat.*, 175, 235-240.
33. Atchariyawut, S., Phattaranawik, J., Leiknes, T., and Jiratananon, R. (2009). "Application of ozonation membrane contacting system for dye wastewater treatment." *J. of Sep. Purif. Technol.*, 66, 153-158.
34. Lackey, L.W., Mines Jr., R.O., and McCreanor, P.T. (2006). "Ozonation of acid yellow 17 dye in a semi-batch bubble column." *J. of Haz. Mat.*, 138(2), 357-362.
35. Chang, I.S., Lee, S.S., and Choe, E.K. (2009). "Digital textile printing (DTP) wastewater using ozone and membrane filtration." *J. of Desalination*, 235, 110-121.
36. Lin, S.H., and Wang, C.H. (2003). "Industrial wastewater treatment in a new gas-induced ozone reactor." *J. of Haz. Mat.*, 98(2), 295-309.
37. Delnavaz, M. (2011). "Treatment of wastewater containing phenol using photocatalytic activity with TiO₂ nanoparticles cover on concrete surface." PhD Thesis, Tarbiat Modares University, Tehran. (In Persian)