

بررسی سینتیکی و ترکیبات میانی ناشی از حذف اسید اورانژ ۷ به وسیله فرایند هیبریدی ازن زنی/فتوکاتالیستی

فرهاد قادری^۱، بیتا آیتی^{۲*}، حسین گنجی دوست^۳، رسول صراف ماموری^۴

۱- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۲- دانشیار، گروه مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۳- استاد، گروه مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۴- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

ayati_bi@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۰۹

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۵/۱۵

چکیده- اگر چه دو فرایند ازن زنی و فتوکاتالیستی کاربردهای زیادی در حل مشکلات زیست محیطی داشته‌اند اما هزینه بالای فرایند ازن زنی و راندمان پائین فرایند فتوکاتالیستی در محیط‌های رنگی به عنوان محدودیت این فرایندها در تصفیه این نوع فاضلاب‌ها محسوب می‌شوند. در این پژوهش از ترکیب دو فرایند ازن زنی و فتوکاتالیستی برای حذف رنگزای آزویی اسید اورانژ ۷ در یک راکتور ناپیوسته استفاده شد. شرایط بهینه pH برابر با ۹ با تابش لامپ UV-A ۱۲۰ وات، در حضور ۱۲۸ میلی گرم بر لیتر نانوماده و ۲۰ میلی گرم بر دقیقه ازن با فشار ۱ بار و دبی ۱ لیتر بر دقیقه، ۵۰ میلی گرم بر لیتر رنگزا پس از ۶۵ دقیقه به شکل کامل حذف شد. براساس نتایج آزمایش GC-Mass پس از رنگبری ترکیبات بنزنی فنل، آنیلین و اسید فتالیک و نیز ۵ آمینو ۱ نفتیل، ۱- نفتیل و تولید شدند که در یک ساعت اول افزایش و سپس کاهش غلظت داشتند. برای حذف ترکیبات میانی تولیدی نفتالینی و بنزنی به ترتیب به ۳ و ۷ ساعت زمان در شرایط بهینه نیاز بود. واکنش در تمامی شرایط از سینتیک مرتبه اول پیروی کرد که در حالت بهینه به خوبی بر مدل لانگمایر-هینشلوود منطبق بود. در این پژوهش، ضمن استفاده هم‌زمان از مزایای دو فرایند ازن زنی و فتوکاتالیستی، معایب هر یک در کنار فرایند دیگر برطرف شد.

واژگان کلیدی: آزو، رنگبری، سینتیک، ترکیب میانی.

۱- مقدمه

می‌شوند [۲]. ورود فاضلاب‌های رنگی به منابع آبی علاوه بر ایجاد ظاهری نامطلوب، قابلیت استفاده از آب در مصارف شهری، کشاورزی و صنعتی را کاهش داده و سبب نامناسب شدن محیط برای مصارف تفریحی از قبیل شنا، ماهیگیری و گردشگری می‌شود [۳]. رنگی شدن منابع آب

در سال ۲۰۰۰ تولید مواد رنگزا در جهان بالغ بر 7×10^6 تن بوده که حدود ۵۰ درصد آن را رنگزاهای آزو تشکیل داده- اند [۱]. ۱ تا ۱۵ درصد مواد رنگزا در فرایندهای رنگرزی و پرداخت، هدر رفته و به صورت پساب وارد محیط زیست

زمان ماند ۴۵ دقیقه به میزان ۹۰ درصد رنگبری شد [۱۰]. همچنین با تزریق ۲/۶۶ گرم بر ساعت ازن طی مدت ۳۰ دقیقه، رنگ ۱۴ لیتر فاضلاب حاوی رنگزاهای راکتیو بلو-۳۱۹ و اورانژ ۱۳^۱ از ۲۰۰۰ به ۲۰۰ ای‌دی‌ام‌آی^۵ کاهش یافت [۱۱]. در پژوهش دیگری غلظت ۲۴ گرم بر مترمکعب ازن با دبی تزریق ۱۲۰ لیتر بر ساعت برای تصفیه ۲۰۰۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگزای متیلن بلو استفاده شد که در pH برابر با ۱۲ پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه راندمان حذف COD به ۶۴/۹۶ درصد رسید [۱۲]. در میان رنگزاهای صنعتی مختلف، اسید اورانژ ۷ با میزان واردات ۷۵۳۵ تن در سال ۱۳۸۹ یکی از رنگزاهای پر مصرف در کشور است [۱۳] که کاربرد زیست‌محیطی دارد [۱۴ و ۱۵]. در سال‌های اخیر، حذف رنگزای اسید اورانژ ۷ به روش‌های مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است. به عنوان مثال، ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگزا در یک راکتور الکتریکی با زمان ماند ۴۰ دقیقه تصفیه شد [۱۶]. در واکنش فتوکاتالیستی نانوذرات TiO₂ اصلاح شده با آهن و کربن در نور مرئی، ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگزا بعد از ۵ ساعت به میزان ۹۰ درصد حذف شد [۱۷]. غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگزا پس از ۶ ساعت با واکنش فتوکاتالیستی Bi₁₂TiO₂₀ تحت نور مرئی به میزان ۸۰ درصد تصفیه شد [۱۸]. در پژوهش دیگری، فرایند فنتون غیر همگن با مگنت و نانودیوم-تیتانیوم طبیعی غلظت اولیه ۰/۲ میلی‌مول بر لیتر رنگزا را با استفاده از ۱۰ میلی‌مول بر لیتر آب اکسیژنه^۷ در زمان ماند ۱۸۰ دقیقه به میزان ۹۸ درصد حذف شد [۱۹].

از آنجا که در فاضلاب‌های رنگی، رنگ فاضلاب با

به دلیل کاهش نفوذ نور در آب، از انجام مناسب فعالیت‌های فتوستتزی جلوگیری می‌کند [۴]. ضمن اینکه وجود ترکیبات حلقوی در برخی رنگزاهای عامل سرطانزایی و سمیت آن‌ها است [۳] بنابراین رنگزاهای در دسته آلاینده‌های خطرناک زیست‌محیطی قرار می‌دهند [۵].

تاکنون حذف رنگزا به کمک روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مورد مطالعه قرار گرفته است. در این بین، روش‌های فیزیکی مانند رسوب‌دهی مستقیم (لخته‌سازی)، جداسازی (اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس) و جذب سطحی با کربن فعال منجر به حذف و تخریب مولکول آلاینده نمی‌شوند و فقط آن را از یک محیط به محیط دیگر انتقال می‌دهند [۶]. روش‌های بیولوژیکی نیز به دلیل سمیت و سخت تجزیه‌پذیر بودن رنگزاهای حلقوی راندمان مناسبی نداشته‌اند. طبق مطالعات آزمایشگاهی، آب آلوده به رنگزاهای سخت تجزیه‌پذیر را می‌توان با فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته تصفیه کرد [۷] که به همین دلیل و نیز به دلیل ایمنی بالا، اقتصادی بودن و توانایی فرایند تصفیه فتوکاتالیستی در حذف کامل رنگزا طی مدت زمان ماند مناسب، امروزه پژوهش‌های بسیاری در این زمینه صورت گرفته است [۸]. به عنوان مثال در پژوهشی حذف ۲۳ تا ۵۵ درصد COD و ۲۱ تا ۷۴ درصد رنگزاهای راکتیو آزوئی و فتالوسیانین فلزی و فاضلاب‌های نساجی حاوی همین رنگزاهای با نانوذرات TiO₂ تثبیت شده روی صفحه شیشه‌ای و الیاف پشم شیشه بافته نشده تحت پرتوهای خورشیدی گزارش شده است [۹].

یکی دیگر از زمینه‌های مطالعاتی در سال‌های اخیر استفاده از ازن برای تصفیه آب آلوده به رنگزاهای مختلف و فاضلاب‌های رنگی است به عنوان نمونه، فاضلاب نساجی حاوی ۶۵۰ ای‌دی‌ام‌آی^۱ رنگزای راکتیو^۲ با ازن‌زنی در

3- Blue 19

4- Orange 13

5- ADMI: American Dye Manufacturers Institute

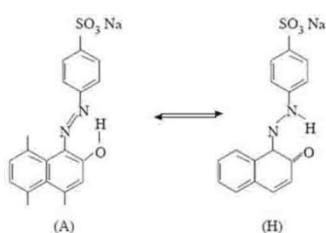
6- Acid orange 7

7- H2O2

1- IAU: Integrated Absorbance Units

2- Reactive

اورانژ ۷ (محصول شرکت مرک^۱ آلمان) تهیه و در محدوده غلظت ۵-۵۰ میلی گرم بر لیتر استفاده شد. اسید اورانژ ۷ با فرمول مولکولی $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ دارای گروه عامل رنگزای آزو (N=N) و عامل کمکی $NaSO_3$ می باشد که دو صورت ساختار شیمیایی آن در محیط آبی در شکل ۲ ارائه شده است.



شکل (۲) ساختار شیمیایی اسید اورانژ ۷ در محیط آبی

(A) حالت آزویی (H) حالت هیدراته [۱۵]

در این پژوهش، پس از اندازه گیری شدت جذب رنگزا در گستره ۲۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر، طول موج ۴۸۵ نانومتر با داشتن میزان جذب بیشینه برای بررسی میزان حذف رنگزا استفاده شد.

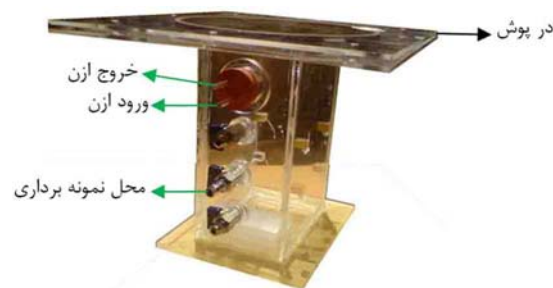
برای تولید ازن از کپسول اکسیژن استفاده شد و میزان ازن مورد استفاده در فرایند هیبریدی ۱/۲ گرم بر ساعت با دبی تزریق ۱ لیتر بر دقیقه بود که به صورت حباب های ریز در تمامی راکتور پخش و گاز خروجی از راکتور برای تخریب ازن باقی مانده و حفاظت از سلامت و ایمنی محیط آزمایشگاه از محلول ۲٪ KI عبور داده می شد.

برای انجام فرایند فتوکاتالیستی نیز نانوذرات (پی ۲۵) TiO_2 روی آکنه های معلق از جنس پلکسی گلاس، پوشش دهی شدند. برای پوشش دهی آکنه ها، مقدار ۱۰۱۰ گرم بر مترمربع چسب اپوکسی هک-۸ روی سطح پلکسی گلاس پخش و حجمی از سوسپانسیون TiO_2

جذب نور مانع از عملکرد مناسب فرایند فتوکاتالیستی می شود و از طرفی ازن با حمله نوکلئوفیلیک به پیوندهای عامل ایجاد رنگ، قابلیت حذف رنگ را بالا می برد، ترکیب این دو فرایند ضمن حذف معایب و استفاده هم زمان از محاسن هر دو فرایند، راندمان حذف را بهبود می بخشد. بنابراین پس از تعیین شرایط بهینه عملکرد سیستم هیبریدی، به دلیل نقش اساسی نوع محصولات میانی و سمیت آن ها در انتخاب شرایط عملکرد به ویژه زمان واکنش، ضمن بررسی این مهم، مدل سازی سینتیکی و نقش پارامترهای موثر بر سرعت واکنش مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش ها

در این پژوهش از یک راکتور از جنس پلکسی گلاس به ابعاد داخلی 10×15 سانتی متر مربع و حجم مفید ۲/۶ لیتر با رژیم جریان ناپیوسته استفاده شد (شکل ۱).



شکل (۱) راکتور مورد استفاده در پژوهش

در این پژوهش غلظت اولیه اسید اورانژ ۷ (۵، ۳۵، ۵۰ میلی گرم بر لیتر)، pH (۳، ۵، ۷، ۹)، غلظت نانوماده (۵۸، ۱۲۸، ۱۹۱ و ۲۴۳ میلی گرم بر لیتر)، توان منبع نوری (۴۰، ۸۰، ۱۲۰ و ۱۶۰ وات) و دبی ازن تزریقی (۲۰ و ۱۲ میلی گرم بر دقیقه) به عنوان متغیرهای مستقل انتخاب شدند. محلول رنگی مورد استفاده از ترکیب آب مقطر و اسید

1- Merck
2- TiO_2 (P25)
3- Epoxy adhesive HEC-8

استخراج با فاز جامد مورد استفاده قرار گرفت. ۵۰ میلی-لیتر محلول آبی از کارتریج فاز ساکن اس پی ای^۲، با فاز ساکن C18 عبور داده شد. سپس کارتریج با ۱ میلی لیتر استون شستشو و ۱ میکروگرم از محلول استخراجی به GC-Mass تزریق شد.

برای بررسی سینتیک از معادله کلی (۱) استفاده شد که در آن k و n به ترتیب ثابت و مرتبه سینتیک است.

$$\log\left(-\frac{dC}{dt}\right) = \log(k) + n \log(C) \quad (1)$$

همچنین مدل لانگمایر-هینشلوود طبق معادله (۲) مورد بررسی قرار گرفت [۲۰]:

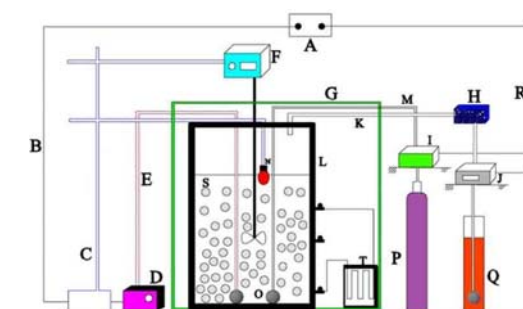
$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (2)$$

در این معادله r سرعت واکنش (میلی گرم بر لیتر ساعت)، C غلظت واکنش دهنده (میلی گرم بر لیتر)، t زمان واکنش (ساعت)، k_r ثابت سینتیک (یک بر ساعت) و K_{ad} ثابت تعادل جذب (یک بر ساعت) است. در صورتیکه میزان جذب و یا غلظت واکنش دهنده کم باشد، معادله (۲) به سینتیک شبه مرتبه اول تبدیل شده و با انتگرال گیری و در نظر گرفتن C_0 به عنوان غلظت اولیه معادله (۳) حاصل می-شود که شیب این خط برابر ثابت سینتیک ظاهری (k_{app}) است.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_r K_{ad} t = -k_{app} t \quad (3)$$

GC (ساخت شرکت اجیلنت^۳ مدل ۷۸۹۰a)، Mass (ساخت شرکت اجیلنت مدل ۵۴۷۵c)، اسپکتروفتومتر (ساخت شرکت کری^۴ مدل ۵۰ کنک^۵ برای تعیین غلظت رنگزا)، ژنراتور ازن با نام تجاری آردا^۶ (مدل سی او جی-۵ اس^۷ ساخت کشور فرانسه)، روتامتر (ساخت شرکت فیسچر

(محصول شرکت دگوسا^۱ با نام تجاری (پی ۲۵) TiO_2 ، ۷۰٪، فاز آناز و ۳۰٪ فاز روتایل با متوسط اندازه ۲۱ نانومتر و سطح مخصوص ۵۵ مترمربع بر گرم) با غلظت ۲۰ گرم بر لیتر روی سطح ریخته شد به طوری که پس از تبخیر آب، مقدار ۲۰ گرم بر مترمربع نانو ماده به سطح آکنه بچسبد. پس از مرحله خشک شدن، آکنه‌ها با آب شسته شدند تا نانو مواد پوشش داده نشده از سطح آن‌ها زدوده شود. در فرایند از تزریق هوا به وسیله پمپ هوا و سنگ هواده برای افزایش راندمان استفاده شد. همچنین راکتور با فویل آلومینیوم ضخیم پوشش داده شد تا تمامی نور UV در محیط راکتور محصور شود. شماتیک سیستم مورد بررسی در شکل ۳ ارائه شده است.



شکل (۳) سیستم مورد استفاده در پژوهش

A: تابلو برق F: همزن و پره K: لوله گاز P: کپسول اکسیژن
B: سیم برق G: پوشش آلومینیوم L: راکتور پژوهش Q: ستون KI
C: گیره H: سیلیکاژل M: تجهیزات تزریق ازن R: سیم برق
D: پمپ هوا I: ازن ژنراتور N: لامپ UV S: آکنه معلق
E: لوله هوا J: ازن آنالایزر O: سنگ هواده T: سیرکولاسیون

پس از تعیین شرایط بهینه، برای تعیین ترکیبات تولیدی، آزمایش GC-Mass در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه‌ای انجام شد (برنامه دمایی GC به این صورت بود که پس از دو دقیقه در دمای ۵۰ درجه سلسیوس، با گرادیان ۶ درجه سلسیوس بر دقیقه به ۲۹۰ درجه رسید و به مدت ۱۰ دقیقه در این دما ماند). برای استخراج ترکیبات از فاز آبی به آلی، روش

1- Degussa

2- SPE
3- Agilent
4- Cary
5- 50 Conc
6- Arda
7- COG-5S

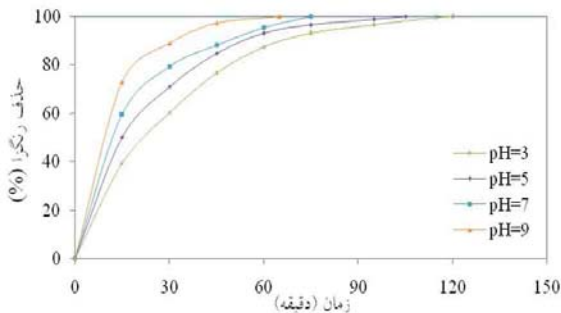
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین شرایط بهینه

در این قسمت اثر پارامترهای مستقل بر فرایند هیبریدی بررسی شد.

۳-۱-۱- اثر pH

در شکل ۴، راندمان فرایند در حذف غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر رنگزا در pHهای مختلف ارائه شده است. طبق نتایج حاصل با افزایش pH، راندمان حذف رنگزا افزایش یافت به گونه‌ای که در pHهای ۳، ۵، ۷ و ۹ پس از ۶۵ دقیقه به ترتیب راندمانی برابر با ۸۷، ۹۳، ۹۶ و ۱۰۰ درصد به دست آمد و pH معادل ۹ بعنوان مقدار بهینه انتخاب شد که با نتایج پژوهش‌های مشابه نیز همخوانی داشت [۲۱، ۲۲].



شکل (۴) اثر pH بر راندمان حذف رنگزا $[O_3] = 20 \text{ mg/L}$

$[TiO_2] = 128 \text{ mg/L}$, $[O_3] = 20 \text{ mg/L}$ ، توان لامپ = ۱۲۰W

۳-۱-۲- اثر غلظت اولیه

در شکل ۵ تاثیر غلظت اولیه رنگزا بر راندمان فرایند در pH بهینه ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه، زمان لازم برای حذف رنگزا افزایش یافته به گونه‌ای که رنگبری ۵، ۳۵ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر از رنگزا به ترتیب پس از ۲۵، ۵۵ و ۶۵ دقیقه حاصل شده است.

پرترا^۱ آلمان با ظرفیت بیشینه ۱ لیتر بر دقیقه برای اندازه-گیری دبی گاز ازن و اکسیژن) و رگلاتور (ساخت شرکت زاینسرا^۲ برای تنظیم فشار)، اولتراسونیک کلینر (ساخت شرکت فونگی لب^۳ اسپانیا مدل یوای-۶ اس اف دی^۴ جهت پخش نانو ذرات در فاز مایع قبل از پوشش دهی بر سطوح آکنه‌ها)، همزن (ساخت شرکت آی کی ای^۵ آلمان جهت ایجاد اختلاط)، pH متر (دستگاه مترام^۶ مدل ۶۹۱ برای اندازه گیری pH)، لامپ حبایی UV-A با طول موج ۳۲۰ تا ۴۰۰nm (محصول شرکت ناروا^۷ جهت فعال سازی نانو مواد)، پمپ هوا (با نام تجاری ایتینان ای^۸ ۶۵۰۰ برای هوادهی سیستم)، ازن آنالایزر ساخت شرکت بی ام تی^۹ آلمان (مدل 964 برای اندازه گیری ازن) و پمپ پرستالتیک (محصول شرکت هایدولف^{۱۰} مدل پی دی-۱۰۵۰۱ برای سیرکولاسیون) تجهیزات اصلی مورد استفاده بودند.

NaOH و HCl (محصول شرکت مرک آلمان) برای تنظیم pH استفاده شدند. KI (محصول مرک آلمان 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.

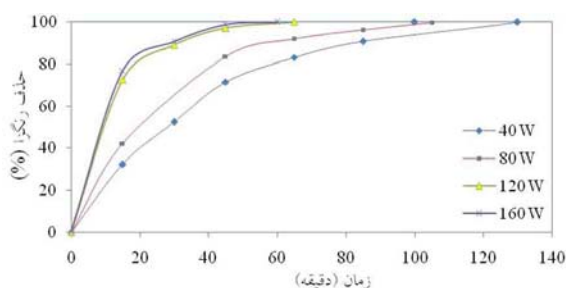
نکته قابل ذکر اینکه تمام آزمایش‌ها در دمای محیط آزمایشگاه (متوسط ۲۲ درجه سلسیوس) انجام گرفت. تمامی آزمایش‌ها سه بار تکرار شد و انحراف معیار نسبی^{۱۲} یک درصد به دست آمد که بیانگر تکرارپذیری آزمایش‌ها بود.

- 1- Fischer porter
- 2- Zinser
- 3- Fungilab
- 4- UE-6SFD
- 5- IKA
- 6- Metrohm
- 7- Narva
- 8- Atinan A6500
- 9- BMT
- 10- Heidolph
- 11- PD-5001
- 12- Relative Standard Deviation

رادیکال هیدروکسیل، میزان اکسیداسیون آلاینده و راندمان حذف می‌شود. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با عبور میزان غلظت نانوماده از ۱۲۸ میلی‌گرم بر لیتر راندمان ثابت مانده که به همین دلیل به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

۳-۱-۴- اثر توان منبع نوری

نتایج مربوط به تاثیر تغییر توان منبع نور UV-A بر راندمان حذف رنگزا در فرایند در شکل ۷ ارائه شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود با افزایش توان منبع نوری راندمان حذف رنگزا افزایش یافته به گونه‌ای که هنگام استفاده از لامپ‌های با توان ۴۰، ۸۰، ۱۲۰ و ۱۶۰ وات در طی ۶۰ دقیقه راندمان‌های به ترتیب ۸۰، ۹۰، ۹۹ و ۱۰۰ درصد به دست آمده است. با توجه به تشدید اکسیداسیون ازن در هنگام تابش نور UV و نیز تولید الکترون و حفره در فرایند فتوکاتالیستی در حضور نور UV می‌توان افزایش راندمان فرایندهای اکسیداسیون مورد استفاده با افزایش شدت تابش را دلیل افزایش راندمان حذف رنگزا در فرایند هیبریدی دانست. با توجه به نتایج حاصل، لامپ ۱۲۰ وات با اختلاف ناچیز به عنوان منبع نوری بهینه انتخاب شد.

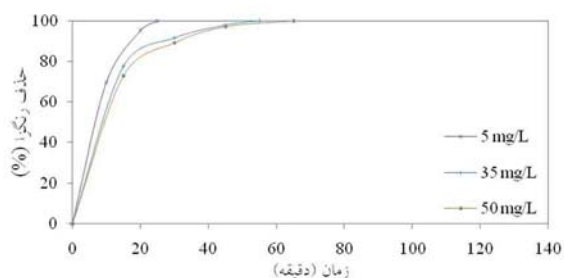


شکل (۷) اثر توان منبع نوری بر راندمان حذف رنگزا

($[TiO_2]=128 \text{ mg/L}$, $[رنگزا]=50 \text{ mg/L}$, $pH=9$, $[O_3]=20 \text{ mg/L}$)

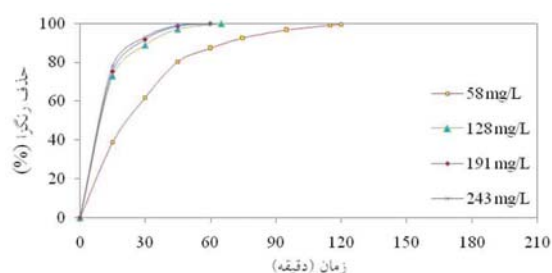
۳-۱-۵- اثر میزان ازن تزریقی

به منظور بررسی اثر غلظت و دبی ازن تزریقی بر راندمان، با توجه به امکانات موجود، سیستم در دو حالت مورد بهره‌برداری قرار



شکل (۵) اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف رنگزا

($[TiO_2]=128 \text{ mg/L}$, $pH=9$, $[O_3]=20 \text{ mg/L}$, $[رنگزا]=50 \text{ mg/L}$)



شکل (۶) اثر غلظت فتوکاتالیست بر راندمان حذف رنگزا

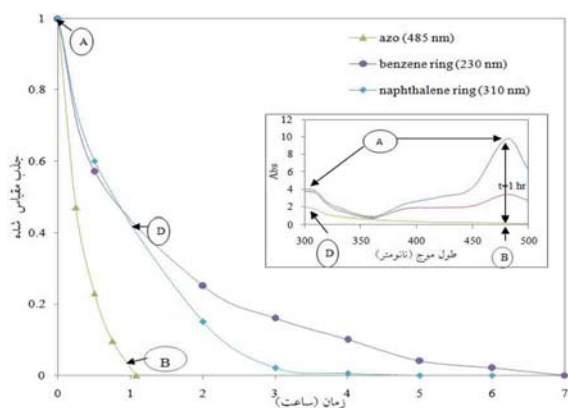
($[TiO_2]=128 \text{ mg/L}$, $pH=9$, $[O_3]=20 \text{ mg/L}$, $[رنگزا]=50 \text{ mg/L}$)

در پژوهش روی تصفیه رنگزای آبی مستقیم ۷۱ با ازن [۲۱] و فرایند فتوکاتالیستی در حذف ایندیگوکارمین [۲۲] نیز نتایج مشابهی گزارش شده است. همچنین با توجه به افزایش غلظت آلاینده و ثابت بودن میزان اکساینده، نسبت اکساینده به آلاینده کاهش یافته و بنابراین با افزایش غلظت آلاینده، کاهش راندمان حذف رنگزا مشاهده می‌شود.

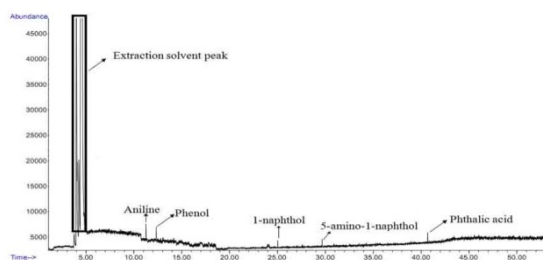
۳-۱-۳- اثر غلظت نانوماده

با توجه به شکل ۶، با افزایش غلظت نانو ماده مصرفی، راندمان حذف رنگزا افزایش یافت به طوری که در غلظت-های ۵۸، ۱۲۸، ۱۹۱ و ۲۴۳ میلی‌گرم بر لیتر نانوماده پس از ۶۰ دقیقه، راندمان حذف رنگزا به ترتیب به ۸۶، ۹۹، ۹۹ و ۱۰۰ درصد رسید. در یک فاضلاب مشخص، افزایش نانوماده مصرفی در واحد حجم باعث افزایش تولید

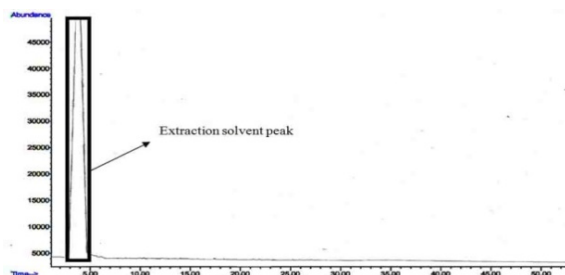
- 1- Direct Blue 71
- 2- Indigo carmin



شکل (۹) میزان جذب ترکیبات آزویی، بنزنی و نفتالینی در شرایط بهینه نمونه‌ای از نتایج آزمایش GC-Mass برای تعیین ترکیب تولیدی حاصل از فرایند در شرایط بهینه در دو زمان ۱ و ۷ ساعت در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



الف

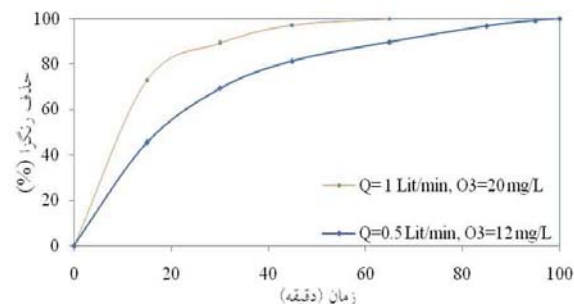


ب

شکل (۱۰) طیف آزمایش GC-Mass پس از،
الف) ۱ ساعت، ب) ۷ ساعت

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پس از تخریب پیوند آزو، ترکیبات نفتالینی ۵-آمینو ۱- نفتیل، ۱- نفتیل و ترکیبات بنزنی فنل، آنیلین و اسید فتالیک حاصل می‌شوند که LD₅₀

گرفت. در حالت اول در هر دقیقه ۱۲ میلی گرم در دقیقه ازن با فشار ۱ بار و دبی ۰/۵ لیتر بر دقیقه و در حالت دوم در هر دقیقه ۲۰ میلی گرم در دقیقه ازن با فشار ۱ بار و دبی ۱ لیتر بر دقیقه به سیستم تزریق شد که نتایج آن در شکل ۸ ارائه شده است.



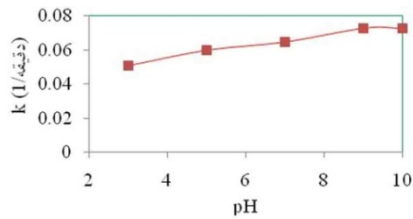
شکل (۸) اثر میزان ازن تزریقی بر راندمان حذف رنگزا

(pH=۹، [TiO₂]=۱۲۸ mg/L، [TiO₂]=۱۲۰W، توان لامپ)

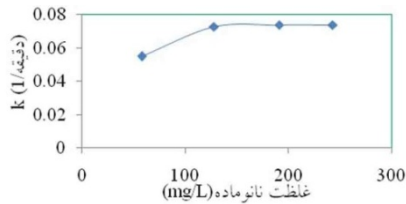
بر اساس نتایج با افزایش میزان ازن تزریقی راندمان فرایند هیبریدی بهبود می‌یابد به گونه‌ای که رنگ فاضلاب با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر در حالت اول و دوم به ترتیب پس از ۱۰۰ و ۶۵ دقیقه بطور کامل حذف شد. بنابراین در تمامی آزمایش‌های هیبریدی از تزریق ۲۰ میلی گرم ازن در دقیقه با فشار ۱ بار و دبی ۱ لیتر بر دقیقه استفاده شد.

۳-۲- تعیین محصولات میانی

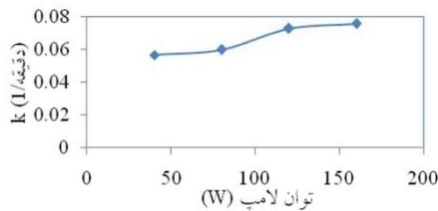
برای بررسی روند تغییر غلظت ترکیبات موجود در محلول، میزان جذب با اسپکتروفتومتر در طول موج‌های شاخص ترکیبات تک حلقوی بنزنی (۲۳۰ نانومتر)، دو حلقه‌ای نفتالینی (۳۱۰ نانومتر) و آزویی (۴۸۵ نانومتر) در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد (شکل ۹) [۲۳]. بر اساس نتایج، پیوندهای آزوی موجود در محلول در ۱ ساعت اول شکسته می‌شود درحالی‌که برای حذف ترکیبات نفتالینی و بنزنی به ترتیب به ۳ و ۷ ساعت زمان نیاز است.



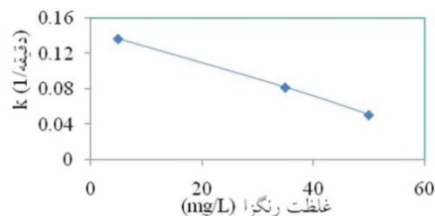
الف: $[TiO_2]=128 \text{ mg/L}$, $[رنگزا]=50 \text{ mg/L}$, $[O_3]=20 \text{ mg/L}$ ،
توان لامپ=۱۲۰W



ب: $[رنگزا]=50 \text{ mg/L}$, $pH=9$, $[O_3]=20 \text{ mg/L}$ ،
توان لامپ=۱۲۰W



ج: $[رنگزا]=50 \text{ mg/L}$, $pH=9$, $[O_3]=20 \text{ mg/L}$ ،
 $[TiO_2]=128 \text{ mg/L}$

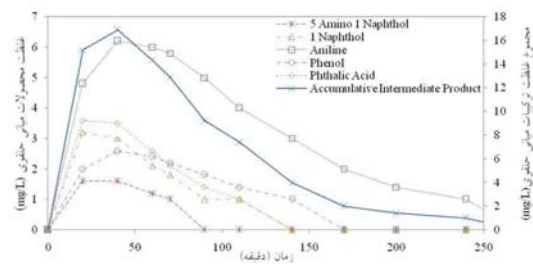


د: $[TiO_2]=128 \text{ mg/L}$, $pH=9$, $[O_3]=20 \text{ mg/L}$ ،
توان لامپ=۱۲۰W

شکل (۱۲) تغییرات ثابت سینتیک در شرایط بهینه

شکل ۱۳ نیز چگونگی تابعیت غلظت‌های اولیه مختلف از مدل لانگمایر-هینشلوود را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار ضریب همبستگی مناسبی بین نتایج و رابطه ریاضی مدل وجود دارد. همچنین با افزایش غلظت اولیه از ۵ به ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، ثابت این معادله از ۰/۱۴۷ به ۰/۰۸۲ کاهش یافته است.

آن‌ها به ترتیب ۳۰۰، ۲۷۵، ۲۷۰، ۴۶۴ و ۵۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بوده و از LD_{50} اسید اورانژ ۷ (10000 mg/kg) کمتر است. به عبارتی با حذف رنگزا از فاضلاب میزان سمیت محلول افزایش می‌یابد پس برای تخلیه فاضلاب به محیط باید فرایند مربوطه تا حذف کامل این ترکیبات ادامه یابد. (شکل ۱۱)



شکل (۱۱) تغییرات غلظت ترکیبات میانی حلقوی در شرایط بهینه

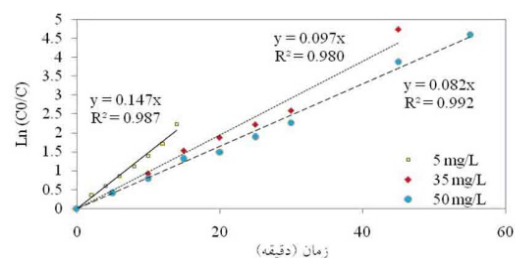
۳-۳- سینتیک فرایند و بررسی مدل لانگمایر-هینشلوود

در شکل ۱۲ مقادیر ثابت سینتیک حاصل از تغییر هر یک از پارامترها در شرایط بهینه ارائه شده است. طبق نتایج با افزایش pH، غلظت نانوماده و توان منبع نوری و نیز کاهش غلظت رنگزا، سرعت تجزیه رنگزا افزایش می‌یابد به گونه‌ای که با افزایش pH از ۳ به ۹، ثابت سینتیک از ۰/۰۵۱ به ۰/۰۷۳ و با افزایش غلظت نانوماده از ۵۸ به ۱۲۸ میلی‌گرم بر لیتر از ۰/۰۵۵ به ۰/۰۷۳ رسیده است. افزایش توان منبع تابش از ۴۰ به ۱۲۰ وات، افزایش ثابت سینتیک از ۰/۰۵۷ به ۰/۰۷۳ را به دنبال داشته در حالی که افزایش غلظت رنگزا از ۵ به ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر منجر به کاهش این پارامتر از ۰/۱۳۷ به ۰/۰۵۱ شده است. در جدول (۱) طبق معادله (۱)، روابط سینتیکی حاکم بر حذف رنگزا در شرایط مختلف ارائه شده است. با توجه به نتایج، مدل سینتیکی مرتبه اول در شرایط مختلف مناسب است.

جدول (۱) معادله پایه سینتیک در شرایط مختلف حذف رنگزا

R ²	تابع	شرایط آزمایش				
		ازن (mg/min)	توان لامپ (W)	[TiO ₂](mg/L)	[AO7](mg/L)	pH
۰/۹۹۳	$\log(C)+0/882 \log\left(\frac{-dC}{dt}\right) = -1/286$	۲۰	۱۲۰	۱۲۸	۵۰	۳
۰/۹۷	$\log(C)+0/887 \log\left(\frac{-dC}{dt}\right) = -1/154$	۲۰	۱۲۰	۱۲۸	۵۰	۵
۰/۹۵	$\log(C)+0/909 \log\left(\frac{-dC}{dt}\right) = -1/141$	۲۰	۱۲۰	۱۲۸	۵۰	۷
۰/۹۵۲	$\log(C)+1/009 \log\left(\frac{-dC}{dt}\right) = -1/133$	۲۰	۱۲۰	۱۲۸	۵۰	۹
۰/۹۸۹	$\log(C)+0/91 \log\left(\frac{-dC}{dt}\right) = -0/863$	۲۰	۱۲۰	۱۲۸	۵	۹
۰/۹۵	$\log(C)+1/014 \log\left(\frac{-dC}{dt}\right) = -1/086$	۲۰	۱۲۰	۱۲۸	۳۵	۹
۰/۹۷۱	$\log(C)+0/751 \log\left(\frac{-dC}{dt}\right) = -1/238$	۲۰	۴۰	۱۲۸	۵۰	۹
۰/۹۷۸	$\log(C)+0/861 \log\left(\frac{-dC}{dt}\right) = -1/219$	۲۰	۸۰	۱۲۸	۵۰	۹
۰/۹۵	$\log(C)+1/015 \log\left(\frac{-dC}{dt}\right) = -1/119$	۲۰	۱۶۰	۱۲۸	۵۰	۹
۰/۹۸۷	$\log(C)+0/854 \log\left(\frac{-dC}{dt}\right) = -1/262$	۲۰	۱۲۰	۵۸	۵۰	۹
۰/۹۸۸	$\log(C)+1/016 \log\left(\frac{-dC}{dt}\right) = -1/13$	۲۰	۱۲۰	۱۹۱	۵۰	۹
۰/۹۸۳	$\log(C)+1/101 \log\left(\frac{-dC}{dt}\right) = -1/13$	۲۰	۱۲۰	۲۴۳	۵۰	۹
۰/۹۹۶	$\log(C)+1/023 \log\left(\frac{-dC}{dt}\right) = -1/428$	۱۲	۱۲۰	۱۲۸	۵۰	۹

۱۲۰ وات، در حضور ۱۲۸ میلی گرم بر لیتر نانوماده و ۲۰ میلی گرم بر دقیقه ازن با فشار ۱ بار و دبی ۱ لیتر بر دقیقه، پس از ۶۵ دقیقه به طور کامل حذف شد. در این فرایند پیوندهای آروسی موجود در محلول در ۱ ساعت اول شکسته شدند در حالی که برای حذف ترکیبات نفتالینی و بنزنی حاصل به ترتیب ۳ و ۷ ساعت نیاز بود. هنگام تخریب کامل پیوند آزو، ترکیبات نفتالینی ۵-آمینو ۱-نفتیل، ۱-نفتیل و ترکیبات بنزنی فنل، آنیلین و اسید فتالیک حاصل شدند به عبارتی در یک ساعت اول با شکستن پیوند آزو غلظت ترکیبات میانی حلقوی در محلول زیاد می شود ولی با گذشت زمان و شکستن تدریجی حلقه-های بنزنی کاهش می یابد. بنابراین در تصفیه فاضلاب پس از حذف رنگزا هنوز در محلول ترکیبات نامناسب زیادی وجود دارد پس حذف رنگ از محلول به معنی مجاز بودن تخلیه آن نیست و باید عمل تصفیه تا زمان حذف ترکیبات



شکل (۱۳) مدل لانگمایر-هینشلوود در غلظت های مختلف رنگزا
($[O_3] = 20 \text{ mg/L}$, $[TiO_2] = 128 \text{ mg/L}$, $pH = 9$, توان لامپ = ۱۲۰ W)

۵- نتیجه گیری

در این پژوهش با توجه به هزینه بالای فرایند ازن زنی و راندمان پائین فرایند فتوکاتالیستی در محیط های رنگی، به منظور رفع معایب و استفاده هم زمان از محاسن هر دو فرایند، سیستم هیبریدی در تصفیه فاضلاب رنگی مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج حاصل، ۵۰ میلی گرم بر لیتر رنگزا در شرایط بهینه pH برابر با ۹ با تابش لامپ UV-A

[۸] ایجادپناه ساروی حسین، «سنترز نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و بررسی کاربرد آن در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی»، پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی معدن(فراوری مواد معدنی)، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۸۹.

[9] Alinsafi, A., Evenou, F., Abdulkarim, E.M., Pons, M.N., Zahraa, O., Benhammou, A., Yaacoubi, A., Nejmeddine, A., "Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis", *Dyes Pigm.*, 74, 2007, 439-445.

[10] Wu, J., Doan, H., and Upreti, S., "Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone", *Chem. Eng. J.*, 142, 2008, 156-160.

[11] Chen, T.Y., Kao, C.M., Hong, A., Lin, C.E., and Liang, S.H., "Application of ozone on the decolorization of reactive dyes— Orange 13 and Blue 19", *Desalination*, 249, 2009, 1238-1242.

[12] Turhan, K., Durukan, I., Ozturkcan, S.A., and Turgut, Z., "Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone", *Dyes Pigm.*, 92(3), 2012, 897-901.

[13] Department of commerce, Iranian import statistics, 1389 A.H.S./2010 C.E. [in Persian].

[14] Esther, F., Tibor, C., and Gyula, O., "Removal of synthetic dyes from wastewaters", *Env. Inter.*, 30, 2004, 953-971.

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

[16] Zhao, H.Z., Sun, Y., Xu, L.N., and Ni, J.R., "Removal of Acid Orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: Removal mechanisms and dye degradation pathway", *Chemosphere*, 78, 2010, 46-51.

[17] Wu, Y., Zhang, J., Xiao, L., and Chen, F., "Properties of carbon and iron modified TiO₂ photocatalyst synthesized at low temperature and photodegradation of acid orange 7 under visible light", *Appl. Surf. Sci.*, 256, 2010, 4260-4268.

[18] Zhu, X., Zhang, J., and Chen, F., "Hydrothermal synthesis of nanostructures Bi₁₂TiO₂₀ and their photocatalytic activity on acid orange 7 under visible light", *Chemosphere*, 78, 2010, 1350-1355.

حلقوی و خطرناک ادامه یابد. با توجه به مطالعات سینتیکی، مدل سینتیکی مرتبه اول برای حذف رنگزا در شرایط مختلف مناسب است که با مدل لانگمایر-هینشلوود هماهنگی مناسبی دارد.

۶- تشکر و قدردانی

بدین وسیله از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری و نیز معاونت محترم پژوهشی دانشگاه تربیت مدرس برای تامین هزینه‌های این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

۷- مراجع

[1] Zhu, C., Wang, L., Kong, L., Yang, X., Wang, L., Zheng, S., Chen, F., Maizhi, F., and Zong, H., "Photocatalytic degradation of azo dyes by supported TiO₂+UV in aqueous solution", *Chemosphere*, 41, 2000, 303-309.

[2] Mohan, S.V., Roa, N.C., Prasad, K.K., and Karthikeyan, J., "Treatment of simulated reactive yellow 22 (azo) dye effluents using *Spirogyra* species", *Waste Manage.*, 22, 2002, 575-582.

[3] Hameed, B.H., Ahmad, A.L., and Latiff, K.N.A., "Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust", *Dyes Pigm.*, 75 (1), 2007, 143-149.

[4] Kouba, J.F., and Zhuang, P., "Color removal for textile dyeing wastewater", *Fluid/Particle Sep. J.*, 7 (3), 1994, 87-90.

[5] Lu, X., Yang, B., Chen, J., and Sun, R., "Treatment of wastewater containing azo dye reactive brilliant red X-3B using sequential ozonation and upflow biological aerated filter process", *Haz. Mat. J.*, 161, 2009, 241-245.

[6] Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J., and Lhadi, E.K., "Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide", *Appl. Catal. B*, 57, 2005, 55-62.

[7] Arslan, İ., Balcioglu, I.A., and Bahnemann, D.W., "Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes", *Dyes Pigm.*, 47, 2000, 207-218.

- [19] Liang, X., Zhong, Y., Zhu, S., Zhu, J., Yuan, P., He, H., and Zhang, J., "The decolorization of acid orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium-titanium magnetite", *Haz. Mat. J.*, 181, 2010, 112–120.
- [20] Huang, H.H., Tseng, D.H., Juang, L.C., "Heterogeneous photocatalytic degradation of monochlorobenzene in water", *Haz. Mat. J.*, 156, 2008, 186–193.
- [21] Turhan, K., and Turgut, Z., "Decolorization of direct dye in textile wastewater by ozonation in a semi-batch bubble column reactor", *Desalination*, 242, 2009, 256–263.
- [22] Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., A^it Ichou, Y., "Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibres", *Haz. Mat. J.*, 152, 2008, 1054–1059.

[۲۳] ناییب گاوگانی رویا، «حذف رنگ‌های اسیدی توسط

فرایند تلفیقی نانو ذرات TiO₂ تثبیت شده بر بستر بتن

و فرایند بیولوژیکی»، پایان‌نامه کارشناسی ارشد

مهندسی عمران (محیط‌زیست)، دانشگاه تربیت

مدرس، ۱۳۹۰.

Investigation of kinetic and intermediate products of acid orange7 removal by hybrid ozonation/photocatalytic processes

F. Qaderi¹, B. Ayati^{2*}, H. Ganjidoust³, R. Sarraf-Mamoory⁴

1- Ph.D. Student of Civil & Env. Eng., Faculty of Civil and Env. Eng., Tarbiat Modares University.

2- Assoc. Prof., Env. Eng. Division, Civil & Env. Eng. Faculty, Tarbiat Modares University.

3- Full Prof., Env. Eng. Division, Civil & Env. Eng. Faculty, Tarbiat Modares University.

4- Assoc. Prof., Ceramic Group, Materials Dept., Eng. Faculty, Tarbiat Modares University.

ayati_bi@modares.ac.ir

Abstract:

Most of dyes used in production processes caused serious environmental pollution when discharged into the environment. Azo dyes are the most used synthetic compounds in the textile, food, leather and cosmetic industries. Due to their toxicity and hard degradation, these kinds of compounds are classified as environmental hazardous materials that have to be treated before discharging to the environment. Acid orange 7 (AO7) is one of azo dyes that is resistant to aerobic degradation and under anaerobic condition is reduced to potential carcinogenic aromatic amines.

Different physical methods such as adsorption, ultrafiltration, reverse osmosis, coagulation and electro coagulation are widely used for efficient dye removal but they just transport contaminants from water to sludge and generate secondary wastes which need more treatment.

Advanced oxidation processes (AOPs) are suitable to mineralize dye wastewater. They are almost characterized by the efficient production of hydroxyl radicals. Radicals are highly reactive oxidant. Ozonation and photocatalytic treatment are often applied for decolorization of dye wastewaters. It is reported that ozone is an effective agent for reducing the color of wastewater especially azo dyes. TiO₂ photocatalytic process is safe and does not require expensive oxidants, against ozonation. This process classified as an AOP method and can be carried out at mild temperature and pressure.

The purpose of this study was to investigate hybrid photocatalytic and ozonation processes. Therefore, according to debarment of light penetration in dye wastewater, decoloration ability of ozone was used for improving photocatalytic process efficiency in a hybrid process. The effect of pH, dye and nano catalyst concentration, irradiation source power and ozone injection rate were investigated on removal efficiency in this process.

Dye removal efficiencies decreased with increase in dye concentration and decrease in pH, ozone injection rate, catalyst concentration and irradiation source power. Optimum conditions of the process was occurred in pH of 9, UV-A lamp of 120 W, and nano material concentration of 128 mg/L with 50 mg/L of dye concentration and 20 mg/min of ozone injected (with 1 bar pressure and 1 lit/min of gas flow). In these conditions, dye removal was completed after 65 minutes. The result confirm the cleavage of the azo bonds, benzene and naphthalene rings as a result of treatment. The intensities of the absorbance peak at 485nm decrease rather fast than 230 and 310 nm. This shows that faster degradation of azo band in comparison with benzene and naphthalene rings. GC-Mass analysis was performed to identify the intermediate products of process. According to GC-Mass test, 5-amino-1-naphthol, 1-naphthol and benzene compound (phenol, aniline and phthalic acid) were in decolorized solution. These compounds concentration increased in the first hour and then decreased. 3 and 7 hour were needed to reach optimum condition for removing naphthalene and benzene compounds, respectively. Reaction was followed by first order kinetic and was fitted to Langmuir-Hinshelwood model in optimum condition in all cases. First order reaction rate of decoloration (K) decreased with increase in dye concentration and decrease in pH, catalyst concentration and irradiation source power.

Keywords: Azo, dye removal, kinetic, by-products.