



رنگبری از پساب حاوی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ با استفاده از روش همزمان ازن دهی و پرتو دهی فرابنفش

علی رضا تهرانی بقا^{*}، فرخ لقا امینی^۲

۱- استادیار، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- کارشناس، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۸۸/۹/۳ تاریخ پذیرش: ۸۹/۱/۱۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۹/۹/۲۰

چکیده

در مقاله حاضر قابلیت فرآیند ازن دهی به تنهایی و فرآیند ازن دهی همراه با پرتو دهی فرابنفش برای اکسید کردن یک پساب شبیه سازی شده حاوی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ (RR-120) و مواد تعاونی رنگرزی مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. حذف رنگ، COD و TOC برای فرآیندهای مختلف مطالعه شد. تأثیر pH محلول، غلظت اولیه رنگزا و حضور هیدروکسید سدیم و کربنات سدیم بر سرعت رنگبری بررسی گردید. سرعت رنگبری با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا و افزودن هیدروکسید سدیم به محلول کاهش نشان داد. هیچ تغییری در فرآیند رنگبری با افزایش کربنات سدیم مشاهده نشد. نتایج آزمایش ها نشان داد که ترکیب فرآیندهای ازن دهی و پرتو دهی فرابنفش (لامپ کم فشار جیوه ای ۹ وات) در مقایسه با فرآیند ازن دهی، تنها به طور جزئی باعث حذف COD پساب می شود و سرعت رنگبری هیچ تغییری نمی کند. در یک pH اولیه ۶٫۲، دمای ۲۵°C، غلظت ازن ۵۵ گرم بر متر مکعب و غلظت اولیه رنگزا ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر، بازده حذف TOC محلول حاوی RR-120 بعد از گذشت ۹۰ دقیقه برای فرآیند O_3 و O_3+UV به ترتیب ۲۷٪ و ۳۶٪ حاصل شد. واژه های کلیدی: رنگزای راکتیو، ازن دهی، پرتو دهی فرابنفش، رنگبری، معدنی شدن.

Decolorization of Wastewater Containing C. I. Reactive Red 120 by UV-Enhanced Ozonation

A. R. Tehrani-Bagha*, F. L. Amini

Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

Abstract

In the present study the treatment efficiency of O_3 and $UV+O_3$ processes were compared for the oxidation of simulated dyebath effluent containing a mixture of C.I. Reactive Red 120 (RR-120) and various dye auxiliaries. The color, COD and TOC removal rates were assessed for different processes. The effects of solution pH, initial dye concentration and presence of sodium hydroxide and sodium carbonate on rates of decolorization were studied. The rate of decolorization decreased by increasing of the initial dye concentration and addition of sodium hydroxide. No change in decolorization was observed by addition of sodium carbonate. The experimental results showed that ozonation combined with UV irradiation (9-watt low-pressure mercury lamp) was slightly more efficient than ozonation alone in COD removal with no change in color removal kinetics. At an initial pH of 6.2, bulk temperature of 25 °C, ozone dosage of 55 g/m³ and initial dye concentration of 800 mg/L, the TOC removal efficiency of RR-120 reached 27% and 36% after 90 min for O_3 and $UV+O_3$ processes respectively. J. Color Sci. Tech. 4(2010), 151-160 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Reactive dye, Ozonation, UV radiation, Decolorization, Mineralization.

۱- مقدمه

در بین صنایع مختلف وابسته به رنگ، صنایع نساجی نیاز فراوانی به آب دارند. تخمین زده می‌شود که برای تولید هر کیلو پارچه تکمیل شده به طور متوسط ۲۰۰-۱۰۰ لیتر آب مورد استفاده قرار گیرد. در طی فرآیندهای رنگرزی و تکمیل پارچه نیز مقادیر زیادی از مواد مختلف (مواد رنگزا، شوینده، اسید، قلیا، نمک و ...) وارد پساب می‌شوند که آلودگی شدید منابع آبی را به همراه دارند. با احتساب تولید سالانه ۵۰ میلیون تن الیاف نساجی، میزان پساب تولید شده توسط صنایع نساجی بالغ بر ۱۰-۵ میلیارد متر مکعب خواهد بود [۴-۱]. پساب‌های مراحل رنگرزی و چاپ منسوجات معمولاً حاوی مقادیری از مواد رنگزای آلی هستند و بدلیل ساختار شیمیایی مقاوم معمولاً در مقابل روش‌های مرسوم تصفیه فیزیکی، شیمیایی و بیولوژی از خود مقاومت نشان می‌دهند و از این رو پژوهشگران همواره به دنبال یافتن روش‌هایی تکمیلی برای حذف باقی‌مانده این مواد از پساب‌ها هستند [۶،۵]. در هر حال مقررات زیست محیطی برای تخلیه فاضلاب به آب‌های سطحی و جاری هر روز سخت‌تر می‌شود و از این رو یافتن روش‌هایی مؤثر و مقرون به صرفه برای کاهش آلودگی پساب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۷].

یکی از روش‌های مؤثر در کاهش آلودگی پساب‌های حاوی مواد آلی استفاده از فرآیند اکسایش پیشرفته است. در این فرآیندها با استفاده از روش‌های مختلف شیمیایی و فوتوشیمیایی و با تولید رادیکال هیدروکسیل در محیط واکنش، اکسایش ترکیبات آلی مقاوم در برابر سایر فرآیندهای تصفیه مرسوم با سرعت و بازده بالا انجام می‌شود. در بین روش‌های اکسایش پیشرفته، فرآیندهای برپایه ازن از جایگاه ویژه‌ای برخوردارند و در تعدادی از مقالات به رنگبری از پساب حاوی مواد رنگزای آلی اشاره شده است [۸-۱۰].

مکانیسم فرآیند تشکیل رادیکال هیدروکسیل در حضور ازن‌دهی و پرتودهی فرابنفش در روابط ۱ تا ۴ پیشنهاد شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، ازن در حضور پرتو فرابنفش به صورت یک مولکول اکسیژن و اتم اکسیژن تجزیه می‌شود (رابطه ۱). اتم اکسیژن بسیار فعال است و می‌تواند مولکول آب را مستقیماً به صورت رادیکال هیدروکسیل تجزیه نماید (رابطه ۲) و یا بر طبق رابطه ۳ سبب ایجاد آب اکسیژنه در محیط شود. آب اکسیژنه تولید شده در حضور پرتو فرابنفش می‌تواند بصورت رادیکال هیدروکسیل در آید (رابطه ۴) و تمامی انواع اکسندهای موجود در محیط (ازن مولکولی، پرتو فرابنفش، آب اکسیژنه و رادیکال هیدروکسیل) می‌توانند سبب اکسید شدن و تخریب آلاینده‌های آلی شوند که در این میان رادیکال هیدروکسیل با داشتن پتانسیل اکسایش بالاتر (۲,۸ V) از بقیه قوی‌تر است [۴-۱۱].



یک مزیت و ویژگی منحصر به فرد استفاده از روش همزمان ازن‌دهی و پرتودهی فرابنفش نسبت به سایر روش‌های اکسایش پیشرفته در این است که هیچ جزء آلاینده‌ای توسط مواد اکسنده اولیه در محیط باقی نمی‌ماند و در نهایت انواع نمونه‌های اکسنده موجود در محیط به مواد بی‌ضرر تبدیل می‌شوند [۱۶،۱۵].

هدف از انجام این تحقیق مطالعه امکان‌سنجی حذف رنگ، COD و TOC محلول حاوی یک رنگزای آزو راکتیو RR-120 با استفاده از روش همزمان ازن‌دهی و پرتودهی فرابنفش می‌باشد. در اینجا روش اکسایش $O_3 + UV$ در مقایسه با ازن‌دهی به تنهایی و در حضور هیدروکسید سدیم، کربنات سدیم مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد شیمیایی مورد مصرف در این تحقیق شامل (هیدروکسید سدیم، کربنات سدیم، اسید سولفوریک) همگی با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک تهیه شدند. ماده رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ (RR-120) با درجه خلوص تجاری از شرکت dyecose تهیه شد. این رنگزا دارای ساختار شیمیایی دی آزو و با وزن مولکولی ۱۴۶۹,۹۸ گرم بر مول می‌باشد. ساختار شیمیایی این ماده در شکل ۱ نشان داده شده است.

۲-۲- روش کار

غلظت ماده رنگزا در نمونه‌ها در بیشینه طول موج جذبی که برابر ۵۱۶ nm بود، با دستگاه اسپکتروفوتومتر دو پرتویی (Perkin-Elmer) lambda 25 و با استفاده از منحنی کالیبراسیون تعیین شد. برای حرارت دادن و هم زدن محلول از یک گرمکن مجهز به همزن مغناطیسی استفاده شد و تنظیم pH توسط اسید سولفوریک ۰,۱ N و هیدروکسید سدیم ۰,۱ N انجام گرفت. برای اندازه‌گیری مقادیر COD و TOC محلول‌ها، از معرف‌های شیمیایی آماده و اسپکتروفوتومتر DR/2500 شرکت Hach استفاده شد.

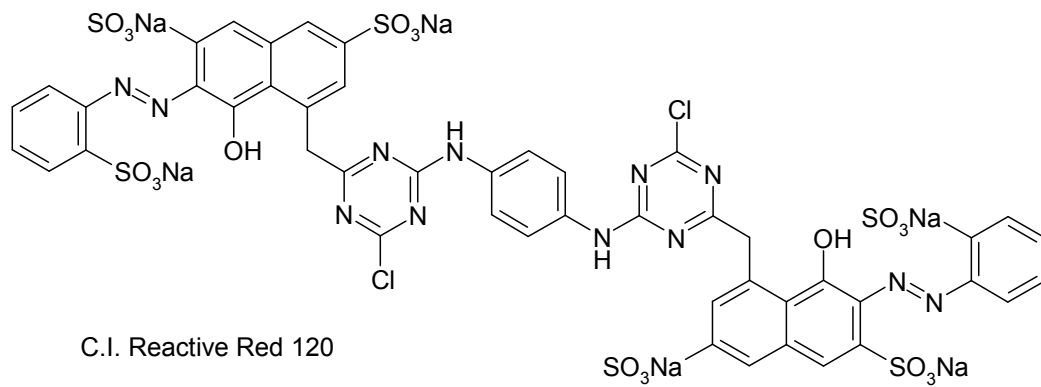
فرآیند رنگبری ماده رنگزای راکتیو RR-120 با استفاده از فرآیند $O_3 + UV$ در شرایط آزمایشگاهی و در دمای حدود ۲۵ °C انجام شد. حجم اولیه محلول در کلیه آزمایش‌ها یک لیتر در نظر گرفته شد.

یک راکتور شیشه‌ای از جنس پیرکس به حجم یک لیتر (قطر داخلی ۱۲ سانتیمتر و ارتفاع ۱۵ سانتیمتر) برای بررسی فرآیند

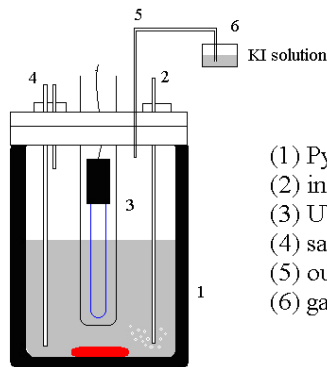
از دستگاه مولد ازن ساخت شرکت فناوری سبز برای تولید گاز ازن از اکسیژن خالص و خشک ۹۹٫۹۹٪ استفاده شد. جریان اکسیژن ورودی به مولد توسط کنترل کننده جریان Besta مدل LZB-3WB ساخت تایوان تنظیم و کنترل شد. مقدار ازن تولید شده در جریان گاز ورودی به راکتور توسط دستگاه سنجش گاز ازن Orbisphere مدل ۳۶۰۰ ساخت سوئیس اندازه گیری شد. گاز ورودی (مخلوط اکسیژن+ازن) توسط شلنگ تفلون به داخل راکتور انتقال یافته و از یک منتشر کننده استوانه‌ای متخلخل مقاوم در برابر اکسایش برای ایجاد حباب‌های ریز در داخل محلول استفاده شد. گاز خروجی از محلول که حاوی ازن عمل نکرده بود جهت خنثی سازی توسط یک شلنگ به ظرف حاوی محلول یدید پتاسیم ۵-۴٪ هدایت شد.

رنگبری مورد استفاده قرار گرفت. لامپ کم فشار جیوه‌ای با توان ۹ وات با یک محافظ شیشه‌ای از جنس کوارتز به صورت عمودی در مرکز این راکتور تعبیه شد. شمایی از طرح کلی دستگاه در شکل ۲ ارائه شده است.

محلول‌های رنگی حاوی ماده رنگزای RR-120 در غلظت‌های مختلف (۲۰۰ و ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر) با استفاده از آب مقطر تهیه شدند. از همزن مغناطیسی مجهز به گرم کن و کنترل حرارتی برای همزدن و تنظیم دمای واکنش استفاده شد. نمونه برداری از محلول در فواصل زمانی مشخص انجام گرفت و جذب آنها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis تعیین گردید.



شکل ۱: ساختار مولکولی ماده رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ (RR-120).



- (1) Pyrex glass reactor
- (2) inlet gas (oxygen+ozone)
- (3) UV lamp and quartz tube
- (4) sampling port
- (5) outlet gas
- (6) gas washing bottle

شکل ۲: شمایی از راکتور مورد استفاده برای فرآیند رنگبری با استفاده از روش ازن دهی و پرتو دهی فرابنفش

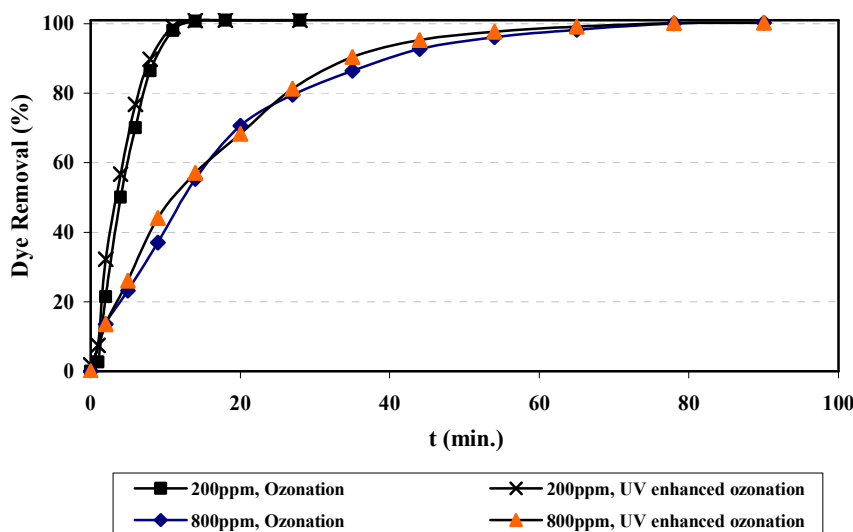
(۱) راکتور شیشه‌ای از جنس پیرکس، (۲) لوله ورودی مخلوط اکسیژن و ازن، (۳) لامپ فرابنفش با روکش کوارتز، (۴) لوله جهت نمونه برداری از محلول، (۵) مجرای خروجی گاز، (۶) محلول یدید پتاسیم جهت خنثی سازی گاز ازن واکنش نکرده.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر غلظت اولیه ماده رنگزا

برای امکان‌سنجی استفاده از فرآیند ازن‌دهی برای رنگبری از محلول‌های حاوی غلظت‌های مختلف ماده رنگزا، آزمایش در شرایط آزمایشگاهی برای دو غلظت مختلف ۲۰۰ و ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از ماده رنگزای RR-120 انجام گرفت. تفاوت بین سرعت رنگبری فرآیند ازن‌دهی به تنهایی و ازن‌دهی همزمان با پرتودهی UV بسیار اندک است. مطالعات اولیه آزمایشگاهی نشان داد که فرآیند پرتودهی به تنهایی تأثیر اندکی در فرآیند رنگبری دارد و بعد از گذشت یک ساعت، بازده رنگبری در حدود ۶٪ حاصل شد. به نظر می‌رسد عامل اصلی رنگبری، فرآیند ازن‌دهی می‌باشد و پرتودهی UV تأثیر اندکی بر فرآیند حذف رنگزای RR-120 می‌گذارد که به این مسأله در مقالات دیگر نیز اشاره شده است [۸]. همان‌طور که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود، با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا از ۲۰۰ به ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سرعت فرآیند رنگبری کاهش نشان می‌دهد و رنگبری کامل محلول در زمان نسبتاً طولانی‌تری اتفاق می‌افتد [۱۷]. افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا باعث می‌شود که ازن بیشتری مصرف شود [۱۸]. همچنین در فرآیند اکسایش پیشرفته، با افزایش غلظت ماده رنگزا، مواد واسطه متعددی از تخریب و تجزیه ساختار شیمیایی ماده رنگزا ایجاد می‌شوند که می‌توانند در فرآیند اکسایش اختلال ایجاد نمایند. چنین وضعیتی با افزایش غلظت ماده رنگزا در محلول افزایش می‌یابد [۱۱]. بنابراین، زمان لازم برای رنگبری کامل از محلول برای غلظت‌های اولیه بالاتر ماده رنگزا طولانی‌تر خواهد بود.

اندازه‌گیری COD و TOC نمونه‌های پساب بر اساس روش تقطیر برگشتی بسته و به صورت ارزیابی کالریمتری منطبق بر روش‌های استاندارد آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA) و مطابق روش شماره ۸۰۰۰ و ۱۰۱۲۸ شرکت Hach انجام گرفت. برای اندازه‌گیری COD، محلول مورد آزمایش به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۵۰°C در واکنش با پتاسیم دی کرومات در محیط اسیدی قرار می‌گیرد. مواد قابل اکسید شدن با یون دی کرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) واکنش داده و تبدیل به یون سبز رنگ (Cr^{3+}) می‌شوند. تغییرات رنگی ایجاد شده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر مورد ارزیابی قرار گرفته و با استفاده از منحنی کالیبراسیون مقدار COD محلول محاسبه می‌شود. برای اندازه‌گیری TOC از روش مشابهی استفاده می‌شود با این تفاوت که نمونه پساب با استفاده از پرسولفات سدیم در محیط اسیدی در دمای ۱۱۰°C و به مدت ۲ ساعت اکسید می‌شود. گاز دی اکسید کربن آزاد شده رنگ محلول معرف را تغییر می‌دهد و این تغییر رنگ متناسب با کل مواد آلی موجود در نمونه پساب است که با استفاده از روش جذب سنجی و منحنی‌های کالیبراسیون قابل محاسبه است. بررسی پارامترهای مؤثر بر فرآیند ازن‌دهی شامل (غلظت گاز ازن، دمای محلول، حجم محلول، غلظت اولیه ماده رنگزا، pH اولیه غیر بافری و...) بر روی یک رنگزای دی آزوی دیگر (C.I. Reactive Black 5) در مقاله قبلی گزارش شده است [۶]. از این رو شرایط کاری به دست آمده در تحقیق قبلی به عنوان مبنای انجام آزمایش‌های مقایسه‌ای در این تحقیق قرار گرفت. کلیه آزمایش‌ها در دمای محیط، pH طبیعی، جریان گاز ورودی به مولد گاز ازن ۰.۰۸ لیتر بر دقیقه، غلظت گاز ازن در جریان ورودی به راکتور ۵۵ گرم بر مترمکعب، حجم یک لیتر و حداکثر دور همزن ۱۱۰۰ دور بر دقیقه انجام گرفت.



شکل ۳: مقایسه فرآیند رنگبری O_3 و O_3+UV در غلظت‌های مختلف RR-120 (غلظت ازن 55 g/m^3 ، دما 25°C و $\text{pH}=6.5$).

باشد [۲۳]. برای ساختارهای آزو نتایج کمی متفاوت است و به نظر می‌رسد. ساختار کروموفوری چنین ترکیباتی استعداد بیشتری برای تجزیه و تخریب در حضور رادیکال هیدروکسیل نسبت به ازن مولکولی را دارا می‌باشند [۶].

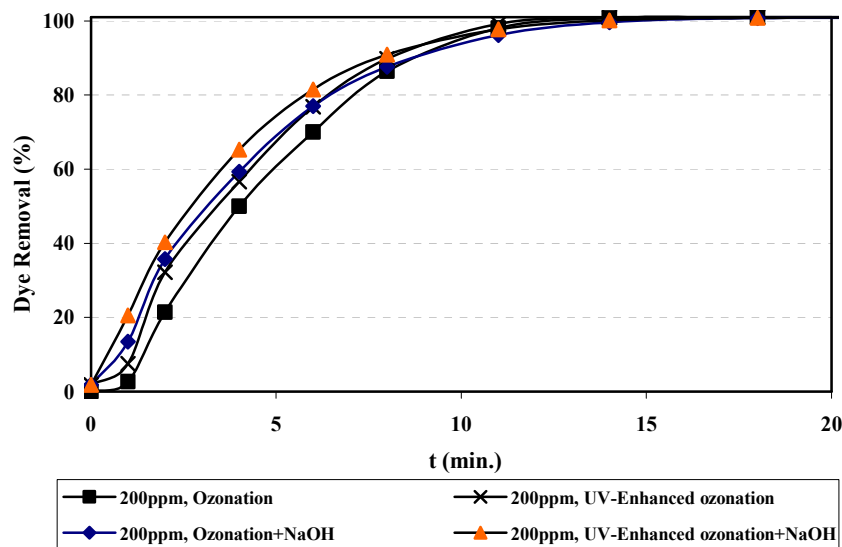
۴-۳- تأثیر افزایش کربنات سدیم

رنگبری از محلول RR-120 (۱ لیتر، ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) در حضور یک گرم بر لیتر کربنات سدیم انجام شد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، افزایش کربنات سدیم تفاوت قابل ملاحظه‌ای را در فرآیند رنگبری توسط روش‌های ازن دهی به تنهایی و ازن دهی همراه با پرتو دهی UV ایجاد نمی‌کند. از کربنات سدیم به عنوان پایدار کننده ازن و رباینده رادیکال هیدروکسیل در مراجع یاد شده است [۱۵، ۱۶]. بنابراین تجزیه ازن در محلول در حضور کربنات سدیم کاهش می‌یابد و از تشکیل رادیکال هیدروکسیل جلوگیری می‌شود. پیشنهاد شده است که یون کربنات با رادیکال هیدروکسیل واکنش داده و باعث ایجاد رادیکال کم فعال‌تر بر پایه کربنات می‌شود [۱۷]. با توجه به اینکه تفاوت اندکی در سرعت رنگبری ملاحظه می‌شود می‌توان این‌طور برداشت کرد که غلظت گاز ازن در محلول به حدی بالاست که تشکیل یا عدم تشکیل رادیکال هیدروکسیل و یا حضور کربنات سدیم نمی‌تواند تأثیر قابل توجهی بر تجزیه و تخریب گزینشی کروموفور ماده رنگزا ایجاد نماید. به نظر می‌رسد که در غلظت‌های بسیار پایین ازن، تأثیر این عوامل بسیار قابل توجه خواهد بود.

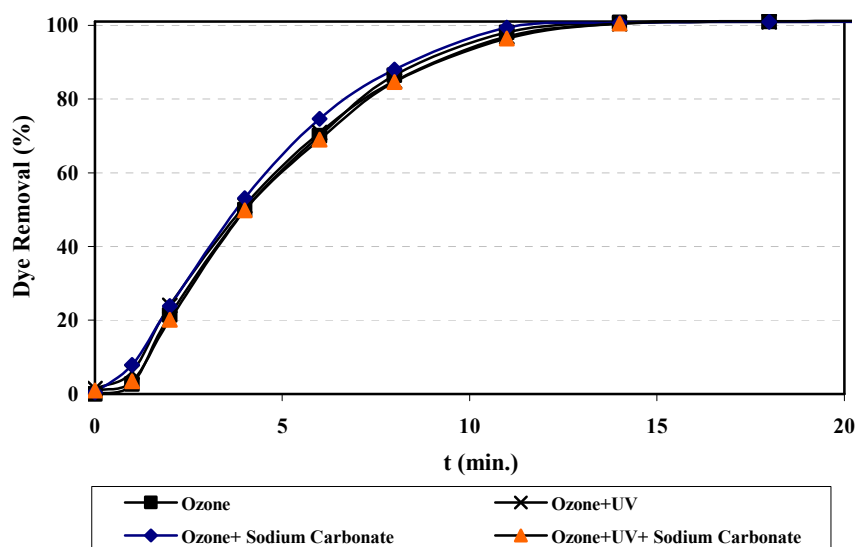
۲-۳- تأثیر افزایش هیدروکسید سدیم

تغییرات جزئی در سرعت اولیه فرآیند رنگبری با افزایش یک گرم در لیتر هیدروکسید سدیم به محلول در هر دو فرآیند O_3 و $UV+O_3$ مشاهده می‌شود، که می‌تواند به دلیل تشکیل رادیکال هیدروکسیل باشد (شکل ۴). به نظر می‌رسد تشکیل رادیکال هیدروکسیل از واکنش ازن با هیدروکسید سدیم در فاز محلول با قدرت اکسیدکنندگی بالاتر و حق انتخاب کمتر عامل تفاوت در سرعت رنگبری می‌باشد [۱۹]. در هر حال زمان رنگبری کامل برای هر دو فرآیند O_3 و $UV+O_3$ در حضور و عدم حضور هیدروکسید سدیم تقریباً یکسان است. در pH‌های اسیدی، ازن به فرم مولکولی و در pH‌های قلیایی در حضور هیدروکسید سدیم، ازن تجزیه می‌شود و به فرم رادیکال هیدروکسیل در می‌آید. پتانسیل اکسایشی ازن در محیط‌های قلیایی افزایش می‌یابد که نشان دهنده تجزیه ازن و کاهش حلالیت آن است [۲۰].

در بعضی از مقالات [۱۸، ۲۱، ۲۲] به وابستگی رنگبری به pH محلول اشاره شده است در حالی که تعداد دیگری از مقالات گزارش کرده‌اند که pH محلول در محدوده ۹-۴ تأثیری بر فرآیند رنگبری ندارد. یک دلیل برای این تناقض‌ها می‌تواند استفاده و یا عدم استفاده از بافر برای تنظیم pH باشد [۱۹]. مشاهدات ما بر روی رنگزاهای مختلف نیز نشان می‌دهد که برای بعضی رنگزها بر پایه آنتراکینون افزایش هیدروکسید سدیم باعث کاهش سرعت رنگبری می‌شود که این مسأله می‌تواند به دلیل انتخابگری بهتر مولکول ازن نسبت به رادیکال هیدروکسیل در حمله به کروموفور رنگزا و رنگبری از محلول



شکل ۴: مقایسه فرآیند رنگبری محلول حاوی ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر RR-120 با روش‌های O_3 و $UV+O_3$ در حضور و عدم حضور هیدروکسید سدیم (غلظت ازن 55 g/m^3 ، دما 25°C و $\text{pH} = 6.5$).



شکل ۵: مقایسه فرآیند رنگبری محلول حاوی ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر RR-120 با روش های O_3 و O_3+UV در حضور و عدم حضور کربنات سدیم (غلظت ازن g/m^3 ۵۵، دما $^{\circ}C$ ۲۵ و $pH = ۶.۵$).

[۱۱]. اطلاعات مربوط به رنگبری و حذف COD محلول حاوی mg/l ۲۰۰ از رنگزای RR-120 در شرایط مختلف اکسایش در جدول ۱ آورده شده است. مقدار COD_0 اولیه در این غلظت اولیه از رنگزا، ۱۱۴،۱ میلی گرم بر لیتر بوده است. همان طور که از جدول ۱ مشخص است تفاوت اندکی در بازده رنگبری بین روش های مختلف وجود دارد. اما در هر حال، نکته قابل توجه تفاوت در بازده حذف COD می باشد. برای مثال فرآیند اکسایش O_3+UV در مقایسه با ازن دهی به تنهایی باعث افزایش ۸٪ در بازده حذف COD می شود. بالاترین بازده حذف مربوط به فرآیند O_3+UV در حضور هیدروکسید سدیم می باشد که به نظر می رسد تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتر در محیط باعث افزایش بازده حذف COD محلول می شود و در مقابل حضور کربنات سدیم که باعث تجزیه رادیکال هیدروکسیل در محیط می شود پایین ترین بازده حذف COD محلول را به همراه داشته است [۲۴].

اکسیژن مورد نیاز شیمیایی محلول (COD)، غلظت تمامی ترکیبات موجود در نمونه می باشد که می توانند با یون $Cr_2O_7^{2-}$ در شرایط اسیدی اکسید شوند و بدینوسیله می توان درجه تخریب آلاینده ها و تولید محصولات واسطه در حین فرآیند تصفیه را مورد ارزیابی قرار داد. انتظار می رود برای حذف کامل ماده رنگزا کاهش قابل ملاحظه ای در بازده حذف COD صورت گیرد. این حقیقت که بازده حذف COD محلول های حاوی ماده رنگزای RR-120 در مقایسه با بازده رنگبری نسبتاً پایین است (جدول ۱) نشان می دهد که ساختار ماده رنگزا تجزیه شده و به صورت مولکول های کوچک تر آلی درآمده است و حذف کامل این آلودگی نیاز به صرف زمان و انرژی بیشتر دارد.

۳-۵- تخریب و معدنی شدن ماده رنگزا

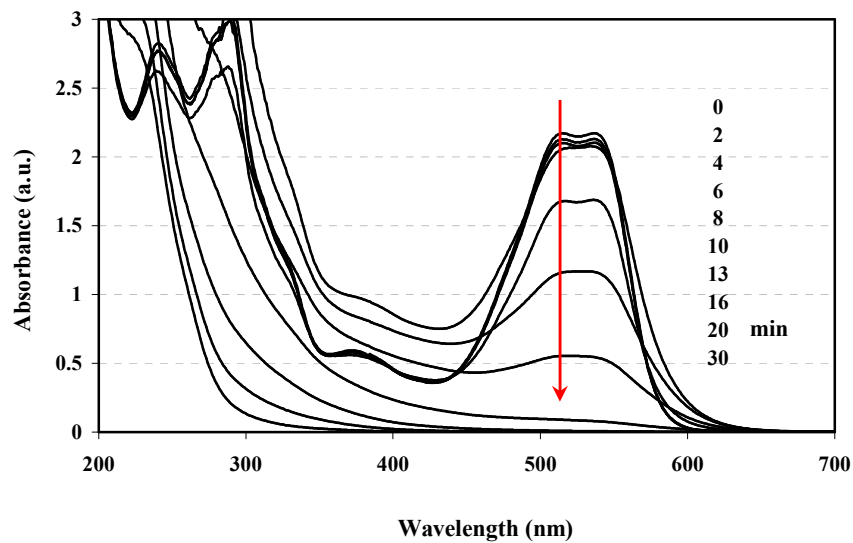
تغییرات طیف نور مرئی - فرابنفش محلول حاوی mg/l ۲۰۰ رنگزای RR-120 با گذشت زمان تحت شرایط ازن دهی تنها و تحت شرایط ازن دهی و پرتو دهی فرابنفش بصورت همزمان در شکل ۶ ملاحظه می شود. رنگبری کامل از محلول برای هر دو فرآیند در مدت زمان حدود ۱۶-۱۴ دقیقه انجام گرفته است. در هر حال مشاهدات اولیه نشان می دهد که فرآیند رنگبری در حضور ازن بسیار سریع بوده و می توان در زمان های بسیار کوتاه ساختار کروموفوری را تخریب و تجزیه نمود. در این زمان کاهش قابل ملاحظه ای در طول موج $\lambda = ۲۰۰-۴۰۰ nm$ نیز دیده می شود که نشان می دهد فرآیند اکسایش O_3 و O_3+UV تا حد قابل ملاحظه ای باعث تخریب ساختار آروماتیک ماده رنگزا شده است. بنابراین انتظار می رود علاوه بر ساختار کروموفوری ماده رنگزا، بخشی از ساختار آروماتیک نیز تجزیه و تخریب شده باشد و برای ارزیابی این مسئله از روش های استاندارد و اندازه گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) و کربن کل آلی (TOC) محلول استفاده شد.

از آنجا که تفاوت اندکی در سرعت رنگبری ماده رنگزا توسط فرآیند اکسایش O_3 و O_3+UV ملاحظه می شود، به نظر می رسد که گاز ازن اکسنده اصلی در تخریب ساختار کروموفوری ماده رنگزا می باشد. اما در هر حال افزایش بازده حذف COD و TOC فرآیند اکسایش O_3+UV در مقایسه با ازن دهی به تنهایی نشان می دهد که پرتو دهی فرابنفش باعث تجزیه مولکول ازن به فرم رادیکال هیدروکسیل می گردد (روابط ۴-۱) و از این رو عامل اکسیدکننده قوی تر باعث افزایش بازده معدنی شدن RR-120 در محلول شده است

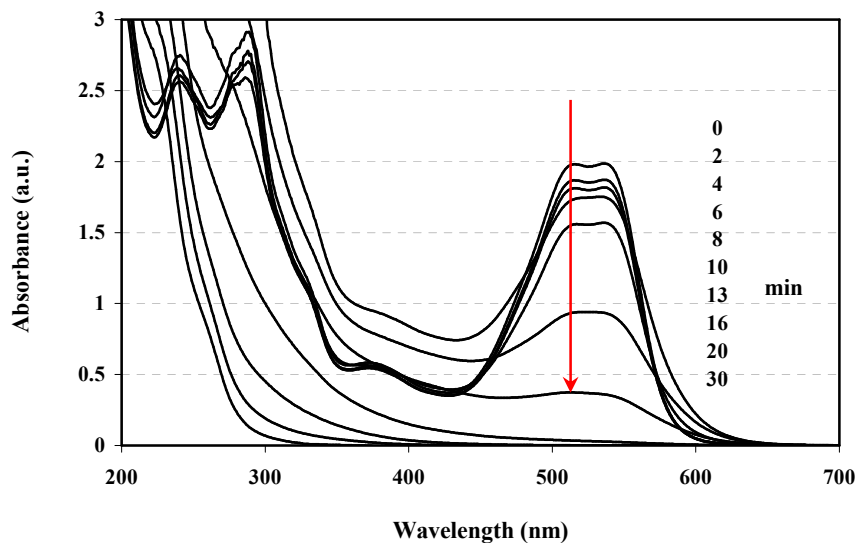
جدول ۱: بازده حذف رنگ و COD محلول حاوی ۲۰۰ mg/l از رنگزای RR120 در شرایط مختلف اکسایش.

فرآیند	حذف رنگ (%) بعد از ۱۰ دقیقه	حذف رنگ (%) بعد از ۳۰ دقیقه	حذف COD (%) بعد از ۳۰ دقیقه*
O ₃	۸۱,۵	۹۹/>>	۶۴,۰
UV+O ₃	۸۴,۹	۹۹/>>	۷۲,۵
O ₃ + NaOH (1g/l)	۸۷,۶	۹۹/>>	۷۷,۱
UV+O ₃ + NaOH (1g/l)	۸۹,۱	۹۹/>>	۸۷,۹
O ₃ + Na ₂ CO ₃ (1g/l)	۸۵,۰	۹۹/>>	۵۳,۵
UV+O ₃ + Na ₂ CO ₃ (1g/l)	۸۴,۵	۹۹/>>	۷۰,۵

* مقدار COD₀ اولیه ۱۱۴,۱ میلی‌گرم بر لیتر بوده است.



(الف)



(ب)

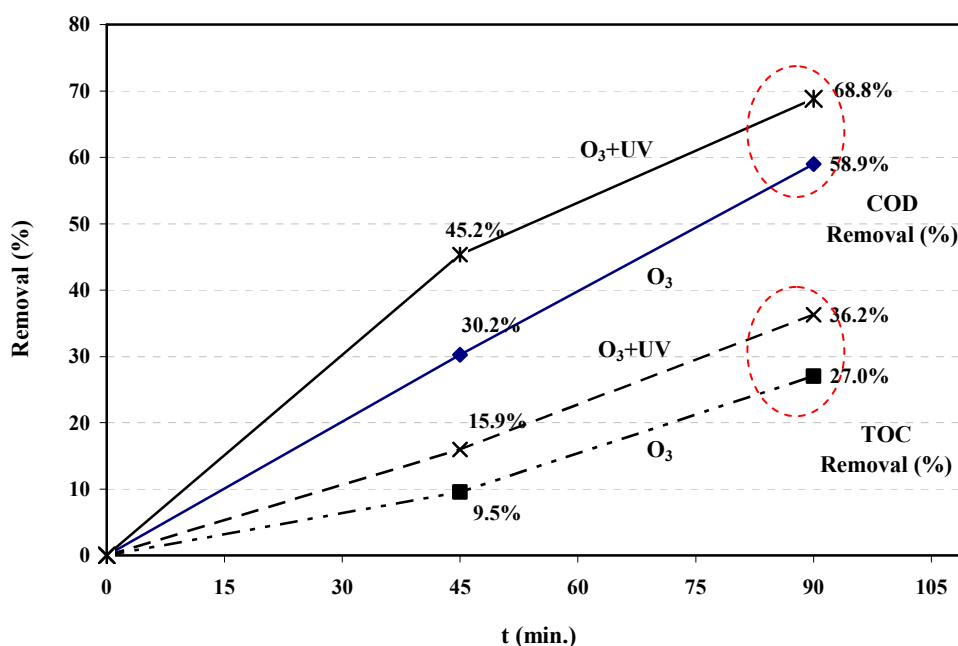
شکل ۶: تغییرات طیف نور مرئی - فرابنفش محلول حاوی ۲۰۰ mg/l از رنگزای RR-120 با گذشت زمان، (الف) تحت شرایط ازن‌دهی تنها و (ب) تحت شرایط ازن‌دهی و پرتودهی فرابنفش به صورت همزمان.

محلول این مسأله را تأیید می‌نماید و نشان می‌دهد که بعد از گذشت ۹۰ دقیقه از شروع فرآیند اکسایش درجه حذف TOC برای فرآیندهای O_3 و O_3+UV به ترتیب ۲۷ و ۳۶٪ می‌باشد که نشان‌دهنده معدنی شدن ناقص مولکول رنگزا می‌باشد. نتایج مشابهی در سایر مقالات ارائه شده است [۷،۲۶،۲۷]. ذکر این نکته ضروری به نظر می‌رسد که معدنی شدن کامل و حذف کامل TOC از محلول‌های حاوی مواد رنگزای آلی توسط فرآیندهای اکسایش پیشرفته در زمان‌های طولانی‌تر امکان‌پذیر است، برای مثال حذف کامل TOC یک محلول حاوی 80 mg/l رنگزای آزو راکتیو قرمز ۴۵ توسط روش UV/H_2O_2 و $UV/H_2O_2/O_3$ به ترتیب ۶۰ و ۱۵۰ دقیقه گزارش شده است که نشان می‌دهد دستیابی به معدنی شدن کامل توسط این روش‌ها قابل حصول است [۱۳].

در هر حال، این روش‌ها در مقایسه با روش‌های زیستی مرسوم به دلیل استفاده از نیروی برق نسبتاً گران هستند و باید در جایی که آلاینده بسیار مقاوم است و یا در جایی که سایر روش‌های زیستی و شیمیایی برای کاهش آلودگی جوابگو نیستند مورد استفاده قرار گیرند [۲۵].

تحقیقات نشان می‌دهد که تجزیه زیستی پساب عمل شده با فرآیندهای اکسایش پیشرفته شیمیایی به طرز چشمگیری افزایش می‌یابد و بنابراین می‌توان انتظار داشت که فرآیندهای مرسوم بیولوژیکی بتوانند آلودگی باقی مانده در پساب را تا حد قابل توجهی بر طرف کنند [۲۵].

بازده حذف COD و TOC از محلول حاوی 80 mg/l رنگزای RR120 توسط روش ازن‌دهی به تنهایی و ازن‌دهی همراه با پرتودهی فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷). مقادیر اولیه COD و TOC محلول حاوی 80 mg/l رنگزای RR-120 به ترتیب ۴۵۸،۸ و ۱۵۵،۴ میلی‌گرم بر لیتر بود. در این آزمایش علی‌رغم اینکه غلظت اولیه ماده رنگزا بسیار بالا انتخاب شده بود، در زمان ۴۵ دقیقه بازده رنگبری بالای ۹۵٪ حاصل شد (شکل ۳). در این زمان، بازده کاهش COD برای فرآیند O_3 و O_3+UV به ترتیب ۳۰ و ۴۵٪ به دست آمد. فرآیند اکسایش تا ۹۰ دقیقه ادامه پیدا کرد و بازده حذف COD در این زمان برای دو فرآیند به ترتیب ۵۹ و ۶۹٪ حاصل شد. به نظر می‌رسد فرآیند ازن‌دهی همراه با پرتودهی فرابنفش باعث تخریب و تجزیه بیشتر ماده رنگزای آلی شده است. اندازه‌گیری کربن کل آلی در



شکل ۷: حذف COD و TOC محلول حاوی 80 mg/l رنگزای RR120 توسط فرآیند اکسایش O_3 و O_3+UV ؛
 $(C_{RR120}=80 \text{ mg/L}, COD_0=458.8 \text{ mg/l}, TOC_0=155.4 \text{ mg/l}, Ozone \text{ dose} = 55 \text{ g/m}^3, T = 25 \text{ }^\circ\text{C})$.

۴- نتیجه‌گیری

- افزایش کربنات سدیم به محلول تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر فرآیند رنگبری نمی‌گذارد اما بازده حذف COD برای هر دو فرآیند O_3 و O_3+UV تا حدی کاهش نشان می‌دهند.
- بازده حذف COD و TOC یک محلول 800 mg/l از رنگزای RR120 تحت شرایط مورد آزمایش بعد از گذشت ۹۰ دقیقه با استفاده از فرآیند ازن‌دهی به تنهایی به ترتیب ۵۸٫۹٪ و ۲۷٫۰٪ و با استفاده از فرآیند ازن‌دهی همراه با پرتودهی فرابنفش به ترتیب ۶۸٫۸٪ و ۳۶٫۲٪ بوده است که نشان می‌دهد معدنی شدن کامل در این زمان اتفاق نیفتاده است و همچنان بخشی از ترکیبات آلی کوچک‌تر ناشی از شکسته شدن مولکول ماده رنگزا در پساب وجود دارند.

تشکر و قدردانی

از حمایت مالی سازمان IFS سوئد (شماره W/4748-1) برای انجام این پروژه قدردانی می‌شود.

- موارد زیر را می‌توان از تحقیق حاضر نتیجه‌گیری نمود:
- هر دو روش ازن‌دهی به تنهایی و ازن‌دهی همراه با پرتودهی فرابنفش قابلیت بالایی در رنگبری از پساب حاوی رنگزای آزو راکتیو RR-120 را دارا می‌باشند.
- افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا در محلول باعث کاهش سرعت رنگبری می‌شود.
- پرتودهی UV توسط لامپ کم فشار جیوه‌ای با توان ۹ وات در ترکیب با ازن‌دهی تأثیر قابل توجهی بر فرآیند رنگبری نمی‌گذارد لیکن بازده حذف COD و TOC را در حدود ۱۰٪ افزایش می‌دهد.
- افزایش هیدروکسید سدیم به محلول باعث افزایش جزئی سرعت رنگبری می‌شود و بازده حذف COD را برای هر دو فرآیند O_3 و O_3+UV بین ۱۵-۱۰٪ افزایش می‌دهد. لازم به ذکر است که نتایج رنگبری و حذف COD فرآیند ازن‌دهی در حضور هیدروکسید سدیم نسبت به فرآیند O_3+UV بهتر است که باید از لحاظ برآورد اقتصادی به آن توجه شود.

۵- مراجع

1. A. D. Broadbent, Basic principles of textile coloration, the society of dyers and colourist, Bradford, 2001.
2. Kirk-Othmar, Encyclopaedia of chemical technology, John Wiley & Sons, New York, 1993.
3. J. R. Easton, The dye maker's view, in: P. Cooper (Ed.), Colour in dyehouse effluent, Society of Dyers and Colourists, The Alden Press. Oxford. 1995, 9-21.
4. T. Bechtold, E. Burtscher, Y. Hung, Treatment of textile wastes, in: Y.-T.H. L.K. Wang, H. H. Lo, C. Yapijakis (Eds.), Handbook of Industrial and hazardous waste treatment, Marcel Dekker, 2004, 379-413.
5. H.Y. Shu, Degradation of dyehouse effluent containing C.I. Direct Blue 199 by processes of ozonation, UV/H_2O_2 and in sequence of ozonation with UV/H_2O_2 . *J. Hazard. Mat.* 133(2006), 92-98.
6. A. R. Tehrani-Bagha, N. M. Mahmoodi, M. Arami, Study of the effective parameters on decolorization of C. I. Reactive Black 5 wastewater by ozonation. *J. Color Sci. Tech.* 2 (2008), 67-75.
7. I. A. Alaton, I. A. Balcioglu, D. W. Bahnemann, Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O_3 , $H_2O_2/UV-C$ and $TiO_2/UV-A$ processes. *Water Res.* 36 (2002), 1143-1154.
8. H. Y. Shu, M. C. Chang, Decolorization effects of six azo dyes by O_3 , UV/O_3 and UV/H_2O_2 processes. *Dyes Pigment.* 65 (2005), 25-31.
9. M. Kazemi, J. S. Soltan-Mohammadzadeh, A. B. Khoshfetrat, M. A. Kaynejad, Decolorization of RR-120 dye using ozone and ozone/UV in a semi-batch reactor. *Can. J. Chem. Eng.* 82 (2004), 1284-1288.
10. J. R. Domínguez, J. Beltrán, O. Rodríguez, Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO_2 , TiO_2/H_2O_2 , TiO_2/O_3 , $TiO_2/S_2O_8^{2-}$, O_3 , H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$, Fe^{3+}/H_2O_2 and $Fe^{3+}/H_2O_2/C_2O_4^{2-}$) for dyes treatment. *Catal. Today.* 101 (2005), 389-395.
11. S. Song, X. Xu, L. Xu, Z. He, H. Ying, J. Chen, B. Yan, Mineralization of C. I. Reactive Yellow 145 in aqueous solution by ultraviolet-enhanced ozonation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008), 1386-1391.
12. C. Prat, M. Vicente, S. Esplugas, Ozone and ozone/UV decolorization of bleaching waters of the paper industry. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990), 349-355.
13. I. Peternel, N. Koprivanac, H. Kusic, UV-based processes for reactive azo dye mineralization. *Water Res.* 40 (2006), 525-532.
14. G. Tezcanli-Güyer, N. H. Ince, Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes. *Ultrason.* 42 (2004), 603-609.
15. F. J. Beltran, Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems, Levis Publishers, imprint of CRC Press LLC, Florida, 2004.
16. C. Gottschalk, J. A. Libra, A. Saupe, Ozonation of water and waste water, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
17. E. Oguz, B. Keskinler, C. Çelik, Z. Çelik, Determination of the optimum conditions in the removal of Bomaplex Red CR-L dye from the textile wastewater using O_3 , H_2O_2 , HCO_3^- and PAC. *J. Hazard. Mat.* 131(2006), 66-72.

18. M. F. Sevimli, C. Kinaci, Decolorization of textile wastewater by ozonation and Fenton's process. *Water Sci. Tech.* 45(2002), 279-286.
19. O. S. G. P. Soares, J. J. M. Órfão, D. Portela, A. Vieira, M. F. R. Pereira, Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters. *J. Hazard. Mat.* 137 (2006), 1664-1673.
20. A. Yasar, N. Ahmad, A. Amanat-Ali-Khan, A. Yousaf, Decolorization of Blue CL-BR dye by AOPs using bleach wastewater as source of H₂O₂. *J. Environ. Sci.* 19 (2007), 1183-1188.
21. Y. C. Hsu, T. Y. Chen, J. H. Chen, C. W. Lay, Ozone Transfer into water in a gas-inducing reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002), 120-127.
22. M. Muthukumar, D. Sargunamani, M. Senthilkumar, N. Selvakumar, Studies on decolouration, toxicity and the possibility for recycling of acid dye effluents using ozone treatment. *Dyes Pigm.* 64(2005), 39-44.
23. A. R. Tehrani-Bagha, F. L. Amini, Decolorization of a reactive dye by UV-Enhanced ozonation, The proceedings of the 3rd International color and coatings congress, Tehran, Iran. 2009.
24. M. Muthukumar, D. Sargunamani, N. Selvakumar, J. Venkata-Rao, Optimisation of ozone treatment for colour and COD removal of acid dye effluent using central composite design experiment. *Dyes Pigm.* 63 (2004), 127-134.
25. T. Oppenländer, Photochemical purification of water and air, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
26. M. Koch, A. Yediler, D. Lienert, G. Insel, A. Kettrup, Ozonation of hydrolyzed azo dye Reactive Yellow 84. *Chemosphere.* 46(2002), 109-113.
27. H.-J. Hsing, P.-C. Chiang, E.-E. Chang, M.-Y. Chen, The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. *J. Hazard. Mat.* 141(2007), 8-16.