

رنگبری و معدنی سازی رنگزای راکتیو RO16 و پساب نساجی با فرآیند نانوفتوکاتالیزی در مقیاس پایلوت

سعیده سعیدنی^۱

رامین نبی زاده^۲

امیرحسین محوی^۲

مرجان قنبریان^۱

(دریافت ۸۶۹/۱۱ پذیرش ۸۷/۹/۲۱)

چکیده

فرایند نانوفتوکاتالیزی با استفاده از نیمه رساناهای با ساختار نانو، یکی از تکنولوژی‌هایی است که برای اکسیداسیون تخریبی مواد آلی همچون رنگها استفاده می‌شود. در این تحقیق اکسیداسیون فتوکاتالیزی محلول آبی رنگزای Reactive Orange 16 با استفاده از تابش نور UV در حضور TiO_2 مورد بررسی قرار گرفت. فوتون‌های لازم، وقتی که غلظت TiO_2 به 0.4 g/L گرم بر لیتر افزایش یافت، به صورت کامل جذب شدند. راندمان تجزیه رنگ با افزایش غلظت رنگ کاهش می‌یابد، زیرا در غلظتهای بالای رنگ، مکان‌های فعال به وسیله یون‌های رنگ پوشیده می‌شوند در نتیجه تولید رادیکال‌های OH^\cdot روی سطح کاتالیست کاهش می‌یابد. دلیل ممکن دیگر برای این نتایج، اثر UV-Screening خود رنگ است. اثرات بازمانده آنیون‌ها، در واقع واکنش حفره‌های مثبت و رادیکال هیدروکسیل با آنیون‌ها است که به عنوان خورنده‌های OH^\cdot و $h\nu_{VB}^+$ رفتار می‌کنند و باعث طولانی شدن حذف رنگ می‌شوند. سطح TiO_2 در محیط اسیدی بار مثبت دارد ($pH < 6.8$)، بنابراین جذب الکترواستاتیک بین سطوح بار مثبت TiO_2 و رنگهای آنیونی وجود دارد. از آنجا که pH بر روی خصوصیات بار سطحی فتوکاتالیست تأثیر می‌گذارد، pH محلول، پارامتر مهمی در انجام واکنش بر روی سطوح ذرات نیمه رسانا است. معدنی سازی رنگ RO16 به وسیله اندازه‌گیری اکسیژن‌خواهی شیمیایی اولیه و نهایی محلولی که تحت شرایط بهینه مورد تابش قرار گرفته بود، گزارش شد. نتایج نشان دادند که فرایند نانوفتوکاتالیزی توانایی زیادی در معدنی سازی رنگ RO16 دارد.

واژه‌های کلیدی: تابش ماوراء بنفش، نانوذرات دی اکسید تیتانیم، رنگبری، معدنی سازی، اکسیژن‌خواهی شیمیایی.

A Pilot Study of RO16 Discoloration and Mineralization in Textile Effluents Using the Nanophotocatalytic Process

Marjan Ghanbarian¹

Amir Hossein Mahvi²

Ramin Nabizadeh²

Saeedeh Saeedniya⁴

(Received Dec.1, 2007 Accepted Dec. 11, 2008)

Abstract

The nanophotocatalytic process using nano-structured semiconductors is one of the techniques used for the destructive oxidation of organic compounds such as dyes. The photocatalytic oxidation of Reactive Orange 16 aqueous solution, applied in the textile industry, was assessed by UV ray irradiation in the presence of TiO_2 nanoparticles. It was found that the photons required for the process were completely absorbed when TiO_2 concentration reached 0.4 g/L . Degradation of paint decreased with increasing TiO_2 concentration. It is suggested that at very high concentrations, the active points on ions are covered and the number of radicals like OH^\cdot will, therefore, decrease on the surface of catalysts. Another explanation for this state of affairs is that UV screening may have the same function. The negative action of anions may be explained by the reaction of positive cavities accomplished by hydroxyl radicals with anions. This reaction can be described as corrosive for OH^\cdot and $h\nu_{VB}^+$, which can prolong the process of color removal. The TiO_2 in an acidic environment has a positive charge ($pH < 6.8$); therefore, there exists an electrostatic adsorption between the positive charge of TiO_2 and

1. Faculty Member, Department of Environmental Health, Shahroud University of Medical Sciences

2. Assis. Prof. of Environmental Health, Tehran University of Medical Sciences, (Corresponding Author) (+98 21) 88951400
ahmahvi@yahoo.com

3. Lab Instructor, Department of Environmental Health, Shahroud University of Medical Sciences

۱- عضو هیئت علمی گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شاهرود

۲- استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران (نویسنده مسئول).

ahmahvi@yahoo.com (۰۲۱) ۸۸۹۵۱۴۰۰

۳- کارشناس آزمایشگاه شیمی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شاهرود

anionic colors. pH is a very important factor because it affects the electrostatic charge of the photocatalyst ions as well as the surface of the semiconductor particles. The mineralization of RO 16 dye was reported by measuring the initial and final COD (Chemical Oxygen Demand) values of the solution irradiated under optimized conditions. The results showed that the nanophotocatalytic process has a tremendous capability in enhancing the mineralization of RO16.

Keywords: Reactive Orange 16, UV irradiation, Titanium dioxide nanoparticle, Discoloration, Mineralization, COD.

۱- مقدمه

حدود ۱ تا ۲۰ درصد از کل تولیدات جهانی رنگها، در طول فرایندهای رنگرزی^۱ از دست می رود و در جریانهای نساجی رها می شود [۱-۵]. وارد شدن این پسابهای رنگی به محیط، سبب از بین رفتن زیبایی محیط زیست و ایجاد شکوفایی جلبکی^۲ می شود [۵-۹]. دستورالعمل 91/271/CEE^۳ برای تخلیه فاضلاب تصفیه شده شهری حذف حداقل ۷۰ تا ۹۰ درصد برای BOD و ۷۵ درصد برای COD را پیشنهاد نموده است. به همین صورت در مورد پسابهای صنعتی که به همراه فاضلاب شهری تخلیه نمی شود، شرایط یکسانی از نظر تصفیه باید رعایت شود [۱۰].

به دلیل وجود مقادیر بالایی از آروماتیکها در مولکولهای رنگ و به خاطر پایداری رنگهای جدید، روشهای متداول تصفیه بیولوژیکی برای رنگبری و تجزیه مؤثر نیستند؛ بنابراین مقدار عمده رنگ فقط در لجن جذب شده و تجزیه نمی شود [۱۱-۱۳]. در میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرایند فتوکاتالیستی ناهمگن با استفاده از TiO_2 به عنوان کاتالیست، تکنولوژی تخریب کننده ای است [۱، ۸، ۱۴ و ۱۵]. رنگهای راکتیو جاذب قوی اشعه UV مرئی هستند. کروموفور^۴ رنگ مثل پیوند آزو در ناحیه مرئی جذب دارد، در حالی که حلقه آروماتیک مثل حلقه بنزن و حلقه نفتالین در ناحیه UV جذب قوی دارد [۱۵ و ۱۶]. الکترون باند هدایت (e^-) و حفره باند ظرفیت (h^+) وقتی تولید می شوند که سوسپانسیون آبی TiO_2 با انرژی اندکی بیش از انرژی باند گپ^۵ خودش مورد تابش قرار بگیرد ($3.2\text{eV}, \text{Eg}$). تحقیقات نشان می دهد که با به کارگیری شرایط بهینه در این سیستمها پس از ۱۶۰ دقیقه تابش، سطح تولید یونهای معدنی همچون نیترات و کلراید به ترتیب از صفر به ۴ و ۶ میلی مول افزایش می یابد که نشان دهنده کارایی این فرایند در معدنی سازی ترکیبات آلی موجود در محلول است [۱۷].

در مطالعات گذشته رنگهای گوناگونی مورد بررسی قرار گرفته که نشان می دهد این سیستم توانایی کاهش بار آلی محلولهای رنگی

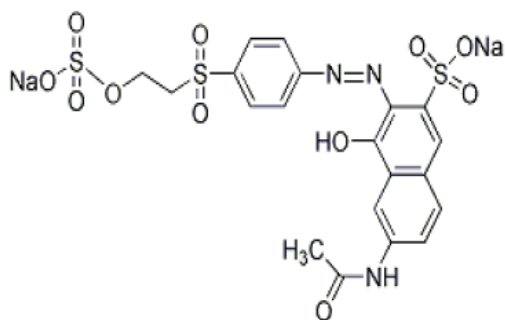
و محلولهای حاوی ترکیبات آلی همچون علف کشها و حشره کشها را به خوبی داراست [۱۰-۱۷، ۲۱].

هدف این تحقیق بررسی معدنی سازی رنگزای RO16 بود که یک رنگزای راکتیو است و از آن به طور گسترده در صنایع نساجی ایران استفاده می شود. تاکنون در مورد امکان معدنی سازی و رنگبری این رنگزا، توسط فرایند نانوفتوکاتالیزی تحقیقی صورت نگرفته است؛ در نتیجه مطالعه ای در تعیین عملی بودن فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات TiO_2 به شکل دوغاب در رنگبری و معدنی سازی رنگ Reactive Orange 16 موسوم به R3R و پساب واقعی صنعت نساجی انجام گرفت.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده

رنگ RO16 با نام تجاری R3R و کد شناسایی (C. I 17757) یک رنگ راکتیو است که یک گروه آزو را به عنوان کروموفور و سولفاتواتیل سولفون را به عنوان گروه راکتیو حمل می کند. این رنگ به طور گسترده در فرایند رنگرزی و رنگ آمیزی ابریشم و نخ استفاده می شود. ساختار شیمیایی رنگ در شکل ۱ نشان داده شده است. H_2O_2 , $NaCl$, $NaNO_3$, Na_2SO_4 , $NaHNO_3$, Na_2CO_3 و سایر مواد شیمیایی از شرکت مرک^۶ تهیه شده بود. از TiO_2 به عنوان فتوکاتالیست استفاده شد که خصوصیات فیزیکی آن از این قرار است: میانگین اندازه ذرات تقریباً ۲۱ نانومتر، درجه خلوص بیش از ۹۹/۵ درصد و سطح مخصوص $15\text{ m}^2\text{ g}^{-1} \pm 0.5$.



شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگ RO 16

¹ Dying

² Algal Bloom

^۳ دستورالعمل سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا برای حذف BOD و COD

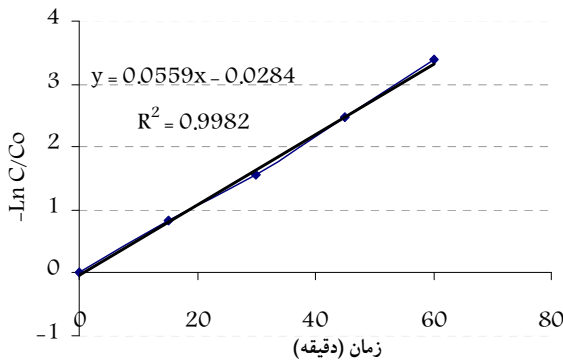
⁴ Chromophor

⁵ Band-Gap

⁶ Merck

۲-۲- راکتور فتوکاتالیستی

آزمایش‌ها در یک راکتور استوانه‌ای شکل با ظرفیت ۲/۳ لیتر از جنس شیشه انجام گرفت. منبع تابش یک لامپ UV-C ۱۸ وات ساخت شرکت استریل ایر^۱ بود که در مرکز ظرف قرار گرفت و توسط تیوپ کوآرتز حفاظت شد. فتوکاتالیست TiO_2 به صورت پودر به محلول رنگ اضافه شد و عمل اختلاط توسط همزن^۲ مغناطیسی انجام گردید. برای جداسازی ذرات کاتالیست TiO_2 از محلول رنگ، سانتریفیوژ در ۶۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد و از صافی ۰/۴۵ میکرومتر استفاده گردید.



شکل ۲- LnC/C0 برای RO16 در مقابل زمان تابش

۳-۲- روشها، تجزیه و تحلیل

فرایند تجزیه فتوکاتالیستی با استفاده از ۲/۳ لیتر از غلظتهای مشخص رنگ انجام شد. نمونه‌ها در زمان‌های مشخص برای بررسی رنگ‌بری از راکتور فتوکاتالیستی برداشت شدند. رنگ‌بری از محلول رنگ با اندازه‌گیری حداکثر جذب رنگ در زمان‌های مختلف به وسیله اسپکتروفوتومتر UV-Vis بررسی گردید. حداکثر جذب رنگ RO16 در طول موج ۴۹۷ نانومتر در ناحیه مرئی طیف UV-Vis بود. آزمایش COD برای پایش معدنی‌سازی رنگ RO16 مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۲- سینتیک رنگ‌بری

برای تخمین پارامترهای سینتیکی (k, n) ، معادله با درجه n ام به صورت رابطه ۱ مورد استفاده قرار گرفت

$$-r_{dye} = -dC/dt = k \cdot C^n \quad (1)$$

که در آن

k ثابت میزان رنگ‌بری l/min ، t زمان واکنش، C غلظت رنگ و r سرعت واکنش رنگ‌بری است.

مدل سینتیکی درجه اول ($n=1$) به صورت رابطه ۲ نشان داده

می‌شود

$$-LnC/C_0 = kt \quad (2)$$

که در آن

C_0 غلظت اولیه رنگ است.

در شکل ۲، $-LnC/C_0$ بر حسب زمان تابش برای RO16 ترسیم شده است. شکل ۲ نشان می‌دهد که کاهش غلظت رنگ با گذشت زمان تابش، از یک الگوی خطی پیروی می‌کند و در نتیجه سینتیک درجه اول در مورد رنگ قابل اجراست.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر بار TiO_2

در ابتدا آزمایش‌ها در رابطه با اکسیداسیون فتوکاتالیستی RO16 در حضور مقادیر متفاوت کاتالیست نیمه رسانا بررسی گردید. غلظت بهینه TiO_2 -P25 برای رنگ‌بری محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر RO16 در حضور مقادیر متفاوت کاتالیست از ۰/۱ تا ۰/۹ گرم بر لیتر مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصل و همچنین جدول ۱ نشان می‌دهد که فوتون‌های لازم، وقتی که غلظت TiO_2 به ۰/۴ گرم بر لیتر افزایش می‌یابد، به صورت کامل جذب می‌شوند. بنابراین با افزایش میزان کاتالیست تا سطح مطابق با سطح بهینه جذب نور، میزان رنگ‌بری افزایش می‌یابد [۱۰ و ۲۲-۲۵]. در بالاتر از این مقدار، ذرات معلق کاتالیست، مانع عبور نور UV شده و باعث پراکندگی بیشتر نور می‌شوند. بنابراین افزایش بیشتر مقدار کاتالیست هیچ اثری بر روی راندمان تجزیه فتوکاتالیستی ندارد. همان‌طور که شکل ۱ نشان می‌دهد سینتیک درجه ۱ در رابطه با RO16 قابل اجراست. شکل ۳ رابطه بین میزان رنگ‌بری محلول رنگ و بار TiO_2 را نشان می‌دهد.

جدول ۱- پارامترهای k و R^2 برای بررسی تأثیر مقادیر گوناگون TiO_2

در رنگ‌بری رنگ RO 16

TiO ₂ (g/L)	RO16	
	K(L mol ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
۰/۱	۰/۰۱۵۴	۰/۹۹۶۲
۰/۲	۰/۰۱۶۷	۰/۹۹۸۴
۰/۳	۰/۰۱۷۸	۰/۹۹۳۱
۰/۴	۰/۰۲۲۷	۰/۹۹۳۶
۰/۵	۰/۰۱۵۲	۰/۹۹۵
۰/۷	۰/۰۱۳	۰/۹۹۴۱
۰/۹	۰/۰۱۱۴	۰/۹۷۶۴

¹ Steril Air

² Shaker

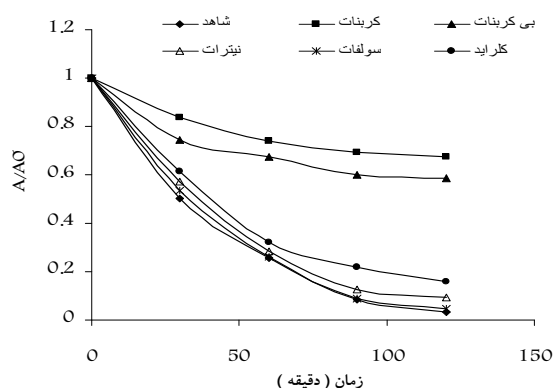
جدول ۲- پارامترهای k و R^2 برای بررسی تأثیر غلظتهای گوناگون

Dye (mg/L)	RO16	
	$K(L\ mol^{-1}\ min^{-1})$	R^2
۲۵	۰/۰۱۰۴	۰/۶۶۷۳
۵۰	۰/۰۱۵	۰/۹۷۳۷
۱۰۰	۰/۰۰۴۸	۰/۹۹۳۶
۱۵۰	۰/۰۰۳۸	۰/۹۷۷۱

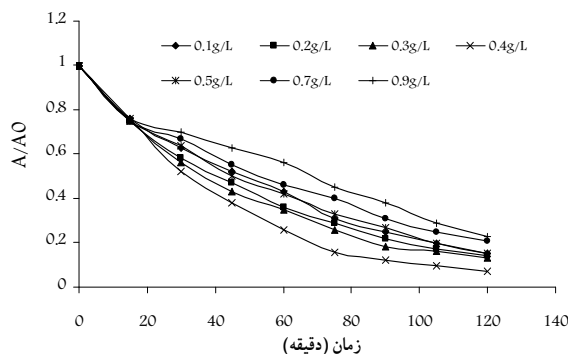
۳-۳- اثر آنیون‌ها

یون‌های معدنی ممکن است برای سایت‌های فعال روی سطح TiO_2 رقابت کنند یا فتوکاتالیست را غیر فعال نمایند، و در نتیجه باعث کاهش میزان تجزیه رنگهای مورد نظر شوند. این موضوع باعث بالا رفتن نیاز به OH^\bullet ، برای تکمیل تجزیه‌های انجام نشده یا کامل کردن میزان و راندمان اکسیداسیون پیشرفته می‌شود. برای بررسی این موضوع که چگونه یون‌های معدنی محلول بر روی میزان رنگ‌بری فتوکاتالیستی RO16 تأثیر دارد، نمک Na_2CO_3 ، $NaHCO_3$ ، Na_2SO_4 ، $NaNO_3$ و $NaCl$ انتخاب شد. در شرایط pH طبیعی و TiO_2 برابر ۰/۴ گرم بر لیتر، مقدار یکسان ۲/۵ میلی‌مول از این نمکها استفاده شد. شکل ۵، اثر آنیون‌ها را بر روی رنگ‌بری فتوکاتالیستی RO16 نشان می‌دهد.

پارامترهای k (ثابت سرعت) و R^2 (ضریب همبستگی) فرایند رنگ‌بری در جدول ۳ نشان داده شده است. اثر تأخیری مشاهده شده بر رنگ‌بری فتوکاتالیستی RO16 از دستور زیر پیروی می‌کند $SO_4^{2-} < NO_3^- < Cl^- < HCO_3^- < CO_3^{2-}$ اثرات بازدارنده آنیون‌ها می‌تواند به‌صورت واکنش حفره‌های مثبت و رادیکال هیدروکسیل با آنیون‌ها شرح داده شود، که به‌عنوان خورنده‌های OH^\bullet و $h\nu_{VB}^+$ رفتار می‌کنند و باعث طولانی شدن حذف رنگ می‌شوند [۱ و ۲۲].



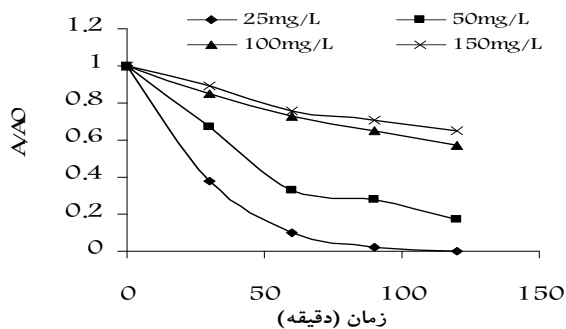
شکل ۵- بررسی تأثیر آنیون‌ها در رنگ‌بری رنگ RO16



شکل ۳- تأثیر میزان بار TiO_2 بر میزان رنگ‌بری رنگ RO16

۳-۲- اثر غلظت اولیه رنگ

برای مطالعه اثر غلظت رنگ بر میزان رنگ‌بری، غلظتهای RO16 از ۲۵ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر مورد استفاده قرار گرفت و سایر پارامترها ثابت نگه داشته شد، یعنی pH طبیعی و TiO_2 برابر ۰/۴ گرم در لیتر. شکل ۴ میزان کاهش رنگ را با افزایش زمان تابش در غلظتهای اولیه گوناگون رنگ نشان می‌دهد (۲۵، ۵۰، ۱۰۰، و ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر). با توجه به جدول ۲ بهترین کارایی فرایند در میزان رنگ‌زای ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر است. همان‌طور که شکل ۲ نشان می‌دهد، سینتیک درجه ۱ در رابطه با RO16 قابل اجراست. به هر حال، ثابت ظاهری نسبت رنگ‌بری بستگی به غلظت اولیه رنگ دارد. راندمان تجزیه رنگ با افزایش غلظت رنگ، کاهش می‌یابد. دلیل فرض شده این است که در غلظتهای بالای رنگ، مکان‌های فعال به‌وسیله یون‌های رنگ پوشیده می‌شود و در نتیجه تولید رادیکال‌های OH^\bullet روی سطح کاتالیست کاهش می‌یابد. دلیل دیگر برای این نتایج می‌تواند اثر UV-Screening خود رنگ باشد. در غلظت بالای رنگ، مقدار عمده‌ای از UV به جای آنکه توسط ذرات TiO_2 جذب شود ممکن است توسط ملکولهای رنگ جذب شود که این موضوع راندمان واکنش کاتالیستی را به‌خاطر کاهش غلظت OH^\bullet و O_2^- ، کاهش دهد [۱]. دلیل دیگری که می‌تواند وجود داشته باشد، مداخله محصولات واسطه‌ای است که طی تجزیه مولکول‌های رنگ مادر تشکیل شده‌اند [۲۱].



شکل ۴- بررسی تأثیر غلظت رنگ‌زا در رنگ‌بری رنگ RO16

جدول ۳- پارامترهای k و R² برای بررسی تأثیر آنیون‌های گوناگون در

رنگ‌بری رنگ RO16

آنیون‌ها	RO16	
	K(L mol ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
شاهد	۰/۰۲۷	۰/۹۸۳۷
نیترات	۰/۰۲۰۹	۰/۹۸۴۷
سولفات	۰/۰۲۵۳	۰/۹۸۹۵
بی‌کربنات	۰/۰۰۵۳	۰/۸۰۹۱
کربنات	۰/۰۰۳۸	۰/۸۷۲۱
کلراید	۰/۱۶۴	۰/۹۸۲۹

۴-۳ اثر pH

از آنجایی که پسابهای رنگی صنایع pHهای مختلفی دارند، بنابراین رنگها هم روش تجزیه متفاوتی دارند؛ به همین علت، آزمایش‌های مقایسه‌ای در سه مقدار pH انجام گرفت. یک آزمایش در pH کاملاً اسیدی (pH برابر ۲)، یک آزمایش در pH کاملاً بازی (pH برابر ۱۰/۵) و دیگری در pH خنثی (برای RO16، pH برابر ۶/۵).

نتایج مطالعات شاهد نشان داد که pH اولیه محلول رنگ، اثر ناچیزی بر روی شیمی رنگ RO16 دارد. نقطه بار صفر^۱ برای ذرات TiO₂، pH_{pzc}=6.8 است. سطح TiO₂ در محیط اسیدی بار مثبت دارد (pH<6.8)؛ بنابراین جذب الکترواستاتیک بین سطوح بار مثبت TiO₂ و رنگهای آنیونی وجود دارد. همان‌طور که pH سیستم افزایش می‌یابد، تعداد مکان‌هایی که بار منفی دارند نیز بیشتر می‌شود. مکان‌های سطحی با بار منفی بر روی TiO₂، تمایلی به جذب آنیون‌های رنگ ناشی از دفع الکترواستاتیک ندارند. همچنین جذب کمتر RO16 در pH قلیایی ناشی از حضور یون‌های اضافی OH⁻ است که با آنیون‌های رنگی برای مکان‌های جذب رقابت می‌کنند.

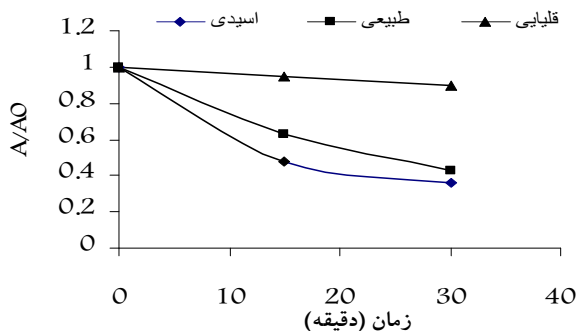
همان‌طور که در شکل ۵ و جدول ۳ نشان داده شد، آنیون سولفات اثر ناچیزی بر روی میزان رنگ‌بری دارد، بنابراین H₂SO₄ و NaOH برای تعدیل pH محلول رنگ استفاده می‌شوند.

اثر pH روی رنگ‌بری RO16 در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول ۴ ملاحظه می‌گردد، دستور ثابت سرعت برای رنگ RO16 به صورت زیر است

$$pH_{acidic} > pH_{natural} > pH_{alkaline}$$

۵-۳ معدنی سازی فتوکاتالیستی RO16

به منظور ارزیابی درجه معدنی سازی به دست آمده در طول تصفیه فتوکاتالیستی، از آزمایش COD استفاده شد. کاهش پارامتر COD اندازه‌گیری شده منجر به این واقعیت می‌شود که مولکول‌های رنگ



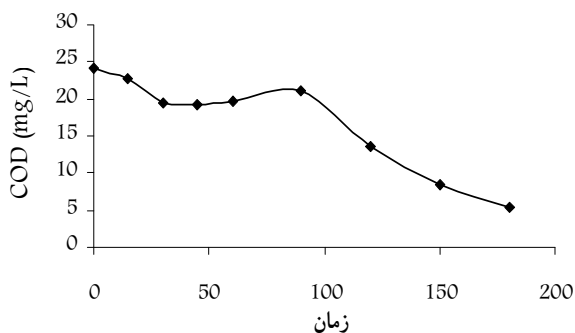
شکل ۶- بررسی تأثیر pH در رنگ‌بری رنگ RO16

جدول ۴- پارامترهای k و R² برای بررسی تأثیر pH های گوناگون در

رنگ‌بری رنگ RO 16

pH	RO 16	
	K(L mol ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
اسیدی	۰/۰۳۷	۰/۹۲۸۲
طبیعی	۰/۰۲۷۸	۰/۹۹۶۴
قلیایی	۰/۰۰۳۳	۱

به ترکیباتی با وزن مولکولی کمتر می‌شکنند و در نتیجه محصولات واسطه باز هم بر COD تأثیر می‌گذارند. پس از رنگ‌بری محلول، COD شدیداً کاهش می‌یابد و به وضعیت ثابتی می‌رسد و با ادامه اکسیداسیون توسط فرایند، تجزیه و ترکیبات پایدار ادامه می‌یابد و در نهایت معدنی سازی کامل محصولات واسطه رخ می‌دهد. شکل ۷ کاهش میزان COD را در راکتور فتوکاتالیستی با گذشت زمان نشان می‌دهد. در این مطالعه پس از به دست آمدن شرایط بهینه بهره‌برداری از فرایند نانوفتوکاتالیستی، آزمایش‌ها بر روی پساب واقعی یک صنعت نساجی صورت گرفت. میزان رنگ‌بری از پساب با استفاده از اسپکتوفتومتر و میزان معدنی سازی مواد آلی موجود در پساب با استفاده از آزمایش COD انجام گرفت. شکل ۸ و ۹ به ترتیب میزان رنگ‌بری و کاهش COD پساب واقعی را نشان می‌دهد.



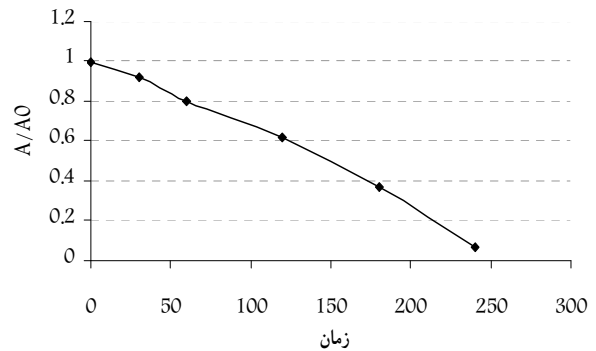
شکل ۷- کاهش میزان COD رنگ سنتتیک RO16 با گذشت زمان در راکتور فتوکاتالیستی

¹ Point of Zero Change (pzc)

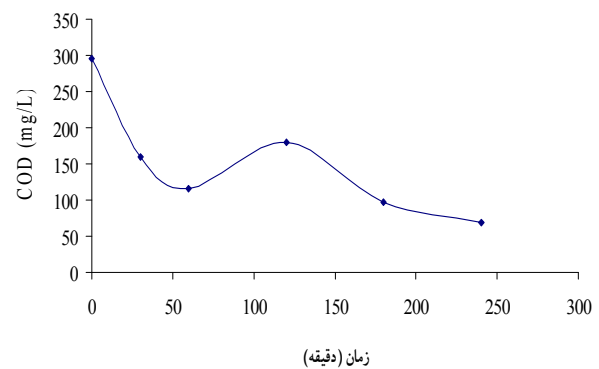
در پژوهشی دیگر نسبت غلظت اولیه مواد آلی متیلن بلو و کلروفنل در مدت زمان تابش ۴ تا ۲۰ ساعت به ترتیب از ۱ به صفر و ۰/۲۵ کاهش یافته است [۱۹]. در این تحقیق میزان ۷۸ درصد کاهش COD مشاهده شد. در بررسی روند معدنی‌سازی این سیستم، کاهش بار آلی ترکیباتی همچون استات، فرمات و اکسالات به صفر میلی‌مول گزارش شده است [۱۸]. افزایش یون‌های معدنی نیترات و سولفات طی فرایند نانوفتوکاتالیستی به ترتیب از ۰/۱ و ۰ تا ۰/۲۵ و ۱۰ مشاهده گردیده است [۲۱].

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه رنگ RO16 با استفاده از راکتور فتوکاتالیستی در حضور نانو ذرات دی اکسید تیتانیم به صورت دوغاب به خوبی رنگ‌بری و معدنی‌سازی شد. اثر پارامترهای بهره‌برداری مثل بارگذاری TiO_2 ، غلظت رنگ‌زا، حضور آنیون‌های CO_3^{2-} ، HCO_3^- ، NO_3^- ، SO_4^{2-} و Cl^- و pH مورد بررسی قرار گرفت. Na_2CO_3 و پس از آن NaHCO_3 بیشترین اثر تأخیری را بر فرایند فتوکاتالیستی دارند. سینتیک رنگ‌بری فتوکاتالیستی برای رنگ RO16 از معادله درجه یک پیروی می‌کند. در طول فرایند فتوکاتالیستی محصولات واسطه آلی تشکیل می‌شوند که باعث می‌شوند میزان COD محلول در بازه ثابتی قرار بگیرد و پس از آن مجدداً COD کاهش می‌یابد و در نهایت معدنی‌سازی کامل رنگ صورت می‌گیرد. در کاربرد این روش در مقیاس بزرگ، جداسازی و بازیافت ذرات کاتالیست از فاضلاب تصفیه شده، فرایندی وقت‌گیر و گران قیمت است و به علاوه عمق نفوذ نور UV به خاطر جذب قوی توسط ذرات کاتالیست و رنگهای محلول کاهش می‌یابد و این مشکل با غیر متحرک کردن ذرات کاتالیست بر روی سطوح ننگه دارنده مناسب، مرتفع می‌گردد. میزان کاهش COD و معدنی‌سازی نمونه سینتتیک (نمونه دست‌ساز اولیه) توسط فرایند نانوفتوکاتالیزی به شدت کاهش یافته و میزان کاهش آن پس از زمان ۱۸۰ دقیقه در حدود ۸۲/۰۱ درصد می‌باشد که مقدار قابل توجهی است. طبق نتایج موجود، میزان معدنی‌سازی و کاهش COD در نمونه پساب صنعت نساجی طی ۲۴۰ دقیقه تابش در فرایند نانوفتوکاتالیستی ۷۷/۱ درصد است.



شکل ۸- رنگبری از پساب واقعی صنعت نساجی



شکل ۹- کاهش COD بر حسب زمان

۳-۶- مقایسه نتایج با سایر تحقیقات مشابه

در مطالعاتی که بر روی بررسی کارایی فرایند فتوکاتالیستی در حذف رنگ صورت گرفته، نشان داده شده که نتایج مشابهی از نظر شرایط بهینه بهره‌برداری در مورد این نوع سیستم وجود دارد که در آنها میزان بهینه TiO_2 ۰/۳ گرم بر لیتر گزارش شده است [۱۷]. در تحقیقی دیگر میزان ۰/۵ گرم بر لیتر به عنوان شرایط بهینه مصرف TiO_2 بیان گردیده است [۱۰]. در این تحقیق میزان ۰/۴ گرم بر لیتر به دست آمد.

در بررسی کارایی سیستم در کاهش بار آلی در سایر تحقیقات، نتایج بسیار خوبی در مورد کاهش بار آلی محلولها توسط این سیستم گزارش شده است؛ مثلاً درصد حذف TOC تا حداکثر ۷۵ درصد مشاهده گردیده است [۲۰].

۵- مراجع

- 1- Konstantinou, I.K., and Albanis, T.A. (2004). "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations. A review." *Appl. Catal. B: Environ.*, 49 (1), 1-14.
- 2- Zollinger, H. (1991). *Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*, 2nd Ed., VCH, USA.
- 3- Weber, J., Stickney, V.C. (1993). "Integrating conservation targets into water projections." *Wat. Res.*, 27, 63.

- 4- Ràfols, C., Barceló, D. (1997). "Determination of mono- and disulphonated azo dyes by liquid chromatography-atmospheric pressure ionization mass spectrometry." *J. Chromatography A.*, 777 (1-2), 177-192.
- 5- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., and et al. (2001). "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water." *Appl. Catal. B: Environ.*, 31 (2), 145-157.
- 6- Pagga, U., Bruan, D. (1986). "The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests." *Chemosphere*, 15 (4), 479-491.
- 7- Alaton, I.A. (2002). "Advanced oxidation of a rective dyesbath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes." *Water Res.*, 36 (5), 1143-1154.
- 8- Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., and et al. (2002). "Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4." *Chemosphere.*, 46 (8), 1173-1181.
- 9- Saquib, M., Muneer, M. (2003). "TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions." *Dyes Pigments.*, 56 (1), 37-49.
- 10- Caliman, A.F., Cojocaru, C., Antonidis, A., and Poullos, I. (2006). "Optimized photocatalytic degradation of Alcian Blue 8 GX in the peresence of TiO₂ suspensions." *J. Hazard. Mater.*, 144 (1-2), 265-273.
- 11- Patil, S.S., and Shinde, V.M. (1988). "Biodegradation studies of aniline and nitrobenzene in aniline plant wastewater by gas chromatography." *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1160.
- 12- Alaton, I. A. (2003). "A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater." *Color. Technol.*, 119, 345-353.
- 13- Pagga, U., and Taeger, K. (1994). "Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge." *Wat. Res.*, 28 (5), 1051.
- 14- Styliidi, M., Dimitris, I. K., and Xenophon, E.V. (2003). "Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions." *Appl.Catal.B: Environ.*, 40 (4), 271-286.
- 15- Mahmoodi, N.M. Arami, M., Limaee, N.Y., and et al. (2006). "Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor." *J.Colloid Interface Sci.*, 295 (1), 159-164.
- 16- So, C.M., Cheng, M.Y., YU, J. C., and et al. (2002). "Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation." *Chemosphere.*, 46 (6), 905-912.
- 17- Kaur, S., and Singh, V. (2007). "TiO₂ mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation." *J. Haz. Mat.*, 141 (1), 230-236.
- 18- Mahmoodi, N. M., Arami, M., and Yuosefi, N. (2007). "Nanophotocatalysis using immobilized titanium dioxide nanoparticle: Case study of Butachlor." *Mater. Res. Bulletin.*, 42 (5), 797-806.
- 19- Lin, C., and Lin, K. S. (2007). "Photocatalytic oxidation of toxic organohalides with TiO₂/UV: The effects of humic substances and organic mixtures." *Chemosphere.*, 66 (10), 1872- 1877.
- 20- Silva, C. G., Wang, W., and Faria, J. L. (2006). "Photocatalytic and photochemical degradation of mono-,di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation." *J. PhotoChemistry. and Photobiology A: Chemistry*, 181 (2-3), 314-324.
- 21- Mahmoodi, N.M. (2006). "Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nanophotocatalysis using immobilized nanoparticles of titanium dioxide." *Colloid. Surface, A: Physicochem. Eng. Aspects*, 290 (1-3), 125-131.
- 22- Tang, W.Z. (1997). "TiO₂/UV photodegradation of azo dyes in aqueous solutions." *Environ. Technol.*, 18, 1-12.
- 23- Grzechulska , and J., Morawski, A.W. (2002). "Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide." *Appl. Catal. B: Environ.*, 36, 45-51.
- 24- Davis, R.J. (1994). "Photocatalytic decolorization of wastewater dyes." *Wat. Environ. Res.*, 66, 50.
- 25- Zielinska, B., Grzechulska, J., and Grzmil, B. (2001). "Photocatalytic degradation of reactive Black 5-A comparison between TiO₂-Tytanpol A11 and TiO₂-Degussa P25 photocatalysts." *Appl. Catal. B: Environ.*, 35, L1-L7.