

مقایسه فرایندهای مختلف اکسایش پیشرفته بر پایه ازن دهی و پرتو دهی فرابنفش برای تصفیه پساب حاوی مواد رنگزای واکنش پذیر

Comparison of Various Advanced Oxidation Processes Based on Ozonation and UV Irradiation for Treatment of Wastewater-Containing Reactive Dyes

علی رضا تهرانی بقاء، حمیده نیک کار

تهران، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، گروه رنگ و محیط زیست، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۱/۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۲/۱۴

چکیده

در این پژوهش، تصفیه پساب‌های نساجی شبیه‌سازی شده با فرایندهای اکسایش پیشرفته بر پایه ازن دهی و پرتو دهی فرابنفش به تنهایی و به‌طور ترکیبی بررسی شد. بدین منظور دو منبع نوری فرابنفش (لامپ UV-C، ۹W، کم فشار و لامپ UV-C، ۱۵۰W، با فشار متوسط) استفاده و اثر هر یک به تنهایی و در ترکیب با فرایند ازن دهی معین شد. از سه رنگزای واکنش پذیر تجاری مرسوم آبی ۴، قرمز ۴۵ و نارنجی ۱۴ استفاده شد. سرعت فرایند رنگبری و بازده حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) پساب با سامانه‌های مختلف اکسایش در pH خنثی و قلیایی مطالعه شد. پرتو دهی فرابنفش با استفاده از لامپ‌های کم فشار و فشار متوسط UV-C باعث افزایش بازده حذف COD و کل کربن آلی (TOC) پساب شد. نتایج نشان داد، صرف‌نظر از ساختار مواد رنگزا، رنگبری کامل ۱۰۰٪، حذف COD بیش از ۹۵٪ و حذف TOC ۵۶٪ با استفاده از ترکیب فرایند ازن دهی و پرتو دهی فرابنفش امکان پذیر است.

مقدمه

مواد شیمیایی و رنگزاهای مصرفی متفاوت است. به‌طور معمول اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی (BOD) پساب صنایع نساجی در محدوده ۳۰۰-۵۰۰ mg/L و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) آن در محدوده ۵۰۰-۱۰۰۰ mg/L قرار می‌گیرد [۲]. حداکثر مقادیر BOD و COD مجاز پساب تصفیه شده این صنایع برای تخلیه به آب‌های سطحی به ترتیب ۳۰ و ۱۰۰ mg/L معین شده است [۳].

از روش‌های بسیار مؤثر و سریع در رنگبری از پساب‌های آلوده نساجی استفاده از فرایندهای اکسایش شیمیایی است. مراجع متعددی در زمینه کاربرد فرایندهای ازن دهی (O₃) [۴-۶] و فرایندهای نور کاتالیزوری در

مصرف آب و مواد شیمیایی در صنایع نساجی بسیار زیاد است و بسیاری از مواد شیمیایی مصرفی در این صنایع (از جمله مواد رنگزا) نیز به‌طور معمول قابلیت تجزیه بیولوژیکی کمی دارند و در برابر تصفیه بیولوژیکی مقاومت نشان می‌دهند. در نتیجه، آلودگی پساب در این صنایع بسیار زیاد است [۱]. از این‌رو، ارائه راهکارهای مؤثر و سریع در تصفیه پساب‌های آلوده رنگی صنایع نساجی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده و توجه طیف گسترده‌ای از پژوهشگران را به خود جلب کرده است.

پساب صنایع نساجی معمولاً بار آلودگی بسیار زیادی دارد و مقدار آلودگی آن وابسته به حجم تولید و نوع لیف،

کلمات کلیدی

اکسایش پیشرفته، ازن دهی، پرتو دهی فرابنفش، پساب نساجی، رنگزای واکنش پذیر

روش‌های اکسایش نیست و تلفیق و استفاده هم‌زمان روش‌های اکسایش (UV/O₃، UV/H₂O₂، O₃/H₂O₂، UV/H₂O₂/Catalyst) معمولاً باعث حصول بازده بیشتر می‌شود که از مجموع آثار جداگانه هر فرایند اکسایش زیادتر و بیشتر است [۱۹].

در این پژوهش، فرایند رنگبری سه رنگزای متفاوت و پرمصرف در صنعت نساجی در مجاورت اکسندهای مختلف به تنهایی و در ترکیب با یکدیگر بررسی شده است. برای بررسی بازده تخریب ساختار اولیه رنگزا از اندازه‌گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی و کل کربن آلی در محلول بهره گرفته شده است. با توجه به اینکه در این کار پژوهشی، اثر وجود دو نوع مختلف از منابع تولید پرتو فرابنفش (لامپ‌های کم فشار و فشار متوسط UV-C) به همراه فرایند از ندهی بررسی شده، پژوهش حاضر از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است.

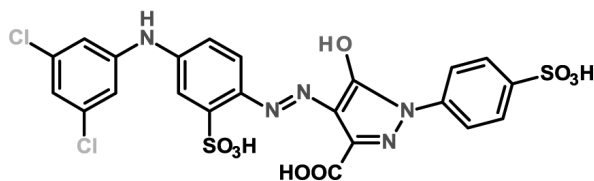
تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در این آزمون از سه رنگزای واکنش‌پذیر با درجه خلوص تجاری استفاده شد. ساختار رنگزاهای C.I. Reactive Orange 14 (RO14) و C.I. Reactive Blue 4 (RB4) را در شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگزای واکنش‌پذیر استفاده شده.

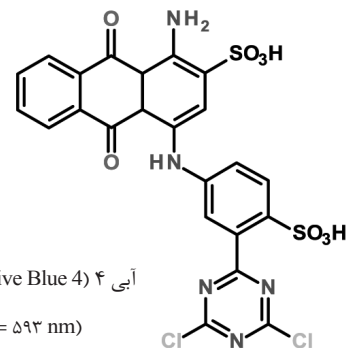
معرض پرتو فرابنفش (UV) [۱۱-۱۷] در تصفیه پساب‌های رنگی وجود دارند. از ندهی (O₃) از جمله روش‌های اکسایش است که می‌تواند مواد آلی موجود در پساب را بسیار سریع و بدون تولید لجن اکسید کرده و به ترکیبات کوچک‌تر تجزیه کند. فرایند از ندهی در مقادیر pH اسیدی و قلیایی امکان‌پذیر است. از ندهی در pHهای قلیایی رادیکال‌های اکسنده بسیار قوی‌تر از جمله رادیکال هیدروکسیل تولید کرده که در کاهش بار آلودگی بسیار مؤثر و قوی‌تر از از ندهی مولکولی عمل می‌کند [۱۲، ۱۳]. از طرف دیگر، طیف گسترده‌ای از فرایندهای نور کاتالیزوری در مجاورت UV/H₂O₂ و با استفاده از کاتالیزورهای مختلف (Fe³⁺ و TiO₂) انجام شدنی است که وجه مشترک تمام این روش‌های اکسایش پیشرفته تولید رادیکال‌های آزاد از جمله رادیکال بسیار فعال هیدروکسیل (•OH) است.

در تعدادی از مقالات به کارگیری فرایندهای اکسایش O₃، UV/O₃ و UV/H₂O₂ برای رنگبری از پساب‌ها رنگی نساجی بررسی و نشان داده شده است که زمان مورد نیاز برای رنگبری کامل افزون بر نوع فرایند به کار رفته به ساختار شیمیایی مواد رنگزا نیز بستگی دارد. نتایج نشان می‌دهد، سرعت رنگبری فرایند O₃ و UV/O₃ تفاوت بسیار ناچیزی با یکدیگر دارد [۱۴-۱۶]. در مقایسه، تعدادی از مقالات نیز به افزایش بازده تخریب ساختار ماده رنگزا در محلول با روش UV/O₃ نسبت به از ندهی به تنهایی دلالت دارد [۱۷، ۱۸]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، بازده و سرعت رنگبری به تنهایی معیار خوبی برای ارزیابی



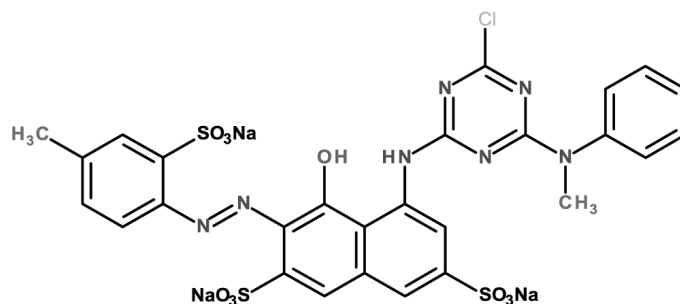
نارنجی ۱۴ (C.I. Reactive Orange 14)

RO14 ($\lambda_{\max} = 413 \text{ nm}$)



آبی ۴ (C.I. Reactive Blue 4)

RB4 ($\lambda_{\max} = 593 \text{ nm}$)



قرمز ۴۵ (C.I. Reactive Red 45)

RR45 ($\lambda_{\max} = 541 \text{ nm}$)

شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگزای واکنش‌پذیر استفاده شده.

محلول‌های رنگی با غلظت ۲۰۰ ppm (mg/L) با استفاده از آب مقطر تهیه شد. نمونه‌برداری از محلول در فواصل زمانی مشخص تا ۶۰ min انجام گرفت و جذب آن با دستگاه طیف‌نورسنج UV-Vis معین شدند. برای ارزیابی بازده رنگبری در زمان t می‌توان از معادله (۱) استفاده کرد که در آن C_0 غلظت اولیه ماده رنگزا و C_t غلظت ماده رنگزا در زمان t است:

$$R \% = 100 \times \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \quad (1)$$

سینتیک فرایند رنگبری به‌طور معمول از معادله درجه یک پیروی می‌کند و برای پیدا کردن ثابت سرعت رنگبری می‌توان از معادله (۲) استفاده کرد. اگر لگاریتم غلظت در زمان‌های مختلف بر حسب زمان رسم شود، با فرض پیروی سینتیک فرایند رنگبری از این معادله، شیب خط مستقیم برازش شده معادل با ثابت سرعت فرایند رنگبری است:

$$\frac{-dc}{dt} = k[C] \Rightarrow -\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k.t \quad (2)$$

اندازه‌گیری COD و TOC نمونه‌های پساب براساس روش بازروانی (reflux) بسته و با ارزیابی گرماسنجی مطابق روش‌های استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) و روش شماره ۸۰۰۰ و ۱۰۱۲۸ شرکت Hach انجام شد. برای اندازه‌گیری COD، محلول مورد آزمون به‌مدت ۲ h در دمای 150°C در واکنش با پتاسیم دی‌کرومات در محیط اسیدی قرار گرفت. مواد اکسیدشدنی با یون دی‌کرومات واکنش داده و باعث تغییر رنگ محلول شدند. تغییرات رنگی ایجاد شده با دستگاه طیف‌نورسنج ارزیابی و با استفاده از منحنی کالیبره کردن مقدار COD محلول محاسبه شد. برای اندازه‌گیری TOC، نمونه پساب با استفاده از سدیم پرسولفات در محیط اسیدی در دمای 110°C و به‌مدت ۲ h اکسید شد. گاز کربن دی‌اکسید 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 جذب‌سنجی و منحنی‌های کالیبره قابل محاسبه است.

نتایج و بحث

اثر فرایندهای اکسایش بر مقدار حذف رنگ پساب

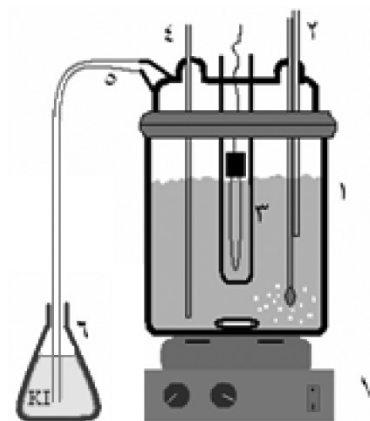
فرایندهای مختلف اکسایش با استفاده از فرایندهای پرتودهی فرابنفش و ازن‌دهی به تنهایی و در ترکیب با یکدیگر روی محلول‌های حاوی مواد رنگزای RB4، RR45 و RO14 انجام گرفت. در این آزمون‌ها غلظت اولیه مواد رنگزا 200 mg/L و حجم محلول ۱ L در نظر گرفته شد. منحنی‌های طیف جذبی مربوط به رنگزای RB4 طی فرایند UV/O_3 و در زمان‌های مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، رنگبری کامل ۱۰۰٪ طی زمان‌های بسیار کوتاه امکان‌پذیر است. پیک مربوط به حلقه‌های آروماتیکی ساختار ماده

و C.I. Reactive Orange 14 (RO14) و طول موج حداکثر جذب (λ_{max}) آنها در شکل ۱ آمده است.

برای جذب‌سنجی محلول‌ها از دستگاه اندازه‌گیری UV-Vis دو پرتوی Lambda 25 Perkin-Elmer و برای اندازه‌گیری pH و رسانایی محلول از دستگاه اندازه‌گیری Mettler Toledo مدل S47 استفاده شد. برای تولید ازن از مولد گاز ازن ۱۰ g/h ساخت شرکت فناوری سبز و برای حصول بازده بیشتر دستگاه، از گاز اکسیژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ استفاده شد. کنترل دبی گاز با جریان‌سنج Besta مدل LZB-3WB ساخت تایوان و اندازه‌گیری مقدار ازن در جریان خروجی با دستگاه اندازه‌گیری Orbisphere مدل ۳۶۰۰ ساخت Switzerland انجام شد. در این پژوهش، دو نوع لامپ UV-C یکی لامپ کم فشار جیوه‌ای TUV PL-S (۹W) ساخت Philips و دیگری لامپ با فشار متوسط UVOX (۱۵۰W) ساخت Arda استفاده شد.

روش‌ها

برای بررسی فرایند رنگبری از پساب، راکتور شیشه‌ای از جنس پیرکس به حجم ۲ L (قطر داخلی ۱۲ cm و ارتفاع ۱۵ cm) به کار گرفته شد. غلظت اولیه مواد رنگزا ۲۰۰ ppm و حجم پساب ۱ L در نظر گرفته شد. لامپ UV با محافظ شیشه‌ای از جنس کوارتز به‌طور عمودی در مرکز این راکتور تعبیه شد. طرح کلی راکتور استفاده شده برای بررسی فرایند رنگبری در شکل ۲ نشان داده شده است. در این سامانه، جریان خروجی مولد ازن با شلنگ تفلون به بخش پایینی (کف) راکتور هدایت شده و با پخش‌کننده داخل محلول منتشر می‌شود. همزن مغناطیسی وظیفه همزدن محلول را بر عهده دارد. برای خنثی‌سازی، گاز ازن واکنش نکرده با لوله به داخل محلول پتاسیم یدید 40 g/L هدایت شد. در تمام آزمون‌ها جریان گاز ورودی اکسیژن به داخل مولد 0.8 L/min کنترل و تنظیم شد و محلول با سرعت اسمی ۱۰۰۰ rpm همزده شد. در آزمون‌هایی که از لامپ با فشار متوسط استفاده شد، دمای محلول داخل راکتور تا 55°C افزایش یافت و هیچ کنترلی برای کاهش دمای واکنش انجام نشد.



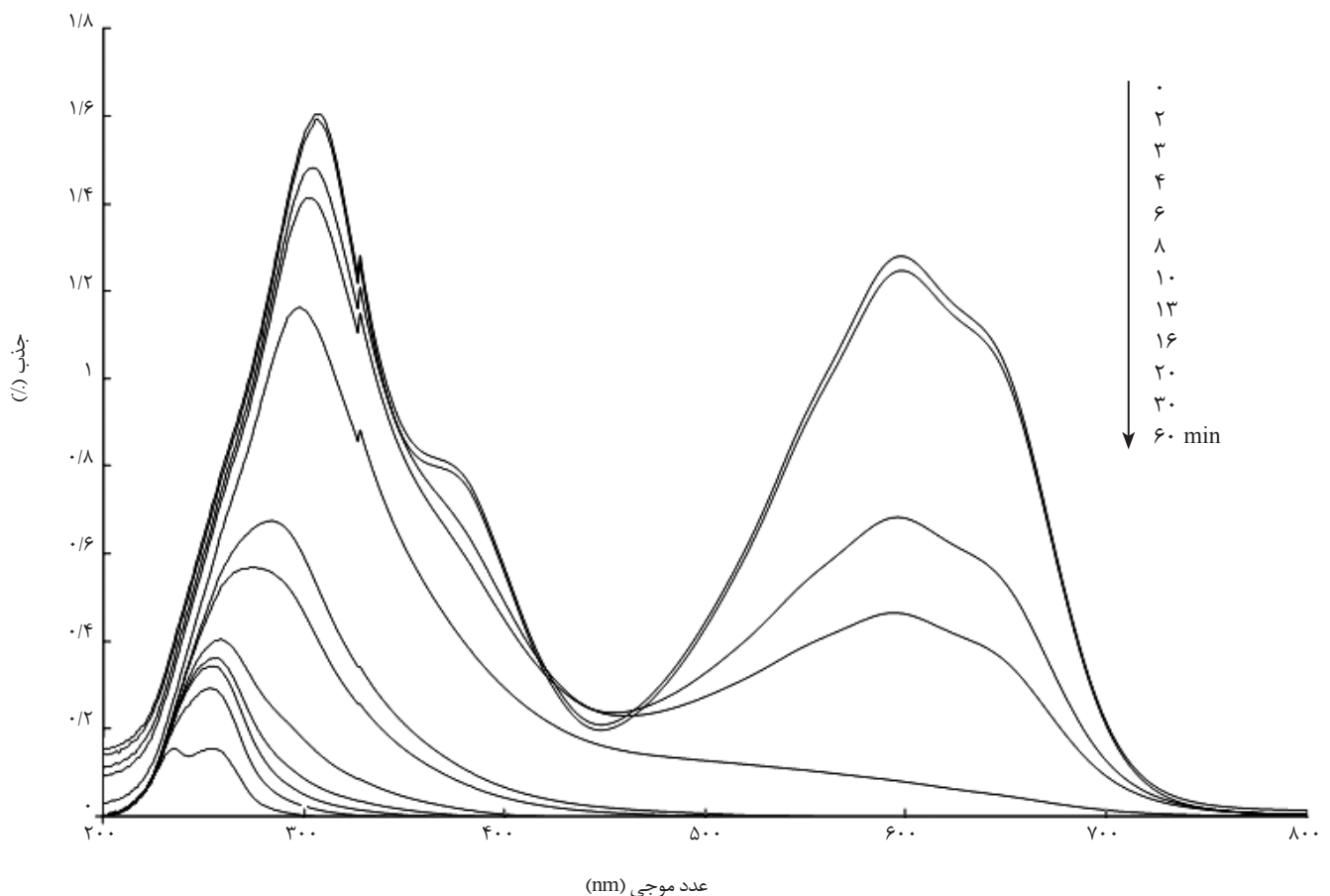
شکل ۲- طرحی از راکتور استفاده شده برای فرایند رنگبری با استفاده از روش ازن‌دهی و پرتودهی فرابنفش: (۱) راکتور شیشه‌ای، (۲) لوله ورودی مخلوط اکسیژن و ازن، (۳) لامپ فرابنفش با روکش کوارتز، (۴) لوله نمونه‌برداری از محلول، (۵) مجرای خروجی گاز، (۶) محلول پتاسیم یدید و (۷) همزن مغناطیسی.

ثابت‌های سرعت بسیار بیشتر از فرایند پرتودهی فرابنفش به تنهایی است. بازده رنگبری در زمان ۶ min برای هر سه رنگزا بیشتر از ۵۸٪ حاصل شده است. به نظر می‌رسد، ساختار شیمیایی ماده رنگزا بر سرعت فرایند رنگبری اثر گذار است. بنابراین، مقاومت شیمیایی ساختارهای مواد رنگزا در برابر عوامل اکسایش مثل ازن عامل تفاوت در سرعت رنگبری و تخریب است [۲۰]. فرایند ازن‌دهی در محیط قلیایی (۱ g/L سدیم هیدروکسید) سبب می‌شود تا بخشی از مولکول‌های ازن در محلول به رادیکال هیدروکسیل تبدیل شوند که قدرت اکسایش بیشتری نسبت به ازن به شکل مولکولی دارد.

در رنگزاهای RO14 و RR45 تفاوت بین ثابت‌های سرعت رنگبری بسیار کم است. ثابت سرعت رنگبری فقط در رنگزای RB4 در شرایط O_3 در محیط قلیایی بیشتر از ازن‌دهی به تنهایی است. در توجیه این مطلب باید عنوان کرد، اگرچه رادیکال هیدروکسیل قدرت اکسندهی بیشتری نسبت به ازن مولکولی دارد، اما، قدرت حمله انتخابی مولکول‌های ازن به ساختار رنگساز رنگزا بسیار محتمل‌تر از حمله رادیکال هیدروکسیل است. رادیکال‌های هیدروکسیل به‌طور غیرگزینشی به تمام مواد آلی موجود در محلول حمله می‌کنند. از این‌رو دور از انتظار نیست، اگر سرعت رنگبری برای هر دو فرایند

رنگزا در محدوده ۲۰۰ nm تا ۴۰۰ nm نیز کاهش قابل ملاحظه‌ای را طی مدت ۶۰ min نشان می‌دهد. نتایج مربوط به رنگبری از محلول‌ها با استفاده از فرایندهای مختلف اکسایش در جدول ۱ فهرست و خلاصه شده است.

برای مقایسه بین بازده حذف رنگ، ثابت‌های سرعت سینتیکی مرتبه اول به همراه بازده حذف رنگ در زمان ۶ min از آغاز فرایند اکسایش گزارش شده است. زمان ۶ min تنها برای مقایسه بازده رنگبری بین روش‌های مختلف انتخاب شده است و در زمان‌های کمتر از ۲۰ min رنگبری کامل از محلول‌های رنگزا در معرض فرایندهای شامل ازن‌دهی حاصل می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ثابت‌های سرعت رنگبری در اثر فرایند پرتودهی فرابنفش بسیار کوچک است که نشان می‌دهد، مواد رنگزای استفاده شده، پایداری و مقاومت شیمیایی زیادی در برابر تجزیه و تخریب نور شیمیایی نشان می‌دهند. بنابراین، محلول‌های حاوی مواد رنگزای واکنش‌پذیر استفاده شده به‌سختی با تابش لامپ‌های UV-C قابل رنگبری هستند. از میان رنگزاهای بررسی شده نیز نتایج تقریباً یکسانی درباره رنگبری به‌دست آمده است. بازده رنگبری به واسطه ازن‌دهی در مقایسه با پرتودهی فرابنفش به مراتب بیشتر است و



شکل ۳- طیف UV-Vis مربوط به رنگزای RB4 طی فرایند UV/O_3 در زمان‌های مختلف.

جدول ۱- ثابت سرعت (k) و مقدار رنگبری پس از گذشت ۶ min از فرایندهای اکسایش به تنهایی و ترکیبی.

RR45		RO14		RB4		فرایند اکسایش
رنگبری (%)	k (min ⁻¹)	رنگبری (%)	k (min ⁻¹)	رنگبری (%)	k (min ⁻¹)	
۰/۵	۰/۰۰۱	۵/۲	۰/۰۰۴	۴/۸	۰/۰۰۱	UV(mp, ۱۵۰W)
۲۵/۹	۰/۰۴۶	۱/۸	۰/۰۰۱	۵/۳	۰/۰۰۳	UV(mp, ۱۵۰W) + NaOH
۶۶/۱	۰/۴۱۳	۶۲/۳	۰/۵۲۰	۵۸/۰	۰/۳۶۳	O ₃
۷۹/۱	۰/۳۹۷	۶۳/۲	۰/۴۹۸	۷۳/۱	۰/۴۷۹	O ₃ + NaOH
۶۵/۳	۰/۴۵۵	۹۲/۴	۰/۶۴۴	۶۷/۳	۰/۵۶۳	O ₃ /UV(lp, ۹W)
۷۷/۱	۰/۳۹۶	۵۵/۰	۰/۳۴۲	۸۱/۰	۰/۶۲۶	O ₃ /UV(lp, ۹W) + NaOH
۸۰/۳	۰/۵۹۵	۹۱/۳	۰/۶۵۶	۹۵/۴	۰/۶۸۳	O ₃ /UV(mp, ۱۵۰W)
۷۴/۶	۰/۳۱۳	۶۶/۲	۰/۵۲۷	۷۴/۴	۰/۵۱۸	O ₃ /UV(mp, ۱۵۰W) + NaOH

اثر فرایند اکسایش بر کاهش COD و TOC پساب

با اندازه‌گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) و کربن آلی کل (TOC) پساب در زمان‌های مختلف می‌توان تغییرات شیمیایی (تخریب و تجزیه) را در ماده اولیه ارزیابی کرد. از این‌رو، اندازه‌گیری مقدار تغییرات و TOC و COD اطلاعات به مراتب دقیق‌تر و مناسب‌تری نسبت به فرایند رنگبری برای ارزیابی و مطالعه اثر فرایندهای مختلف اکسایش ارائه می‌کند.

مقادیر اولیه COD و TOC مربوط به هر سه ماده رنگزا در غلظت ۲۰۰ mg/L در جدول ۲ آمده است. بازده حذف COD با فرایندهای مختلف اکسایش در جدول ۳ و نتایج مربوط به بازده حذف TOC در جدول ۴ آمده است.

همان‌طور که در جدول ۳ ملاحظه می‌شود، بازده حذف COD هر سه رنگزا در اثر فرایند پرتودهی فرابنفش به تنهایی کمترین مقدار و ترکیب فرایند ازن‌دهی و پرتودهی با لامپ UV-C ۱۵۰W با فشار متوسط بیشترین مقدار بوده است. قلیایی‌بودن محلول رنگزا (وجود ۱ g/L سدیم هیدروکسید) اثر مثبت بر بازده حذف COD فرایند ازن‌دهی و ازن‌دهی به همراه تابش لامپ کم فشار UV-C ۹W گذاشته است.

اگر چنین روندی در فرایند UV(mp, ۱۵۰W)/O₃ در مجاورت سدیم هیدروکسید مشاهده نمی‌شود. شاید یک دلیل برای توجیه این مسئله، پرتودهی لامپ فرابنفش UV(mp, ۱۵۰W) باشد که

جدول ۲- مقادیر اولیه COD و TOC مربوط به هر سه رنگزا در غلظت ۲۰۰ mg/L

ماده رنگزا	مقادیر اولیه COD (mg/L)	مقادیر اولیه TOC (mg/L)
RB4	۱۰۶ ± ۲	۳۴ ± ۱
RO14	۷۷ ± ۲	۲۰ ± ۱
RR45	۱۳۷ ± ۲	۴۱ ± ۱

یکسان یا نزدیک به یکدیگر باشد [۵، ۱۲].

ترکیب دو فرایند ازن‌دهی و پرتودهی فرابنفش در محیط آبی موجب تولید هیدروژن پراکسید و رادیکال هیدروکسیل در محلول می‌شود [۲۱]. در واقع، ترکیبی از انواع اکسندرها در محلول به وجود آمده و مصرف می‌شوند که در این بین باز هم رادیکال هیدروکسیل قوی‌ترین اکسنده موجود در محلول است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، فرایند ترکیبی UV/O₃ منجر به نتایج رنگبری به مراتب بهتری نسبت به فرایند ازن‌دهی و پرتودهی فرابنفش به تنهایی می‌شود.

این بدین مفهوم است که طی زمانی مشخص روش ترکیبی حتی از مجموع بازده دو فرایند به‌طور مجزا بازده بهتری دارد. سریع‌ترین فرایند رنگبری و بیشترین بازده در هر سه رنگزا مربوط به فرایند ازن‌دهی در مجاورت لامپ UV-C ۱۵۰W است. بازده رنگبری طی مدت ۶ min برای فرایند UV(mp, ۱۵۰W)/O₃ برای سه رنگزای RB4، RO14 و RR45 به ترتیب ۹۵/۴، ۹۱/۳ و ۸۰/۳٪ بوده است. محیط قلیایی استفاده شده اثر منفی بر بازده رنگبری UV(mp, ۱۵۰W)+O₃ نشان می‌دهد، در حالی که به نظر می‌رسد، سرعت رنگبری فرایند UV(lp, ۹W)/O₃ (ازن‌دهی در ترکیب با پرتودهی با لامپ کم فشار UV-C ۹W) در محیط قلیایی افزایش نشان می‌دهد.

در توجیه این مسئله باید دقت کرد، نوع و توان لامپ و توزیع انرژی طیفی آن نقش مهمی در تشکیل انواع رادیکال‌های هیدروپراکسیل دارد و ساختار شیمیایی ماده رنگزا از یک سو و وجود انواع مواد معدنی و شیمیایی از جمله سدیم هیدروکسید می‌تواند بر سرعت فرایند رنگبری اثر بگذارد [۵، ۱۲، ۲۲].

رنگبری محلول نمی‌تواند شاخص مناسب و خوبی برای نشان دادن قابلیت تخریب ساختار شیمیایی ماده رنگزا باشد [۴، ۱۷، ۲۳، ۲۴] و برای ارزیابی دقیق‌تر باید از روش‌های مختلف دیگری از جمله اندازه‌گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) بهره گرفت که در بخش بعدی بررسی شده است.

جدول ۳- بازده حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) محلول‌های حاوی مواد رنگزا پس از ۶۰ min فرایند اکسایش.

COD (%)			فرایند اکسایش
RR45	RO14	RB4	
۱۰/۹	۹/۹	۲۰/۹	UV(mp, ۱۵۰W)
۸/۸	۱۲/۰	۴/۰	UV(mp, ۱۵۰W) + NaOH
۷۳/۹	۶۱/۶	۷۳/۰	O ₃
۹۰/۶	۹۹/۳	۸۱/۹	O ₃ + NaOH
۸۱/۲	۷۸/۶	۷۸/۹	O ₃ /UV(lp, ۹W)
۹۶/۳	۹۴/۵	۷۵/۶	O ₃ /UV(lp, ۹W) + NaOH
۹۹/۴	۹۵/۹	۹۹/۵	O ₃ /UV(mp, ۱۵۰W)
۷۹/۸	۸۱/۲	۹۴/۳	O ₃ /UV(mp, ۱۵۰W) + NaOH

جدول ۴- بازده حذف کربن آلی کل (TOC) محلول‌های حاوی مواد رنگزا پس از ۶۰ min فرایند اکسایش.

TOC (%)			فرایند اکسایش
RR45	RO14	RB4	
۷/۴	۷/۷	۳/۶	UV(mp, ۱۵۰W)
۰/۶	۳/۷	۲/۹	UV(mp, ۱۵۰W) + NaOH
۳۹/۹	۴۳/۲	۳۳/۱	O ₃
۵۰/۰	۴۳/۷	۴۹/۳	O ₃ + NaOH
۴۸/۲	۴۴/۴	۵۳/۲	O ₃ /UV(lp, ۹W)
۵۳/۷	۴۷/۵	۵۵/۹	O ₃ /UV(lp, ۹W) + NaOH
۵۶/۵	۵۹/۳	۷۵/۵	O ₃ /UV(mp, ۱۵۰W)
۶۶/۷	۶۶/۳	۷۶/۹	O ₃ /UV(mp, ۱۵۰W) + NaOH

می‌تواند دمای محلول داخل راکتور را تا ۵۵°C افزایش دهد. این گرما باعث ناپایداری گاز ازن و تشکیل گونه‌های متفاوت رادیکالی با پایداری مختلف در ظرف واکنش می‌شود که می‌تواند بر سرعت و بازده حذف رنگ و COD اثرگذار باشد.

بازده فرایند اکسایش در کاهش کربن آلی کل محلول در جدول ۴ آمده است. مقادیر این جدول نشان‌دهنده مقدار تخریب ماده رنگزای آلی نسبت به محلول اولیه است و در واقع مقدار معدنی شدن مواد رنگزا (تبدیل شدن به کربن دی‌اکسید و آب) را نشان می‌دهد. مقادیر کربن آلی کل روندی مشابه حذف COD نشان می‌دهد، با این تفاوت که وجود سدیم هیدروکسید در محلول تقریباً در تمام موارد اثر مثبت در معدنی کردن مواد رنگزای موجود در محلول داشته است. به نظر می‌رسد، تولید رادیکال هیدروکسیل به واسطه ترکیب گاز ازن با سدیم هیدروکسید باعث افزایش بازده معدنی شدن مواد آلی موجود در پساب می‌شود.

پرتودهی فرابنفش با استفاده از لامپ‌های کم فشار و فشار متوسط UV-C نیز به روش مشابه باعث افزایش بازده حذف COD و TOC پساب شده است. فرایند O₃/UV(mp, ۱۵۰W) بیشترین بازده اکسایش را حاصل کرده است و صرف‌نظر از ساختار مواد رنگزا، حذف COD بیشتر از ۹۵٪ و حذف TOC ۵۶٪ و بیشتر با استفاده از این فرایند اکسایش امکان‌پذیر است.

تفاوت در مقادیر حذف COD و TOC در بین مواد رنگزای بررسی شده نیز بیانگر این مطلب است که ساختارهای شیمیایی مختلف مواد رنگزا در واکنش‌پذیری با انواع اکسندها از جمله ازن، پرتو فرابنفش، هیدروژن پراکسید، رادیکال‌های هیدروکسیل و هیدروپراکسیل متفاوت هستند. مواد شیمیایی حاصل از تجزیه و تخریب مواد رنگزا در اثر فرایند اکسایش معمولاً خودپایداری بیشتری نسبت به تجزیه اکسایشی پیدا می‌کنند. از این‌رو، روش‌های ارزیابی COD و TOC با استفاده از پتاسیم دی‌کرومات یا سدیم پرسولفات منجر به حصول

نتایج کمی متفاوت می‌شود که باید به آن توجه داشت. در هر حال روند مربوط به حذف رنگ، COD و TOC هر سه در یک راستا هستند که نشان‌دهنده بازده بیشتر فرایند ترکیبی UV/O₃ است. با وجود نتایج بسیار خوب و قابل توجه در رنگبری سریع و کاهش COD و TOC پساب حاوی مواد رنگزا با فرایند UV/O₃ به نظر می‌رسد، هزینه‌های اولیه و مصرف انرژی در چنین فرایندهایی به مراتب بیشتر از فرایند ازن‌دهی به تنهایی باشد. ملاحظات اقتصادی و سرمایه‌گذاری اولیه معین‌کننده انتخاب سامانه بهینه برای فرایند تصفیه پساب‌های رنگی است. با توجه به اینکه پساب صنایع نساجی و به‌ویژه پساب حاوی مواد رنگزای واکنش‌پذیر اغلب شامل مقادیر زیادی سدیم هیدروکسید و سایر نمک‌هاست، از این‌رو فرایند ازن‌دهی به تنهایی می‌تواند رنگبری از پساب را در زمان نسبتاً کوتاهی انجام دهد و کاهش COD و TOC پساب نیز قابل توجه است.

نتیجه‌گیری

پرتودهی فرابنفش با لامپ کم فشار یا فشار متوسط بازده رنگبری بسیار کمی را حاصل می‌کند. استفاده از روش ازن‌دهی به تنهایی یا در ترکیب با تابش فرابنفش لامپ UV-C اثر قابل توجهی بر رنگبری دارد، به طوری که در شرایط آزمایشگاهی پس از گذشت ۱۰ min از آغاز واکنش، پساب کاملاً بی‌رنگ می‌شود. وجود سدیم هیدروکسید به مقدار ۱ g/L در پساب باعث تغییرات اندکی در افزایش مقدار رنگبری می‌شود، در حالی که حذف COD در تمام فرایندها به جز فرایند O₃/UV(mp, ۱۵۰W)، افزایش قابل ملاحظه‌ای پیدا می‌کند. کاهش TOC محلول‌ها در تمام موارد با افزایش سدیم هیدروکسید به محلول افزایش می‌یابد. قدرت فرایندهای اکسایش در رنگبری و کاهش COD و TOC پساب

در برابر عوامل اکسنده نقش قابل توجهی بر فرایند رنگبری و تخریب ساختار مواد رنگزا در محلول می گذارد. به ترتیب $O_3/UV(150w,mp) > O_3/UV(lp,9w) > O_3 > UV-C$ است. نتایج نشان می دهد، ساختار شیمیایی و در نتیجه مقاومت یا فعالیت آنها

مراجع

1. Bechtold T., Burtscher E., and Hung Y., Treatment of Textile Wastes, Wang L.K., Hung Y.T., Lo H.H., and Yapijakis C. (Eds.), *Handbook of Industrial and Hazardous Waste Treatment*, Marcel Dekker, 379-413, 2004.
2. Bhatia S.C., *Environmental Pollution and Control in Chemical Process Industries*, Khanna, 2001.
3. <http://law.epa.gov.tw/en/laws/480770486.html>, Effluent Standards, 2007.
4. Alvares A.B.C., Diaper C., and Parsons S.A., Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - A review, *Env. Technol.*, 22, 409-427, 2001.
5. Gottschalk C., Libra J.A., and Saupe A., *Ozonation of Water and Wastewater*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
6. Langlais B., Reckhow D.A., and Brink D.R., *Ozone in Water Treatment: Applications and Engineering*, Lewis, Chelsea, 1991.
7. 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 TiO_2 + UV in aqueous solution, *Chemosphere*, 41, 303-309, 2000.
8. Bianco-Prevot A., Baiocchi C., Brussino M.C., Pramauro E., Savarino P., Augugliaro V., Marci G., and Palmisano L., Photocatalytic degradation of acid blue 80 in aqueous solutions containing TiO_2 suspensions, *Env. Sci. Technol.*, 35, 971-976, 2001.
9. Monteagudo J.M., Durán A., and López-Almodóvar C., Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-fenton degradation of orange II aqueous solutions, *Appl. Catal. B*, 83, 46-55, 2008.
10. Devi L.G., Kumar S.G., Reddy K.M., and Munikrishnappa C., Photodegradation of methyl orange an azo dye by advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism, *J. Hazard. Mater.*, 164, 459-467, 2009.
11. هدایتی ن.، نجفی ح.، مهریزی م.خ.، بیدکی س.م.، نوراکسایش پساب رنگینهای پراکنده با ساختارهای مختلف به کمک فرایند UV/H_2O_2 ، علوم و فناوری نساجی، ۳، ۱۶۷-۱۷۳، ۱۳۹۱.
12. Beltran F.J., *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*, Levis, Imprint of CRC LLC, Florida, 2004.
13. Böhme A., Ozone technology of German industrial enterprises, *Ozone. Sci. Eng.*, 21, 163-176, 1999.
14. Shu H.Y. and Chang M.C., Decolorization effects of six azo dyes by O_3 , UV/O_3 and UV/H_2O_2 processes, *Dyes Pigments*, 65, 25-31, 2005.
15. Shu H.Y. and Huang C.R., Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process, *Chemosphere*, 31, 3813-3825, 1995.
16. Tehrani-Bagha A.R. and Amini F.L., Decolorization of a reactive dye by UV-enhanced ozonation, *3rd International Color and Coatings Congress (ICCC2009)*, Tehran, Iran, 2009.
17. Domínguez J.R., Beltrán J., and Rodríguez O., 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, 389-395, 2005.
18. Peternel I., Koprivanac N., and Kusic H., UV-based processes for reactive azo dye mineralization, *Water Res.*, 40, 525-532, 2006.
19. Gogate P.R. and Pandit A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment II-hybrid methods, *Adv. Env. Res.*, 8, 553-597, 2004.
20. Reife A. and Freeman H.S., *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*, John Wiley and Sons, New York, 1996.
۲۱. امامی ف.، تهرانی ع.، مطالعه‌ای بر روش‌های اکسیداسیون تصفیه پساب نساجی، نساجی امروز، ۹۶، ۵۱-۴۸، ۱۳۸۹.
22. Oppenländer T., *Photochemical Purification of Water and Air*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
23. Alaton I.A., Balcioglu I.A., and Bahnemann D.W., Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: Comparison of O_3 , $H_2O_2/UV-C$ and $TiO_2/UV-A$ processes, *Water Res.*, 36, 1143-1154, 2002.
24. Kazemi M., Soltan-Mohammadzadeh J.S., Khoshfetrat

A.B., and Kaynejad M.A., Decolorization of RR-120 dye using ozone and ozone/UV in a semi-batch reactor, *Can*

J. Chem. Eng., 82, 1284-1288, 2004.

Comparison of Various Advanced Oxidation Processes Based on Ozonation and UV Irradiation for Treatment of Wastewater-Containing Reactive Dyes

A.R. Tehrani Bagha* and H. Nikkar

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

Received 5 April 2014; Accepted 4 May 2014

Abstract

The treatment of simulated textile wastewater was examined by advanced oxidation processes based on ozonation and UV irradiation, as individual and combined methods. For this purpose, two ultraviolet light sources (i.e., low pressure UV-C 9 W and medium pressure UV-C 150 W lamps) were used and the effect of each one on wastewater treatment was determined individually and in combination with ozonation process. Three conventional commercial reactive dyes (Blue 4, Red 45, and Orange 14) were used in this study. The rates of color and COD removals by oxidation of the systems were studied at neutral and alkaline pH. The ozonation process was enhanced by UV irradiation using low-pressure or medium-pressure UV-C lamps and the removal efficiencies of COD and TOC were increased to some extent. Regardless of the dye chemical structures, complete color removal, 95% COD and 56% TOC were achieved by a combination of ozonation and UV irradiation.

Keywords

advanced oxidation,
ozonation,
UV irradiation,
textile wastewater,
reactive dye

(* Address Correspondence to A.R. Tehrani Bagha, Email: tehrani@icrc.ac.ir