



## ارزیابی کارایی فرایندهای اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) و

### UV در حذف رنگزاهای BV16 و RR120 از محیط آبی

نویسندگان: زهرا رحمانی<sup>۱</sup>، مجید کرمانی<sup>۲</sup>، میترا غلامی<sup>۳</sup>، نیاز محمد محمودی<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی دکتری بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان

۲. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران

۳. نویسنده مسئول: دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران

تلفن: ۰۹۸۲۱۸۸۷۷۹۱۱۸ Email: gholamim@tums.ac.ir

۴. استادیار گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ

#### چکیده

**مقدمه:** رنگزاهای کاتیونی و راکتیو از جمله رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ و راکتیو قرمز ۱۲۰ کاربردهای بسیار زیادی در صنایع مختلف از قبیل صنایع نساجی، چرم سازی، الیاف کنف (گونی بافی)، صنایع غذایی دارند. این مطالعه به منظور بررسی میزان تجزیه رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ و راکتیو قرمز ۱۲۰ توسط فرایندهای UV و UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> انجام شد.

**روش بررسی:** فرایند فتولیز با استفاده از یک فتوراکتور مجهز شده به یک لامپ کم فشار بخار جیوه (طول موج کوتاه) و با توان ۵۵ وات در مقیاس آزمایشگاهی با تاکید بر اثرات انواع پارامترهای موثر بر روی روند رنگ بری و راندمان تخریب رنگزای انجام گردید.

**یافته ها:** نتایج نشان می دهند که تابش امواج UV به تنهایی قادر به حذف کامل رنگزاهای مذکور نبوده و نیاز به کاربرد روش تلفیقی UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> می باشد. همچنین مشاهده شد که با افزایش میزان پراکسید هیدروژن راندمان حذف افزایش یافته و این روند افزایشی تا میزان مشخصی از H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> می باشد. راندمان حذف در محیط های اسیدی بیشترین مقدار را داشته و همچنین با افزایش میزان غلظت رنگزای راندمان حذف کاهش می یابد. انرژی الکتریکی مصرفی (EE/O) به منظور رنگزدایی محلول محاسبه شده است.

**نتیجه گیری:** به طور کلی می توان نتیجه گرفت که کاربرد روش فتوشیمیایی (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) به منظور حذف رنگزاهای کاتیونی بنفش ۱۶ و راکتیو قرمز ۱۲۰ بسیار مناسب بوده و از راندمان حذف بالایی برخوردار می باشد.

**واژه های کلیدی:** اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته، کاتیون بنفش ۱۶، راکتیو قرمز ۱۲۰، صنایع نساجی، فاضلاب

## طلوع بهداشت

فصلنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال دوازدهم

(ویژه نامه بهداشت محیط)

شماره: چهارم - ۱۳۹۲

شماره مسلسل: ۴۲

تاریخ وصول: ۱۳۹۱/۰۶/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۱/۱۸

**مقدمه**

در جهان امروز با توجه به گسترش روز افزون انواع صنایع از قبیل صنایع نساجی، تخلیه پساب این صنایع به آبهای پذیرنده باعث آلوده شدن آب می گردد. این پسابها حاوی ماده رنگزا می باشند و اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (BOD) آن ها بالا بوده، دارای نوسان زیاد میزان pH و بار جامدات بالا می باشند. رنگزاهای کاتیونی و رآکتیو به طور وسیعی در صنایع مختلف از قبیل صنایع نساجی، چرم سازی، الیاف کنف (گونی بافی)، صنایع غذایی، جوهر خودکار سازی، رنگ نقاشی و جوهر مهر سازی کاربرد دارند. ویژگی های رنگزاهای مورد مطالعه در جدول یک آورده شده است این رنگزها در صورت حضور در مقادیر کم در آب باعث بروز سرطان های مربوط به دستگاه گوارش خواهند شد و به این ترتیب لزوم حذف آنها از محلول های آبی مشخص می گردد (۱).

فرآیندهای بیولوژیکی جهت تصفیه پسابهای حاوی این رنگزا تاثیر چندانی نداشته و فرآیندهای تصفیه متداول از قبیل جذب سطحی، انعقاد، لخته سازی نیز روش موثری نمی باشند. زیرا این روشها بطور عمده پسماندهای جامدی تولید می کنند که متعاقبا مشکلات زیست محیطی دیگری را به دنبال خواهند داشت (۲).

کاربرد فرآیندهای تلفیقی اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) در رابطه با حذف این مواد رنگزا بسیار موثر بوده است. فناوری اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته (APO) در دهه اخیر توسعه قابل ملاحظه ای داشته و اهمیت زیادی در زمینه تصفیه پسابهای صنعتی به ویژه پسابهای حاوی مواد آلی مقاوم که روشهای متداول تصفیه قادر به

حذف این ترکیبات نیستند، پیدا کرده است. مزایای این فناوری عبارتند از (۳):

(۱) تجزیه اکثر ترکیبات آلی به مواد معدنی مانند آب و دی اکسید کربن و اکسیدهای معدنی.

(۲) عدم وجود مشکلات پسماند.

(۳) امکان انجام آن در دمای محیط و فشار اتمسفر

استفاده از UV و یک ماده اکسیدکننده مناسب مانند H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> روش موثری در حذف آلاینده های آلی مقاوم در برابر تجزیه بیولوژیکی، مانند رنگزاهای مورد نظر است. جذب فوتون توسط مولکول H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، آن را به دو رادیکال هیدروکسیل تفکیک می کند. این رادیکال ها از طریق گرفتن هیدروژن قادرند به مولکولهای آلی حمله کرده و تحت شرایط عملیاتی مناسب می توانند محصولات نهایی آب و CO<sub>2</sub> و اکسیدهای معدنی را تولید نمایند (۴).

براساس مطالعه هایی که در سال ۲۰۰۷ توسط دانشور و همکارانش انجام شد، تاثیر روش UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بر روی رنگزای Rodamin B مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج حاصله بیشترین راندمان حذف در pH حدود ۲ و در غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> حدود ۴۵۰ mg/L و برابر با ۹۵٪ گزارش شد (۵).

در سال ۲۰۰۵ مدیر شهلا و همکارش مطالعه ای را بر روی رنگزای کاتیونی سبز ۴ انجام دادند که در آن تاثیر تابش امواج UV-C به همراه H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بر روی این رنگزا مورد آزمایش قرار گرفت. در این آزمایش زمان تابش امواج UV به تنهایی حدود ۱۲۰ دقیقه و زمان تابش UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> حدود ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد،



UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> با کنترل غلظت آب اکسیژنه مصرفی و تعیین مقدار بهینه آن می تواند نتایج مطلوبی را در پی داشته باشد (۷).

از آنجایی که مطالعه ای در خصوص حذف رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ و راکتیو قرمز ۱۲۰ به صورت مقایسه ای مطابق با شرایط به کار رفته در این مطالعه یافت نشد، هدف از این تحقیق بررسی حذف رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ و رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ از محلول آبی و نیز حذف COD حاصل از آنها در مقیاس پایلوت با استفاده از فناوری اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته (APO) با استفاده از فرآیندهای UV و UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و بررسی عوامل موثر بر راندمان فرآیند مانند غلظت آب اکسیژنه، غلظت رنگزا و pH محیط آبی بوده است.

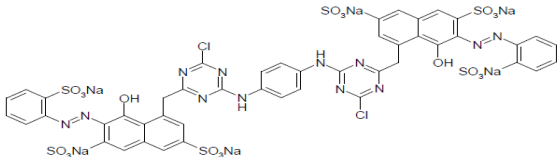
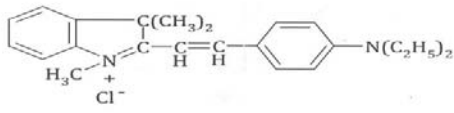
ویژگی های رنگزاهای مورد استفاده در این پژوهش شامل رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ و راکتیو قرمز ۱۲۰، در جدول ۱ آورده شده است.

بیشترین راندمان حذف در زمان تابش ۶۰ دقیقه در غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> حدود ۶۰۰ mg/L در حدود ۹۵٪ بدست آمد (۶).

همچنین در مطالعه ای که بر روی رنگزای راکتیو بلاک ۵ انجام شده است، بعد از ۲ ساعت تابش اشعه UV تنها ۲ درصد تخریب رنگزا حاصل شده است (۹). در مطالعه ای که بر روی یک ماده رنگزا انجام شده است، اثرات بازدارندگی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> مازاد مشاهده شده است، به طوری که در غلظت پراکسید هیدروژن ۰/۴ M در زمان تابش ۴۰ min میزان اکسیداسیون ماده آلی به حدود ۷۰ درصد کاهش یافته است (۲۰).

از جمله معایب این روش این است که جهت تعیین مقدار بهینه غلظت پراکسید هیدروژن برای تصفیه های خاص به ارزیابی مقدماتی هر رنگزای خاص نیاز می باشد. همچنین این روش هزینه های بالایی دارد که البته کاهش هزینه های استفاده از فرآیند

جدول ۱: مشخصات و ساختار شیمیایی رنگزای بنفش کاتیونی ۱۶ و راکتیو قرمز ۱۲۰

	راکتیو قرمز ۱۲۰	کاتیونی بنفش ۱۶
نام رنگ	RR120	BV16
فرمول	C <sub>44</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> Na <sub>6</sub> O <sub>20</sub> S <sub>6</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> CLN <sub>2</sub>
مولکولی		
ساختار شیمیایی		 <p>(BV16) رنگزای بازیگ بنفش ۱۶</p>
وزن مولکولی	۱۴۶۹/۹۸ گرم در مول	۳۶۸/۵ گرم در مول
Max λ (nm)	۵۱۴	۵۴۵



## روش بررسی

این تحقیق یک مطالعه تجربی است که در مقیاس آزمایشگاهی و به شکل منقطع انجام گردید. متغیرهای مورد مطالعه شامل غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت اولیه ماده رنگزا، میزان pH، میزان نمک سولفات سدیم و کلرید سدیم می باشد. بدین منظور از دو راکتور باز و بسته استفاده شد. در راکتور باز به حجم مفید ۲/۵ لیتر از جنس شیشه که مجهز به همزن مغناطیسی می باشد، محلول رنگ و آب اکسیژنه اضافه گردید و در راکتور بسته به حجم ۲/۵ لیتر از جنس استیل ضد زنگ به طول ۹۲ سانتی متر، قطر ۷/۶ سانتی متر، لامپ UV و پوشش کوارتز تعبیه گردیده است. منبع تابش، لامپ فرابنفش جیوه ای کم فشار ۵۵ وات (UV-C) با شدت ۵۰۰۰۰ میکرووات ثانیه بر سانتی متر مربع (ساخت شرکت اسرام) بود. از پراکسید هیدروژن (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ۳۰ درصد (Merck) به عنوان ماده اکسید کننده استفاده گردید. جهت تنظیم pH از سود سوزآور و اسید سولفوریک با درجه خلوص آزمایشگاهی استفاده گردید. به دلیل فراوانی مصرف و کاربرد زیاد ماده رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ و راکتیو قرمز ۱۲۰، این دو رنگزا جهت بررسی فرآیند مذکور استفاده گردید.

به منظور اندازه گیری غلظت رنگ در این تحقیق از مشخصات آن در ناحیه UV-VIS مطابق شکل استاندارد فتومتر مستقیم به وسیله اسپکتروفتومتر جهت انجام آزمایش های آب و فاضلاب استفاده شده است. طول موج بیشینه برای رنگ کاتیونی بنفش ۵۴۵ نانومتر و برای رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ برابر با ۵۱۴ نانومتر می باشد، پس از تعیین این طول موج ها، با استفاده از محلول استوک محلولهای

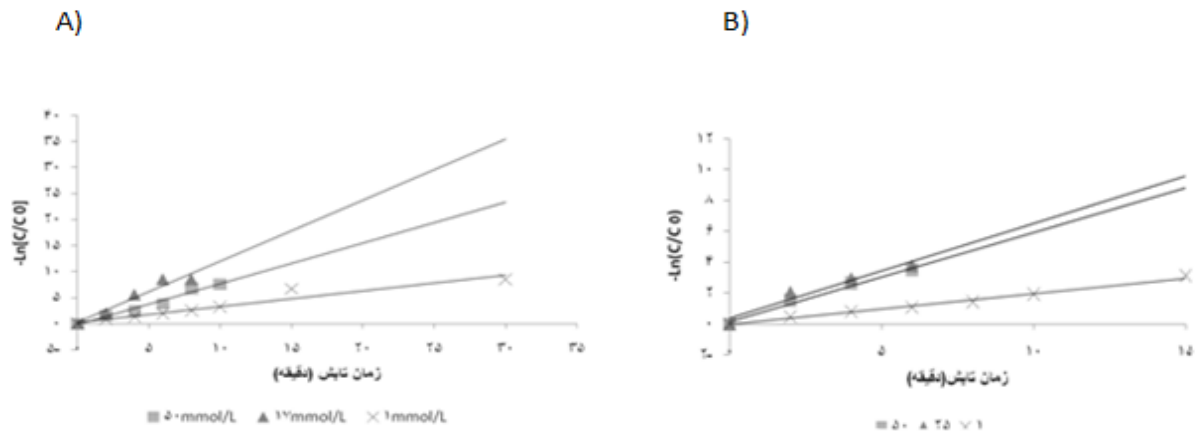
با غلظت های متفاوت از هر دو رنگزا تهیه و جذب آنها در طول موج های مورد نظر اندازه گیری شد. به منظور اندازه گیری COD از روش تقطیر برگشتی سربسته رنگ سنجی مطابق روش 5220D استفاده شده است (۸). به منظور محاسبه راندمان حذف رنگزا از رابطه زیر استفاده شده است:

$$R = \frac{(A_i - A_t)}{A_i} \times 100$$

که در آن R بیانگر راندمان حذف رنگزا بر حسب درصد، A<sub>i</sub> میزان جذب اولیه نمونه فاضلاب سنتتیک و A<sub>t</sub> میزان جذب پس از گذشت زمان t می باشد. همچنین به منظور تعیین شرایط بهینه فرآیند، pH محلول آبی برای هر دو رنگزا (طبیعی، ۳، ۷، ۱۰، ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۱۰۰) ، غلظت اولیه رنگزا (۱۰۰، ۲۵، ۳۳، ۵۰، ۱۷، ۱۰، ۳، ۱ میلی مول)، مداخله گر نمک سولفات سدیم و کلرید سدیم در غلظت های مختلف و مدت زمان فرآیند (تا ۱۲۰ دقیقه) در میزان حذف این دو ماده رنگزا مورد بررسی قرار گرفت.

## یافته ها

در این مطالعه تجزیه رنگزای بنفش کاتیونی ۱۶ و رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ توسط فرآیندهای UV و UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و تاثیر پارامترهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی تاثیر غلظت های اولیه مختلف پراکسید هیدروژن بر میزان حذف رنگزاهای مورد نظر محلول با غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر از هر دو رنگزا ساخته شده و در میزان pH طبیعی حاصل از ماده رنگزا، مقادیر ۱ تا ۵۰ میلی مول بر لیتر از پراکسید هیدروژن به محلول اضافه گردید، نتایج در شکل های ۱ و ۲ نشان داده شده است.



شکل ۱: مقایسه سرعت واکنش تجزیه غلظت نسبی رنگزا کاتیونی بنفش ۱۶ (نمودار A) و رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ (نمودار B) در غلظت های مختلف  $H_2O_2$  در فرآیند  $UV/H_2O_2$

در فرآیند میزان pH بهینه برابر با ۴/۵ انتخاب شده است. همچنین بیشترین راندمان حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ در pH برابر با ۳ حاصل شده است.

نتایج آزمایشات نشان می دهد که بیشترین کارایی حذف در غلظت های پایین تر از رنگزا (یعنی حدود ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر) حاصل می شود.

همانطور که در نمودارهای فوق قابل مشاهده می باشد، بیشترین سرعت واکنش مربوط به غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر از رنگزا می باشد که با افزایش غلظت رنگزا سرعت واکنش کاهش می یابد (۱۶). به عنوان مثال، سرعت واکنش رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ در غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر (ثابت سرعت واکنش برابر با  $1/453$ ) بیشتر از سرعت واکنش در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر (ثابت سرعت واکنش برابر با  $0/269$ ) می باشد.

با توجه به جدول ۲ بیشترین مقدار ثابت سرعت واکنش در مورد رنگزای کاتیونی بنفش ۱/۱۷۶ بوده است که مربوط به غلظت ۱۷ میلی مول بر لیتر از پراکسید هیدروژن می باشد. همچنین بیشترین میزان ثابت سرعت واکنش در مورد رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ ۰/۵۵۲ می باشد که مربوط به غلظت ۲۵ میلی مول بر لیتر می باشد. پس از تعیین میزان  $H_2O_2$  بهینه برای هر دو رنگزا، محلول ۳۰ میلی گرم در لیتر از هر دو رنگزا ساخته شده و مقدار  $H_2O_2$  بهینه به آن اضافه و در pH های مختلف (۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۲ طبیعی) آزمایش تکرار و راندمان حذف گزارش شده است. با توجه به شکل ۲ بیشترین راندمان حذف و بیشترین سرعت واکنش مربوط به pH های اسیدی می باشد، که در مورد رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶، به علت نزدیک بودن راندمان حذف در میزان pH طبیعی حاصل از رنگزا (برابر با ۴/۵) به منظور صرفه جویی در مصرف مواد شیمیایی



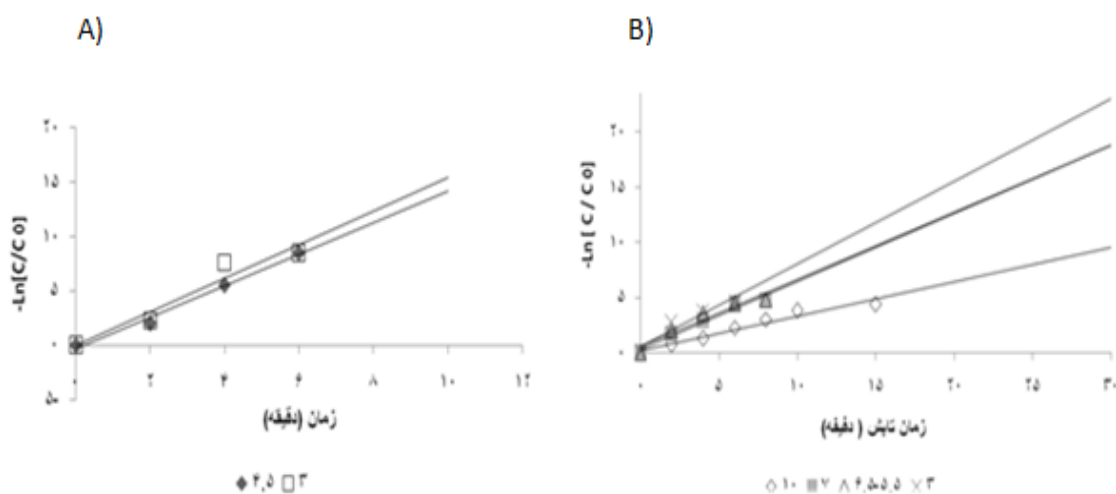
نشان داده شده است، میزان K مربوط به فرآیند UV به تنهایی در مقایسه با میزان ثابت سرعت واکنش در فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بسیار کمتر (در مورد رنگزای بنفش کاتیونی ۰/۰۱۳۳) می باشد که نشان دهنده سرعت کم این فرآیند در مقایسه با فرآیند ترکیبی UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> می باشد. در جدول ۳ ثابت سرعت واکنش و ضریب همبستگی مربوط به هر دو فرآیند UV و UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> آورده شده است.

با توجه به میزان کاهش رنگزاهای انتخابی با گذشت زمان، واکنش درجه اول کاذب که معادله آن در زیر آورده شده است انتخاب گردید:  $LN (C / C_0) = -Kt$  (معادله ۲)

با رسم کردن میزان نسبت (C/C<sub>0</sub>) در برابر زمان و محاسبه شیب خط میزان K بر حسب (min<sup>-1</sup>) محاسبه شده است. که در آن C<sub>0</sub> غلظت اولیه رنگزا بر حسب mg/L و C غلظت باقی مانده پس از گذشت زمان تابش می باشد (mg/L). همانطور که در جدول ۳

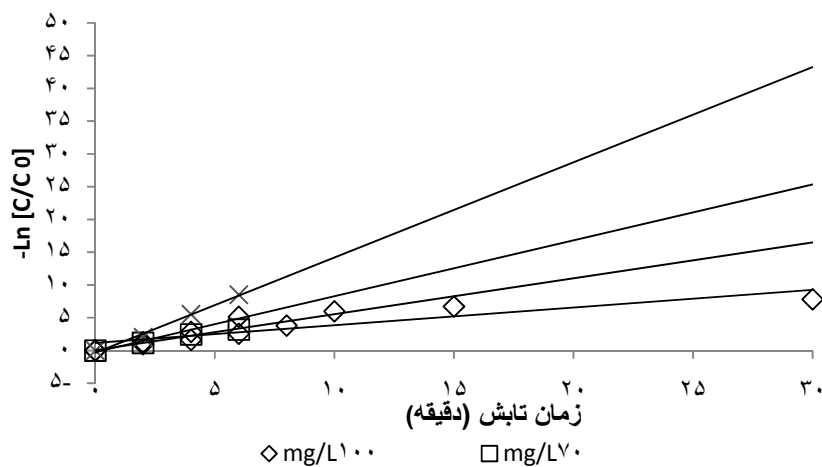
جدول ۲: میزان ثابت سرعت واکنش و ضریب همبستگی در مقادیر متفاوت پراکسید هیدروژن در رنگزاهای انتخابی

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol/L)	BV16		RR120	
	K(1/min)	R <sup>2</sup>	K(1/min)	R <sup>2</sup>
۱	۰/۲۹۹	۰/۹۴	۰/۱۵۷	۰/۹۸
۱۷	۱/۱۷۶	۰/۹۴	۰/۴۸۳	۰/۹۷
۲۵	۰/۷۵۲	۰/۹۵	۰/۵۵۲	۰/۹۶
۵۰	۰/۷۸۶	۰/۹۷	۰/۴۶۴	۰/۹۷

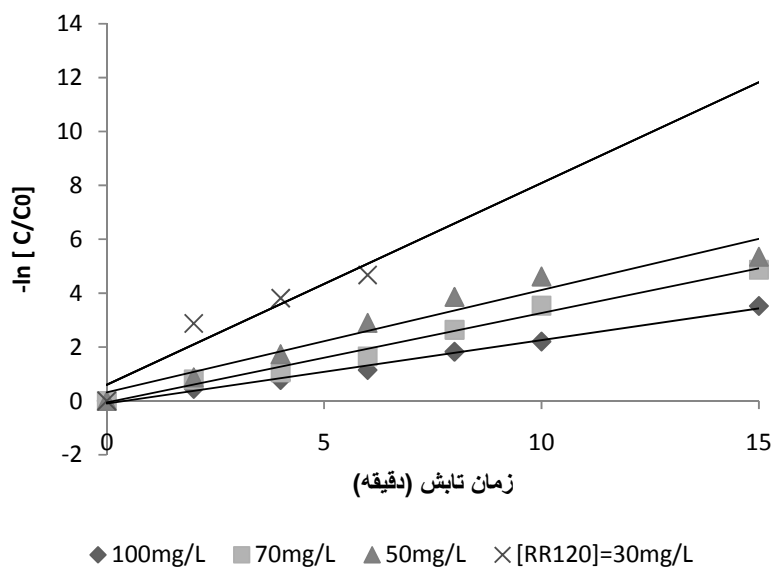


شکل

۲: مقایسه سرعت واکنش تجزیه غلظت نسبی رنگزا کاتیونی بنفش ۱۶ (نمودار A) و رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ (نمودار B) در pH های مختلف با استفاده از فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



شکل ۳: مقایسه سرعت واکنش تجزیه رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ با استفاده از فرآیند  $UV/H_2O_2$  (در شرایط غلظت های اولیه مختلف رنگزا و  $H_2O_2 = 17 \text{ mmol/l}$  و  $pH = 4/5$  و نسبت مولی بهینه رنگزا /  $H_2O_2$  برابر با ۲۰۸/۸۱)



شکل ۴: مقایسه سرعت واکنش تجزیه رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ با استفاده از فرآیند  $UV/H_2O_2$  (غلظت های اولیه مختلف رنگزا و  $H_2O_2 = 25 \text{ mmol/l}$  و  $pH = 3$  و نسبت مولی بهینه رنگزا /  $H_2O_2$  برابر با ۱۱۳۶/۳۶)



### جدول ۳: پارامترهای ثابت سرعت واکنش و ضریب همبستگی در فرایندهای UV و UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

غلظت رنگزای =RR120 ۳۰ mg/L	غلظت رنگزای =BV16 ۳۰ mg/L	غلظت رنگزای =RR120 ۳۰ mg/L	غلظت رنگزای =BV16 ۳۰ mg/L	فرآیند
۰.۰۴۲۸	۰.۰۱۳۳	۰.۰۴۲۸	۰.۰۱۳۳	UV
۰.۹۶	۰.۸۶	۰.۰۴۲۸	۰.۰۱۳۳	ضریب همبستگی
۰.۷۴۷۹	۰.۱۷۶۱	۰.۷۴۷۹	۰.۱۷۶۱	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
۰.۹۱	۰.۹۵	۰.۷۴۷۹	۰.۱۷۶۱	ضریب همبستگی

قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان داد که اضافه کردن این نمک ها از ۰/۵ تا ۵ گرم بر لیتر هیچ گونه تاثیر مثبت و یا منفی بر روی راندمان حذف هر دو رنگزای انتخابی نداشته است.

با توجه به شکل ۶ قابل مشاهده است که در کاربرد روش های اکسیداسیون پیشرفته شامل کاربرد فتولیز، پراکسید هیدروژن به تنهایی و فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، در مورد هر دو رنگزای بکار رفته، بیشترین راندمان مربوط به کاربرد همزمان تابش اشعه فرابنفش و پراکسید هیدروژن می باشد.

مقدار COD که بوسیله محاسبه میزان اکسیداسیون کل ترکیبات آلی قابل تجزیه، توسط دی کرومات پتاسیم بدست می آید، نشان دهنده میزان تجزیه و معدنی سازی ترکیبات آلی و تبدیل آنها به دی اکسید کربن و آب می باشد. راندمان حذف COD برای رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ حدود ۵۵٪ بوده و میزان کاهش آن در رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ برابر با ۶۶٪ مشاهده شده است. اکسیداسیون ناقص ترکیبات آلی موجود در نمونه رنگزا، تولید محصولات واسطه و مواد آلی باقی مانده در محلول که با استفاده

با توجه به نمودار ۵ به منظور بررسی اثر تابش امواج فرابنفش به تنهایی نمونه در غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شده و در معرض اشعه قرار گرفته است. پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه تابش امواج فرابنفش به تنهایی راندمان حذف بالای ۹۰٪ برای رنگزای کاتیونی و راندمان حذف حدود ۷۵٪ برای رنگزای راکتیو حاصل شده است.

$$EE/O = (P \times (t/3600) \times 3785) / V \times \text{Log} (C_0/C) \quad \text{معادله (۳)}$$

(KWh/K gallon-order)

که در آن EE/O انرژی الکتریکی مورد نیاز جهت تجزیه آلاینده بر حسب کیلو وات ساعت، P قدرت لامپ بر حسب کیلو وات، t زمان تابش بر حسب ثانیه، V حجم رآکتور بر حسب لیتر، C<sub>0</sub> غلظت اولیه رنگزا، C غلظت باقی مانده رنگزا پس از گذشت زمان تابش می باشد. این میزان در جدول ۴ در مورد غلظت های مختلف پراکسید هیدروژن نشان داده شده است.

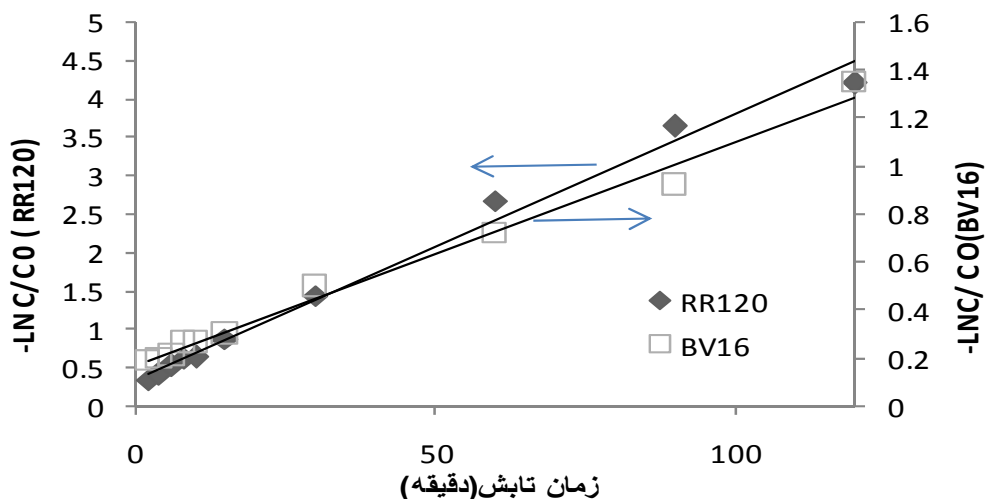
همچنین به منظور بررسی اثر مداخله گر نمک سولفات سدیم (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) و کلراید سدیم (NaCl)، محلول ۳۰ میلی گرم بر لیتر رنگزا را تهیه و در شرایط بهینه بدست آمده در مراحل قبلی، این دو نمک را در غلظت های ۰/۵ تا ۵ گرم بر لیتر به نمونه مورد نظر افزوده و اثر آن بر روی کاربرد روش فتوشیمیایی مورد بررسی





همچنین باقی ماندن حدود ۳۴٪ از COD مربوط به رنگزای راکتیو قرمز می باشد (۱۸،۱۹).

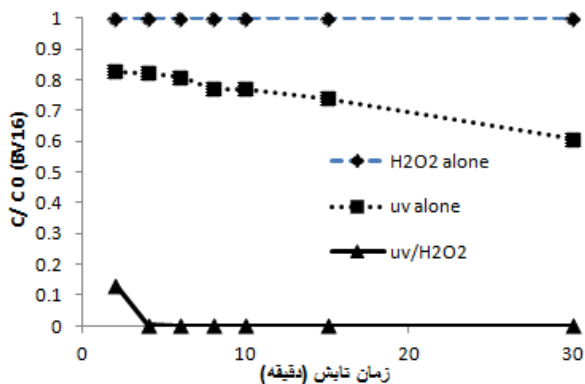
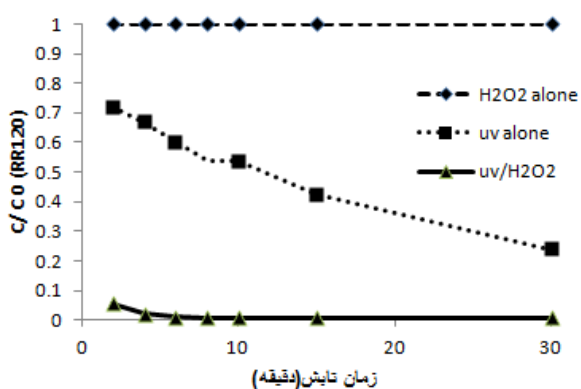
از فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> حذف نشده است، از جمله دلایل باقی ماندن حدود ۴۵٪ COD در نمونه رنگزای کاتیونی بنفش و



شکل ۵: مقایسه سرعت واکنش تجزیه رنگزاهای انتخابی با تابش اشعه UV به تنهایی

جدول ۴: مقادیر EE/O برای تجزیه رنگزاهای انتخابی در غلظت ۳۰ میلی گرم در لیتر بوسیله تابش امواج UV با قدرت ۵۵ وات در حضور غلظت های مختلف از پراکسید هیدروژن

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol/L)	RR120	BV16
	EE/O(KWh/gallon-order)	EE/O(KWh/gallon-order)
۱	۱۸۲	۱۰۳/۴۷
۳	۶۴/۸۴	۳۷/۵۲
۱۰	۵۴/۷۷	۳۷/۵۲
۱۷	۵۴/۷۷	۳۰/۰۱
۲۵	۵۴/۷۷	۳۸/۴۶
۳۳	۵۴/۷۷	۳۵/۸۴
۵۰	۵۹/۵۸	۳۷/۵۲



شکل ۶: مقایسه کاربرد روش های مختلف اکسیداسیون (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به تنهایی، UV به تنهایی و UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) در شرایط بهینه در رنگزاهای انتخابی

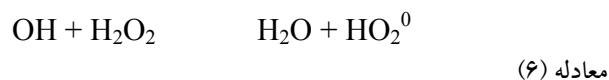
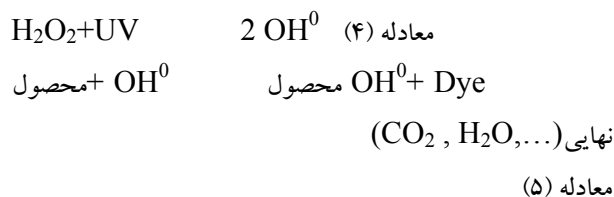
پدیده این است که در غلظت های بالاتر، آب اکسیژنه به عنوان از بین برنده رادیکال های هیدروکسیل ( از طریق ترکیب مجدد رادیکال های هیدروکسیل) عمل می کند (معادله ۷) و به عنوان رقیبی برای مواد رنگزا به حساب آمده و در نتیجه کارایی حذف را کاهش می دهد (۱۳).



در مطالعه ای که بر روی یک ماده آلی انجام شده است، اثرات بازدارندگی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> مازاد مشاهده شده است، به طوری که در غلظت پراکسید هیدروژن ۰/۴ M در زمان تابش ۴۰ min میزان اکسیداسیون ماده آلی به حدود ۷۰ درصد کاهش یافته است (۲۰). با توجه به نمودار ۲ که نشان دهنده تاثیر تغییرات pH بر راندمان حذف رنگزاهای انتخابی می باشد، قابل مشاهده است که در pH اسیدی سرعت واکنش بیشتر و در نتیجه راندمان حذف رنگزا نیز افزایش یافته است. تحت شرایط اسیدی، رادیکال هیدروکسیل یک اکسیدان فعال و غالب بوده، و تحت شرایط قلیایی، رادیکال هیدروکسیل حداکثر توان اکسید کنندگی خود را

## بحث و نتیجه گیری

با افزایش غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> تا مقدار بهینه (۱۷ میلی مول در لیتر در مورد رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ و ۲۵ میلی مول در لیتر برای رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰) راندمان حذف نیز افزایش یافته و میزان ثابت سرعت واکنش نیز سیر صعودی دارد. علت این پدیده تولید رادیکال های هیدروکسیل و ترکیب آنها با ماده رنگزا می باشد، بنابراین ماده رنگزا تجزیه شده و تولید محصولاتی مانند دی اکسید کربن و آب و سایر ترکیبات واسط می کند.



با افزایش غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به بیش از مقدار بهینه ذکر شده راندمان حذف رنگزا و ثابت سرعت واکنش کاهش یافته است، علت این



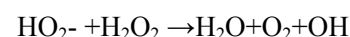
تنهایی قادر به حذف کامل رنگزا از فاضلاب نبوده و پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه تابش امواج فرابنفش به تنهایی راندمان حذف بالای ۹۰٪ برای رنگزای کاتیونی و راندمان حذف حدود ۷۵٪ برای رنگزای راکتیو حاصل شده است. علت این پدیده این است که UV به تنهایی نمی تواند عامل اصلی تجزیه کننده رنگزا یعنی رادیکال هیدروکسیل را به اندازه کافی تولید نماید (۹،۱۰،۱۲). در مطالعه ای که بر روی رنگزای راکتیو بلاک ۵ انجام شده است، بعد از ۲ ساعت تابش اشعه UV تنها ۲ درصد تخریب رنگزا حاصل شده است (۹). همچنین ۱۸/۵ درصد حذف رنگزای اسید قرمز ۲۷ تحت تابش اشعه فرابنفش (حاصل از لامپ کم فشار) در مدت زمان ۶۰ دقیقه گزارش شده است (۱۰).

در رابطه با میزان انرژی الکتریکی مصرفی و محاسبه میزان بهینه پراکسید هیدروژن مصرفی از معادله ۳ استفاده گردید. با توجه به اعداد بدست آمده و همچنین میزان حداکثر راندمان حذف در مورد رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ مقدار ۱۷ میلی مول بر لیتر از پراکسید هیدروژن و در مورد رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ مقدار ۲۵ میلی مول بر لیتر به عنوان میزان بهینه انتخاب گردید.

نتایج حاصل از بررسی تاثیر مداخله گر نمک نشان داد که اضافه کردن این نمک هیچ گونه تاثیر مثبت و یا منفی بر روی راندمان حذف رنگزا نداشت، علت این امر راندمان بالای این روش و همچنین محلول بودن این نمک ها در نمونه بود که تاثیری در عبور فتون های نور UV نداشته است. قابل ذکر است که در سایر مطالعات تاثیر افزودن نمک به شکل کاهش در راندمان حذف رنگزا مشاهده شده است که علت آن را ترکیب یون های آزاد

ندارد (۹،۱۴،۲۲). همچنین تحت شرایط قلیایی پراکسید هیدروژن طبق معادله ۸ به  $\text{HO}_2^-$  تبدیل شده که با مولکول های  $\text{H}_2\text{O}_2$  وارد واکنش شده و در برابر تابش نور UV به جای تولید رادیکال های هیدروکسیل که یک اکسیدان قوی می باشد، تولید محصولاتی مانند اکسیژن و آب خواهند کرد و به این ترتیب راندمان حذف رنگزاهای مورد نظر کاهش می یابد (۵).

معادله (۸)



راندمان حذف در pH اسیدی در رنگزاهای راکتیو سیاه ۵ و دیسپرس نارنجی ۲۵ بیشترین درصد را داشته است (۱۶). همچنین نتایج حاصل از مطالعه بر روی رنگزای رودامین B نشان دادند که بیشترین راندمان حذف رنگزا در pH ۱ تا ۳ رخ داده است (۱). با توجه به نمودارهای ۳ و ۴ علت کاهش راندمان تجزیه رنگزا در غلظت های بالاتر این است که با افزایش غلظت رنگزا نفوذ فتون های نوری UV به داخل محلول کمتر می شود و به دنبال کاهش نفوذ این فتون ها، تجزیه پراکسید هیدروژن به رادیکال های هیدروکسیل هم کاهش خواهد یافت. به این ترتیب هر چه بر میزان غلظت ماده رنگزا افزوده شود، دانسیته محلول افزایش یافته و نفوذ فتون های UV و بدنبال آن تولید رادیکال های هیدروکسیل نیز کمتر شده، راندمان حذف کاهش خواهد یافت (۱۷). نتایج سایر مطالعات نیز نشان دهنده این مطلب است که با افزایش غلظت رنگزا سرعت واکنش کاهش یافته و به دنبال آن راندمان حذف رنگزا کاهش می یابد (۱۶،۲۱،۲۳).

با توجه به نمودار ۵ که نشان دهنده میزان سرعت واکنش در فرآیند فتولیز به تنهایی می باشد، قابل ذکر است که فرآیند UV به



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به تنهایی نمی تواند عامل اصلی تجزیه کننده رنگزا یعنی رادیکال های هیدروکسیل را به اندازه کافی تولید نماید (۱۵). با توجه به نتایج حاصل مشخص گردید که رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ نسبت به رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ حساسیت بیشتری نسبت به تجزیه نوری داشته و راندمان حذف آن در تمام آزمایشات بیشتر از رنگزای کاتیونی گزارش شده است. کاربرد فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> همچنین باعث حذف ۵۵ درصدی COD حاصل از رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ و حذف ۶۶ درصدی از COD حاصل از رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ شده است.

### تقدیر و تشکر

این مقاله بخشی از پایان نامه تحت عنوان بررسی مقایسه کارایی فرآیندهای سونولیز و فتولیز در حذف رنگزای بازیک بنفش ۱۶ با استفاده از فرآیندهای UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در فاضلاب سنتتیک مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران در سال ۱۳۸۹ به کد ۱۰۱۹/پ می باشد که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران اجرا شده است.

### References

- 1- Merouani S, Hamdaoui O, Saoudi F, Chiha M. Sonochemical Degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives, Chemical Engineering Journal 2010: 550-57.
- 2- Behnejadi M, Daneshvar N, Rabbani M, Modir N. Kinetic modeling of photocatalytic degradation and decolorization of azo dye of the textile industry in the UV \ TiO<sub>2</sub>. Proceeding of 9th National Conference of chemical engineering; 2004 Tehran, Iran. [Persian]
- 3- Savari pour N. Photo catalytic degradation of Azo dye and thiol to the Middle of the zinc oxide. [MSc thesis]. Esfahan University, (2002). [Persian]

شده از نمک مانند سولفات ها و کلراید ها و ترکیب آنها با رادیکال های هیدروکسیل و در نتیجه کاهش مقدار رادیکال های هیدروکسیل آزاد به منظور ترکیب و تجزیه رنگزا، گزارش شده است (۵).

تابش امواج UV به تنهایی قادر به حذف ۱۰۰ درصدی از رنگزاهای مورد نظر نبوده، بنابراین کاربرد روش تلفیقی UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بمنظور حذف رنگزای مورد نظر توصیه می گردد. تولید رادیکال های هیدروکسیل به عنوان عامل اکسید کننده باعث افزایش راندمان حذف گردیده که این روند تا میزان معینی از H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ادامه می یابد و پس از آن به علت اثر بازدارندگی رادیکال های هیدروکسیل تولید شده راندمان حذف رنگزا کاهش می یابد. همچنین نتایج نشان داد که میزان pH بهینه بدست آمده برای رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ برابر با ۴/۵ و در مورد رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ میزان pH بهینه ۳ می باشد که به علت افزایش تاثیر رادیکال های هیدروکسیل (OH) در محیط اسیدی رخ می دهد. قابل ذکر است که H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به تنهایی نیز قادر به حذف هیچ کدام از رنگزاهای مورد نظر نمی باشد، علت این پدیده این است که



- 4-Oppenlander T. Photochemical purification of water and air ,1st Ed,weinheim,wiley-VCH verlay . 2002
- 5- Daneshvara N, Behnajady M.A, Khayyat M, et al. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of Rhodamine B in aqueous solution:Influence of operational parameters and kinetic modeling, Desalination. 2008;230 16–26.[Persian]
- 6- Modirshahla N, Behnajady M.A. Photooxidative degradation of Malachite Green (MG) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Influence of operational parametersand kinetic modeling, Dyes and Pigments. 2006;70: 54-59.[Persian]
- 7- Masschlein, W.Ultraviolet light in water and wastewater sanitation, 1<sup>st</sup> Ed. Lewis Pub; Washington DC; 2003
- 8-APHA, AWWA and WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater ,20<sup>th</sup> Ed. Washington DC; 2005
- 9- Bali U , Catalkaya E, Sengul F. Photodegradation of reactive Black 5 , Direct Red 25 and Direct yellow 12 using UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup>: A Comparative study . journal of Hazard Mater 2004; 114:159-66.
- 10- Behnajady M.A, Modirshahla N, Fathi H. Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes.journal of Hazard Material 2006; 136:816-21.[Persian]
- 11- Kritikos DE, Xekoukoulotakis N.P, Psillakis E, et al. Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation.Water Research 2007 ;41:2236-46.
- 12- Mahmoodi NM, Arami M, Yosefi N. Decolorization of wastewater from textile industry with Advanced Oxidation Technology (photochemical and photo catalytic process ) .Proceeding of 9th National Conference of chemical engineering: 2003; Tehran, Iran. 2004. [Persian]
- 13- Daneshvar N. Khatayyi A.R. Acid Blue 9 dye removal process modeling in the presence of hydrogen peroxide under UVC. Proceeding of 9th National Conference of chemical engineering; 2003; Tehran, Iran.(2004).[persian]
- 14- Peternel I ,Koprivanac N, Kusic H . UV-based processes for reactive azo dye mineralization. Water Research 2006; 40: 525-32.
- 15- Edwards, J.C. Investigation of color removal by chemical oxidation for three reactive textile dyes and spent textile dye wastewater. [MS thesis], Virginia Polytechnic University 2002,43-44.



- 16- Maleki A, Mahvi AH, Ebrahimi R, et al .Study of photochemical and sonochemical processes efficiency for degradation of dyes in aqueous solution. Korean journal of Chemistry Engineering 2010; 27(6) 1805-10.[Persian]
- 17- Aleboyeh A, Moussa Y, H. Aleboyeh. The effect of operational parameters on UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decolourisation of Acid Blue 74. Dyes and Pigments 2005;66:129-34.[Persian]
- 18- Tehrani-Bagha AR, Amini F.L. Decolorization of a reactive dye by UV-enhanced ozonation, Progress in Color Colorants and Coatings 2010; 1-8.[Persian]
- 19- Mahmoodi NM, Photocatalytic ozonation of dyes using copper ferrite anoparticle prepared by co-precipitation method Desalination 2011: 6-27.[Persian]
- 20- Alnaizy A, Akgerman A. Advanced oxidation of phenolic compound, Advanced in Environmental Research 2000;4: 233-44.
- 21- Shen Y, Wang D. Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. Journal of Hazardous Materials 2002; 267-77.
- 22- Maleki A, Zandsalimi Y, Shahmoradi B, et al . Comparison of the efficiency of photochemical processes combined with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub> in removal of Acid Red 18 from aqueous solutions. Scientific journal of kurdistan university of medical science 2012;[16\(4\)](#):101-08.[Persian]
- 23- Rezaie R, Maleki A, Shirzad Siboni M. et al . Comparison of efficiency of photochemical and sonochemical processes combined with hydrogen peroxide in removal of Direct Blue 71(DB71) from aqueous solution: A kinetic study. Scientific journal of kurdistan university of medical science 2011;[16\(1\)](#): 38-47.[Persian]



## Performance Evaluation of advanced Photochemical Oxidation (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and UV in BV16 and RR120 Dye Removal from aqueous solution

Rahmani Z(Ph. D)<sup>1</sup>, Kermani M(Ph.D)<sup>2</sup>, Gholami M(Ph.D)<sup>3</sup>, Mahmoodi N M(Ph.D)<sup>4</sup>

1. PhD student in Environmental Health Engineering, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

2. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3. Corresponding Author: Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

4. Assistant Professor, Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

### Abstract

**Introduction:** Basic and reactive dyes such as basic violet 16 and Reactive Red 120 have most common in different industries such as textile, leather and food industry. The degradation of basic violet and Reactive Red 120 by means of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes was investigated in the current study.

**Methods:** photolysis process was accomplished in a laboratory-scale batch photoreactor equipped with an 55 W immersed-type low-pressure mercury vapor lamp (UVC) with emphasis on the effect of various parameters on decoloration and degradation efficiency.

**Results:** The results showed that radiation of UV alone cannot remove dyes completely and needs to accompany with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process for getting best results. According to the obtained results, the removal efficiency increased with increasing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration until especial concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and decreasing the initial dye concentration. Mean while, the electrical energy (EE/O) for decolorization of solution was calculated.

**Conclusion:** It is concluded that the application of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process for degradation of basic violet 16 and reactive red 120 was suitable and have a high removal efficiency.

**Keywords:** Advanced oxidation processes, Basic violet 16, Reactive red 120, Textile industry, wastewater