

تأثیر پیش تصفیه‌ی ازن زنی در فرایند فتوکاتالیستی چسبیده - معلق در تصفیه‌ی فاضلاب رنگی و تعیین شرایط بهینه‌ی آن

فرهاد قادری زفره‌نی (دانشجوی دکتری)

یوتا آینی* (دانشیار)

حسین گنجی دوست (استاد)

گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس

رسول صراف‌ماه‌وری (دانشیار)

گروه سراهبک، دانشگاه تربیت مدرس

مهندسی عمران شریف، زمستان ۱۳۹۳ (۱۳۹۳)
دوری ۲-۳، شماره ۱/۴، ص. ۱۲۹-۱۳۶، (پادداشت فنی)

در این پژوهش از ازن زنی برای حذف رنگ فاضلاب حاوی اسید اورانژ ۷ و از فرایند فتوکاتالیستی چسبیده - معلق نانو ذرات TiO_2 برای تصفیه‌ی نهایی استفاده شده است. طبق نتایج حاصل، راندمان حذف COD با کاهش نرخ ازن تزریقی، افزایش غلظت اولیه، افزایش pH، کاهش تعداد آگنه‌ها و کاهش توان منبع نوری کاهش یافت. سطوح بهینه، از روش طراحی آزمایش تاگوچی با تابع هدف کمینه‌ی میزان انرژی مصرفی به ازاء حذف هر واحد COD برای متغیرهای غلظت اولیه (۵۰ mg/L)، pH (۳)، میزان ازن تزریقی (۱/۲ g/hr)، غلظت نانوماده (۱۲۸ mg/L) و توان منبع نور (۱۲۰ W) به دست آمد. در حالت بهینه‌ی عملی، ۵۰ mg/L آلایندگی در pH برابر با ۳ و با ازن تزریقی ۱/۲ g/hr پس از ۱۳۵ دقیقه بی‌رنگ شد. در ادامه، با استفاده از ۳۰ آگنه (۱۲۸ mg/L) نانو مواد (TiO_2) در معرض لامپ ۱۲۰ وات در مدت ۴ روز، ۸۹٪ از COD فاضلاب حذف شد.

f.qaderi@modares.ac.ir;
ayati_bi@modares.ac.ir;
h-ganji@modares.ac.ir;
rsarrafm@modares.ac.ir

واژگان کلیدی: ازن، TiO_2 ، فتوکاتالیست، اسید اورانژ ۷، تاگوچی، رنگ‌بری، COD.

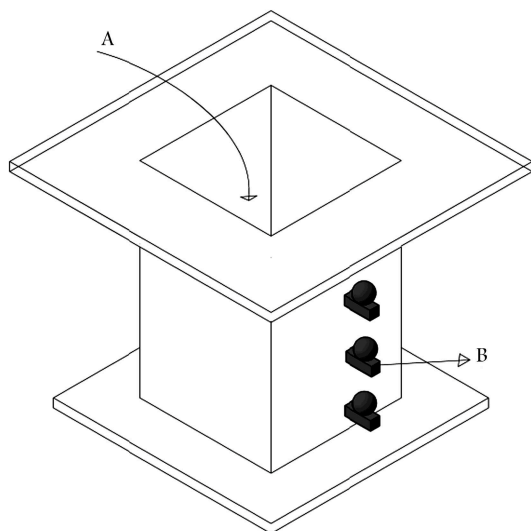
۱. مقدمه

رنگ‌زاهای آرواکثر غیر قابل تجزیه‌ی بیولوژیک هستند و در دسته‌ی آلایندگی‌های خطرناک زیست‌محیطی طبقه‌بندی می‌شوند.^[۱] اسید اورانژ ۷ یکی از رنگ‌زاهای اسیدی است که به دلیل مصرف در صنایع مختلف، اهمیت زیادی در مباحث زیست‌محیطی دارد. این رنگ‌زا دارای گروه عاملی رنگی آزویی (-N=N-) و عامل کمکی تولید رنگ $NaSO_2$ است.^[۲] تاکنون روش‌های مختلفی برای تصفیه‌ی فاضلاب حاوی اسید اورانژ ۷ بررسی شده است. برای مثال در پژوهشی غلظت ۴۰ mg/L رنگ‌زا با دبی ۱۴۰ mL/min طی فرایند پیوسته‌ی UV/H_2O_2 کاملاً رنگ‌بری شد.^[۳] کاتالیزور $NaNO_2/FeCl_3$ محلول محتوی ۲۰۰ mg/L رنگ‌زا را در زمان ماند ۴ ساعت تصفیه کرد.^[۴] غلظت اولیه‌ی ۳۰۰ mg/L رنگ‌زا در یک راکتور الکتریکی در زمان ماند ۴۰ دقیقه کاملاً تصفیه شد.^[۵] در رنگ‌زدایی آنزیمی، گونه‌ی $Coprinus cinereus$ ۳۰۶۲۸ NBRC پس از ۱۵ دقیقه، مقدار ۹۵٪ غلظت اولیه‌ی ۲۰ mg/L رنگ‌زا را حذف کرد.^[۶] واکنش فتوکاتالیستی بیسموس تیتانیا ($Bi_{12}TiO_{20}$) تحت نور مرئی غلظت اولیه‌ی ۲۰ mg/L رنگ‌زا را طی مدت ۶ ساعت به میزان ۸۰٪ تصفیه کرد.^[۷] در مطالعه‌ی با فرایند فنتون غیرهمگن در حضور مگنت و نادیوم - تیتانیوم

حضور مقدار کمی آلایندگی رنگی می‌تواند حجم قابل توجهی از منابع آب را تحت تأثیر قرار دهد. این آلودگی علاوه بر از بین بردن زیبایی ظاهری، مانع از نفوذ نور در منابع آبی می‌شود و از فتوسنتز جلوگیری می‌کند.^[۱] همچنین وجود ترکیبات حلقوی در برخی رنگ‌زاها عامل سرطان‌زایی و سمیت آنهاست.^[۲] ۲۶۰۰۰ نوع رنگ‌زا در فرایندهای صنعتی مختلف استفاده می‌شوند،^[۳] که از آن جمله می‌توان صنایع غذایی، کشاورزی، نساجی، چرم، تولید رنگ مو و سلول‌های فتوشیمیایی را نام برد.^[۴] رنگ‌زاها از نظر ساختار شیمیایی به انواع آزو، تری آریل متان، آنتراکونینون، هتروسیکلیک و فتانوسیالین و براساس کاربرد به انواع وات، راکتیو، دایرکت، اسیدی، دیسپرسر و کاتیونی تقسیم می‌شوند.^[۵] نظر به اهمیت فاضلاب‌های رنگی (به‌خصوص رنگ‌زاهای اسیدی)، این فاضلاب‌ها باید قبل از ورود به محیط تصفیه شوند. با توجه به انتقال آلایندگی از یک محیط به محیط دیگر و حذف نشدن آن توسط روش‌های فیزیکی و نیز راندمان پایین سیستم‌های بیولوژیکی، روش‌های اکسیداسیون پیشرفته گزینه‌ی مناسبی برای تصفیه‌ی فاضلاب‌های رنگی است.^[۶]

* نویسنده مسئول

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۳/۲۸، اصلاحیه ۱۳۹۱/۱۱/۱۸، پذیرش ۱۳۹۲/۲/۱۴.



شکل ۱. راکتور مورد استفاده در این پژوهش. A: ورودی به راکتور B: خروجی از راکتور

طبیعی غلظت اولیهی 0.2 mmol/L رنگ‌زا در مدت زمان 250 دقیقه حذف شد،^[۱۴] و غلظت اولیهی 50 mg/L رنگ‌زا در زمان ماند 5 ساعت با واکنش فتوکاتالیستی ذرات TiO_2 اصلاح شده با آهن و کربن در نور مرئی به میزان 60% تصفیه شد.^[۱۵]

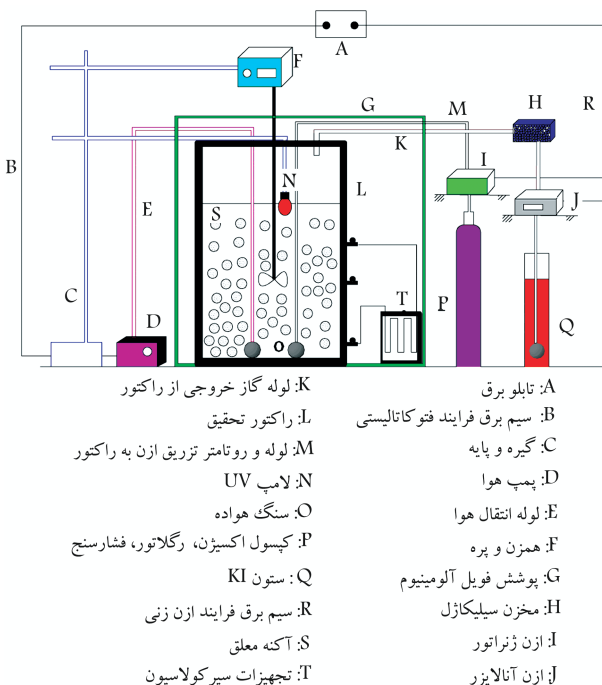
ازن، اکساینده‌ی با توانایی واکنش سریع با آلاینده‌های دارای باند چندگانه‌ی محلول در آب است. اما واکنش آن با رنگ‌زاهای نامحلول مانند وات و دیسپرس بسیار کند است.^[۱۶] مولکول ازن در محیط آبی به‌طور مستقیم و یا با ایجاد رادیکال هیدروکسیل آلاینده‌ها را اکسید می‌کند. براساس گزارش‌های موجود، ازن بیشترین تمایل و توانایی را در تجزیه‌ی پیوندهای کروموفور^۱ مانند $\text{N}=\text{N}-\text{N}$ دارد.^[۱۷] برای مثال در تصفیه‌ی فاضلاب نساجی به این روش، 86 تا 96 درصد حذف رنگ‌زا و 33 تا 39 درصد حذف COD گزارش شده است.^[۱۸]

در فرایندهای فتوکاتالیستی نیز، فتوکاتالیست‌ها با جذب فوتون با انرژی مناسب (انرژی برابر یا بزرگ‌تر از GBE^۲ کاتالیست) فعال می‌شوند و الکترون آن‌ها برانگیخته می‌شود. در این حال یک مولکول الکترون‌پذیر مانند اکسیژن، الکترون موجود در سطح فتوکاتالیست‌ها را دریافت می‌کند، که این عمل سبب ایجاد حفره‌ی در سطح فتوکاتالیست می‌شود. این حفره از یون هیدروکسیل موجود در محلول الکترونی را دریافت و آن را به رادیکال تبدیل می‌کند، که منجر به اکسیدشدن رنگ‌زای موجود در فاضلاب می‌شود.^[۱۹] امروزه به دلیل توانایی فرایند تصفیه‌ی فتوکاتالیستی با زمان ماند مناسب در حذف کامل رنگ‌زا، پژوهش‌های بسیاری در این زمینه صورت گرفته است.^[۲۰-۲۲]

تاکنون پژوهش‌های بسیاری بر روی کارایی نانوفتوکاتالیست به‌صورت معلق یا پوشش داده‌شده بر روی یک بستر در حذف انواع آلاینده‌ها صورت گرفته است.^[۲۳] سیستم‌های معلق بر خلاف انواع چسبیده، فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری دارند.^[۲۴] اما ضرورت جداسازی نانوفتوکاتالیست‌ها پس از اتمام تصفیه به دلایل اقتصادی و نیز بهداشتی و زیست‌محیطی، از معایب آن محسوب می‌شود و از این رو تمایل کمی به استفاده از راکتورهای معلق وجود دارد.^[۲۳] در این پژوهش با توجه به محاسن و معایب هر فرایند، از سیستم جدیدی با ترکیب دو نوع روش بهره گرفته شده است. بدین صورت که نانوفتوکاتالیست‌ها بر روی قطعات کوچک تثبیت و به‌صورت معلق در راکتور مورد استفاده قرار گرفتند. در این حالت با پوشش دهی نانومواد بر روی بسترهای سبک ضمن بهره‌گیری از مزایای معلق بودن نانومواد، نیاز به فیلتراسیون پساب تصفیه‌شده حذف شد. همچنین از پیش تصفیه‌ی فاضلاب با ازن به منظور رفع مزاحمت رنگ در رسیدن نور به نانوفتوکاتالیست استفاده شد. در نهایت نیز جهت تعیین میزان نقش هر یک از پارامترهای مؤثر در راندمان سیستم و سطوح بهینه‌ی پارامترها از روش طراحی آزمایش تاگوچی با تابع هدف کمیته‌ی میزان انرژی مصرفی استفاده شد.

۲. مواد و روش‌ها

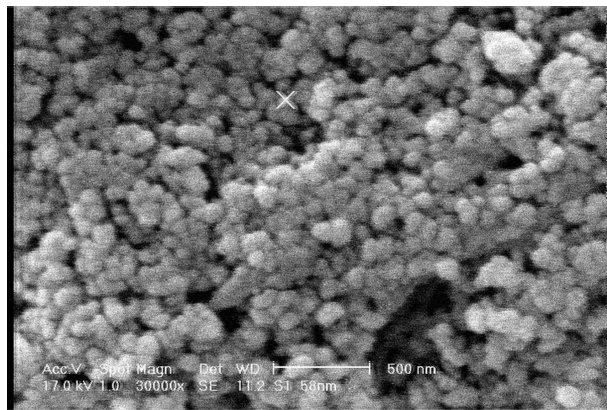
در این پژوهش پیش تصفیه و تصفیه‌ی فتوکاتالیستی در یک راکتور از جنس پلکسی‌گلاس به ابعاد داخلی $15 \times 10 \text{ cm}$ و حجم کلی و مفید به ترتیب 3.8 و 2.6 لیتر با رژیم هیدرولیکی ناپویسته انجام شده است (شکل ۱). سیستم نسبت به ورود و خروج گاز کاملاً عایق بود و نمونه‌برداری با توجه به نرخ تغییرات پارامتر مستقل در فواصل زمانی مناسبی صورت گرفته است. برای کنترل از سیستم برقی استفاده شده است. تجهیزات فرایند فتوکاتالیستی شامل راکتور، گیره و پایه، پمپ هوا، لوله‌ی انتقال هوا، همزن و پره، پوشش فویل آلومینیوم، لامپ UV-A، پمپ پرستالتیک،



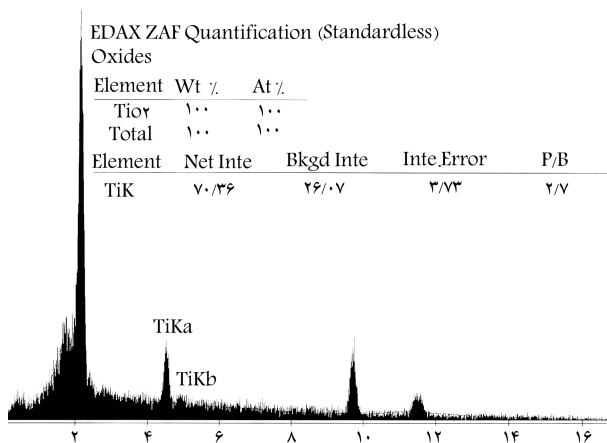
شکل ۲. سیستم مورد استفاده در این پژوهش.

سنگ هواده و تجهیزات فرایند ازن زنی شامل راکتور، ستون KI، کپسول اکسیژن، رگلاتور، فشارسنج، لوله و روتامتر تزریق ازن به راکتور، لوله‌ی گاز خروجی از راکتور ازن آنالایزر، ازن ژنراتور، سنگ هواده و مخزن سیلیکاژل بود. در شکل ۲، شماتیک سیستم مورد استفاده ارائه شده است.

فاضلاب این پژوهش از ترکیب آب مقطر و اسید اورانژ ۷ (محصول شرکت Merck آلمان با فرمول $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$) تهیه شده است (شکل ۳). ابتدا شدت جذب رنگ‌زا در گستره‌ی 200 تا 900 نانومتر تعیین و طول موج 485 نانومتر با داشتن میزان جذب بیشینه برای بررسی میزان حذف رنگ‌زا انتخاب شد. پژوهش‌های پیشین نیز بیشترین میزان جذب را در همین طول موج گزارش کرده‌اند.^[۲۵]



شکل ۴. تصویر SEM پوشش نانوذرات روی سطح.



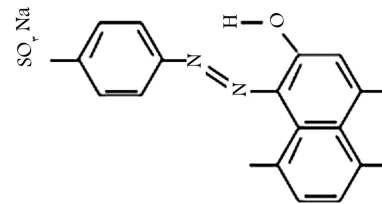
شکل ۵. آنالیز EDX پوشش نانوذرات روی سطح.

شدند تا نانومواد پوشش داده‌نشده از سطح آن‌ها زدوده شود. در انتها از پوشش حاصل تصویر SEM و آنالیز EDX گرفته شد که نتایج به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ ارائه شده است.

تصویر SEM، سطح پوشیده‌شده بدون آگلومره‌شدن نانوذرات را نشان می‌دهد، به‌گونه‌ای که ذره‌ی علامت‌گذاری‌شده بر روی تصویر دارای اندازه‌ی ۵۸ nm است. نتیجه‌ی آنالیز EDX نیز وجود ترکیبی غیر از نانوذره را نفی می‌کند و نشان‌دهنده‌ی پوشش کامل سطح با نانوذرات است.

پس از اتمام بخش آزمایشگاهی، برای تعیین سطوح بهینه و میزان تأثیر متغیرهای مستقل از روش تاگوچی استفاده شد. در طراحی آزمایش صورت‌گرفته، متغیرهای مستقل غلظت اولیه (در سطوح ۵، ۳۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، pH (در سطوح ۳، ۹، ۷، ۱۱) و غلظت فتوکاتالیست (در سطوح ۵۸، ۱۲۸، ۱۹۱ و ۲۴۳ میلی‌گرم بر لیتر)، توان منبع نوری (در سطوح ۴۰، ۸۰، ۱۲۰ و ۱۶۰ وات) و نرخ تزریق ازن در ازن‌زنی (در سطوح ۰/۴، ۰/۷۳، ۱ و ۱/۲ گرم بر ساعت) در یک آرایه‌ی ۱۶ بررسی شدند که میزان انرژی مصرفی به ازاء حذف هر واحد COD به عنوان متغیر وابسته انتخاب شد.

ژنراتور ازن با نام تجاری ARDA (مدل COG-۵S ساخت کشور فرانسه)، روماتر (ساخت شرکت Fischer porter آلمان با ظرفیت بیشینه‌ی L/min جهت اندازه‌گیری دبی گاز اکسیژن)، رگلاتور (ساخت شرکت Zinser جهت تنظیم فشار)، اولتراسونیک کلینر (مدل Fungilab UE-۶SFD جهت پخش نانوذرات در فاز مایع قبل از پوشش‌دهی بر سطوح آکنه‌ها)، اسپکتروفوتومتر (ساخت



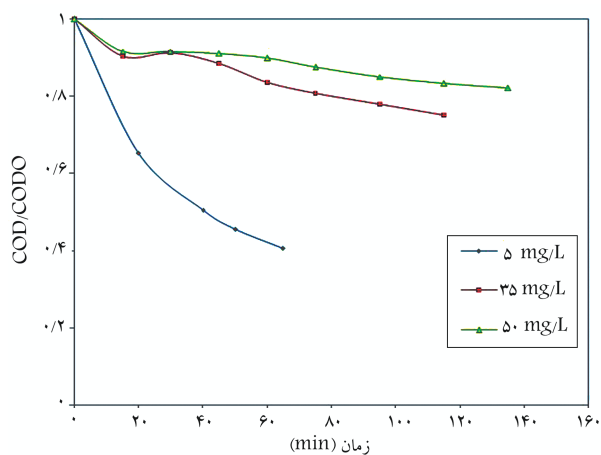
شکل ۳. ساختار شیمیایی اسید اورانژ ۷.

جدول ۱. آزمایش‌های تأثیر تغییر یک پارامتر در راندمان سیستم.

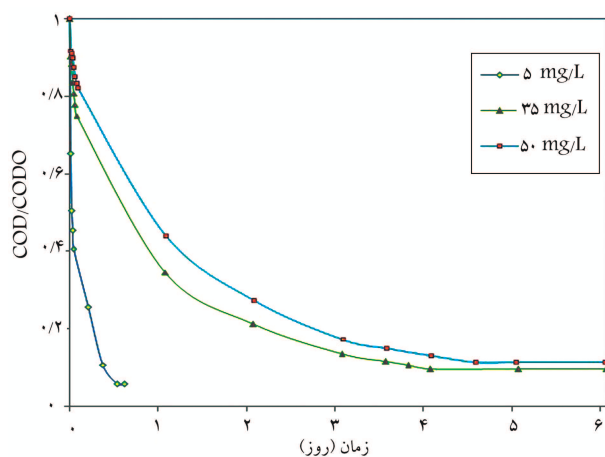
متغیر	مقادیر بررسی شده	شرایط آزمایش
رنگ‌زا (mg/L)	۵۰، ۳۵، ۵	pH: ۳ شدت لامپ: ۱۲۰ W غلظت فتوکاتالیست: ۱۲۸ mg/L
pH	۹، ۷، ۳	شدت لامپ: ۱۲۰ W غلظت فتوکاتالیست: ۱۲۸ mg/L
شدت لامپ (W)	۱۶۰، ۱۲۰، ۸۰، ۴۰	غلظت رنگ‌زا: ۵۰ mg/L pH: ۳ غلظت فتوکاتالیست: ۱۲۸ mg/L
غلظت فتوکاتالیست (mg/L)	۲۴۳، ۱۹۱، ۱۲۸، ۵۸	غلظت رنگ‌زا: ۵۰ mg/L pH: ۳ شدت لامپ: ۱۲۰ W

در فرایند ازن‌زنی ابتدا فاضلاب محتوی رنگ‌زا، با تزریق ۱/۲ gr/hr ازن بی‌رنگ و جهت تصفیه‌ی تکمیلی به فرایند فتوکاتالیستی چسبیده - معلق مستقل می‌شد. بدین ترتیب که از گاز ازن برای رنگ‌بری فاضلاب استفاده و مدت زمان حذف رنگ و میزان حذف COD در شرایط مختلف (برای تعیین شرایط بهینه) بررسی می‌شد. گاز خروجی از راکتور در پیش‌تصفیه، از محلول KI ۲٪ عبور داده می‌شد تا تمامی مولکول‌های ازن قبل از ورود به محیط به‌طور کامل تخریب شوند. در فرایند فتوکاتالیستی چسبیده - معلق از تزریق هوا به وسیله‌ی پمپ هوا و سنگ هوا به افزایش راندمان فرایند استفاده شد. همچنین راکتور با فویل آلومینیوم ضخیم پوشش داده شد تا تمامی نور UV در محیط راکتور محصور و ضمن افزایش راندمان، ایمنی محیط آزمایشگاه تأمین شود. در جدول ۱، مقادیر بررسی‌شده‌ی هر متغیر ارائه شده است.

آکنه‌های معلق مورد استفاده در سیستم فتوکاتالیستی از چسباندن یک قطعه‌ی دایروی پلکسی‌گلاس پوشش داده‌شده با نانو ذرات (P25) TiO₂ (به قطر ۲۰ mm و ضخامت ۲ mm) و یک مکعب فوم پلی اورتان (به ضلع ۵ mm) تهیه شدند. برای پوشش‌دهی آکنه‌ها، مقدار ۱۰۱۰ gr/m² چسب اپوکسی HEC-۸ روی سطح پلکسی‌گلاس پخش و حجمی از سوسپانسیون TiO₂ (محصول شرکت Degussa با نام تجاری (P25) TiO₂ ۷۰٪ فاز آناز و ۳۰٪ فاز روتایل با متوسط اندازه‌ی ۲۱ nm و سطح مخصوص ۵۵ m²/gr) با غلظت ۲۰ gr/L روی سطح ریخته شد به طوری که پس از تبخیر آب، مقدار ۲۰ gr/m² نانوماده به سطح آکنه بچسبید. پس از مرحله‌ی خشک‌شدن، آکنه‌ها با آب شسته



شکل ۷. تأثیر غلظت اولیه در حذف COD در ازن‌زنی.



شکل ۸. تأثیر غلظت اولیه در حذف COD در سیستم ازن‌زنی - فتوکاتالیستی.

COD روی می‌دهد، که این مسئله به دلیل مقاومت بیشتر سایر پیوندهای موجود در برابر اکسایدگی ازن و فتوکاتالیست است.

براساس شکل ۸ با افزایش غلظت اولیه‌ی رنگ‌زا، راندمان حذف COD در فرایند فتوکاتالیستی کاهش یافته است، به گونه‌ی که برای فاضلاب با غلظت‌های ۵، ۳۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب در زمان‌های ۵۴۵، ۵۸۷۵ و ۶۶۱۵ دقیقه COD/CODO به ۰/۰۶، ۰/۱ و ۰/۱۱ رسید. در پژوهش‌های پیشین، کاهش راندمان حذف آلاینده در فرایند فتوکاتالیستی با افزایش غلظت گزارش شده است.^[۱]

با توجه به نتایج حاصل، در ادامه‌ی پژوهش برای بررسی تأثیر سایر پارامترها از غلظت ۵۰ mg/L رنگ‌زا به‌عنوان میزان بهینه استفاده شد.

۲.۳. تأثیر pH در سیستم ازن‌زنی - فتوکاتالیستی

برای بررسی تأثیر pH از محلول با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد. براساس شکل‌های ۹ و ۱۰ در ازن‌زنی راندمان حذف رنگ و COD با افزایش pH افزایش می‌یابد. در پژوهش‌های پیشین نیز تأثیر مثبت pH قلیایی در افزایش راندمان تصفیه‌ی فاضلاب‌های رنگی و نساجی با ازن‌زنی گزارش شده است.^[۱۶، ۱۸، ۲۷] در محدوده‌ی بازی نیمه‌ی عمر مولکول ازن کمتر است، در نتیجه افزایش نرخ تجزیه‌ی این مولکول بیشتر است و تولید رادیکال هیدروکسیل در pH‌های قلیایی بیشتر رخ می‌دهد، در

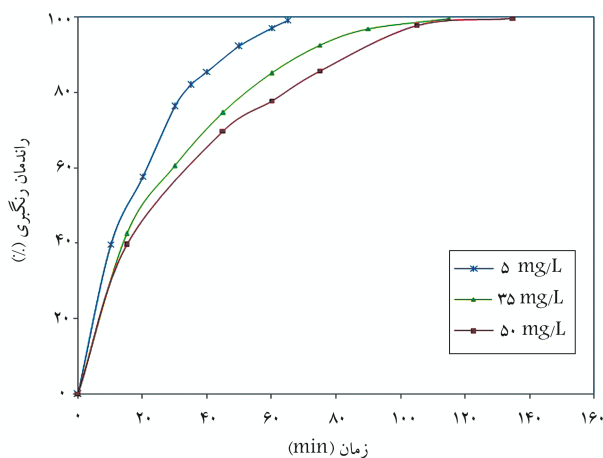
شرکت Cary مدل Conc ۵۰ جهت تعیین COD و جذب نور در محلول در طول موج‌های مختلف)، COD راکتور ۱۶ جا لوله‌بی (محصول شرکت Hach جهت اندازه‌گیری pH)، متر (دستگاه Metrohm مدل ۶۹۱ جهت اندازه‌گیری pH)، همزن (ساخت شرکت IKA آلمان جهت ایجاد اختلاط)، لامپ UV-A (محصول شرکت Narva جهت فعال‌سازی نانومواد)، پمپ هوا (با نام تجاری A۶۵۰۰ Atinan جهت هوادهی سیستم) و پمپ پرستالتیک (محصول شرکت Heidolph مدل PD-۵۰۰۱ جهت سیرکولاسیون) تجهیزات اصلی مورد استفاده بودند. HgSO₄ (محصول شرکت BDH انگلستان)، K₂Cr₂O₇ (محصول شرکت Merck آلمان)، Ag₂SO₄ (محصول شرکت Merck آلمان)، H₂SO₄ (با خلوص ۹۸٪ محصول شرکت دکتر مجللی)، KHP (محصول شرکت Hach آمریکا) برای اندازه‌گیری COD و NaOH و HCl (محصول شرکت Merck آلمان) برای تنظیم pH استفاده شدند. سیلیکاژل (محصول شرکت سیلیکاژل درخشان ایران جهت خشک‌کردن گاز ورودی به ازن آنالایزر) و KI (محصول شرکت Merck آلمان جهت تخریب ازن خروجی از سیستم) از دیگر مواد مورد استفاده بودند.

اندازه‌گیری رنگ براساس منحنی کالیبراسیون تهیه‌شده در طول موج ۴۸۵ نانومتر و اندازه‌گیری COD براساس دستورالعمل D ۵۲۲۰۵ ارائه‌شده در کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب صورت گرفت.^[۲۶] در این پژوهش آزمایش‌ها در دمای محیط آزمایشگاه (۲۲ درجه‌ی سلسیوس) انجام و کلیه‌ی آزمایش‌ها دست‌کم ۳ بار تکرار شدند.

۳. نتایج

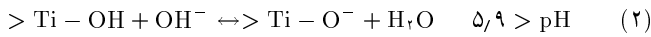
۳.۱. تأثیر غلظت اولیه در سیستم ازن‌زنی - فتوکاتالیستی

پیش‌تصفیه‌ی ازن‌زنی تا بی‌رنگ‌شدن کامل انجام شد. براساس شکل ۶ با افزایش غلظت اولیه، زمان لازم برای حذف رنگ افزایش یافت، به‌طوری‌که رنگ‌بری کامل در pH معادل ۳ به ترتیب برای غلظت‌های ۵، ۳۵ و ۵۰ در زمان‌های ۶۵، ۱۱۵ و ۱۳۵ دقیقه صورت گرفت. طبق شکل ۷، راندمان حذف COD در مدت زمان مذکور به ترتیب ۶۰، ۲۵ و ۱۸ درصد به‌دست آمد. در بررسی رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ نیز نتیجه‌ی مشابهی گزارش شده است. براساس نتایج حاصل، حذف رنگ‌زا (که به‌دلیل وجود پیوندهای کروموفور مانند -N=N-) سریع‌تر از حذف



شکل ۹. تأثیر غلظت اولیه در حذف رنگ در ازن‌زنی.

سطح شبکه‌ی نانومواد قرار می‌گیرد.^[۳۰] نقطه‌ی بی‌باری الکتریکی برای TiO_2 در pH معادل ۵٫۹ گزارش شده است.^[۳۱] در واکنش‌های (۱) و (۲)، pH محلول براساس نقطه‌ی بی‌باری الکتریکی در چگونگی یونیزه‌شدن سطح TiO_2 تأثیر می‌گذارد و باعث رفتار آموختنی نانوماده‌ی TiO_2 در شرایط مختلف می‌شود.^[۳۲]



در شرایط اسیدی مطابق با واکنش (۱) سطح فتوکاتالیست TiO_2 با دریافت پروتون موجود در محیط دارای بار مثبت می‌شود که این مسئله باعث ایجاد جاذبه‌ی الکترواستاتیکی بین آلاینده (اسید اورانژ) در محیط آبی با از دست دادن Na^+ دارای بار منفی می‌شود) و سطح نانوماده TiO_2 می‌شود و چون حفزه‌ی تولیدی در فرایند فتوکاتالیستی مستقیماً باعث اکسیداسیون رنگ‌زای اسید اورانژ ۷ می‌شود، بنابراین جاذبه‌ی الکترواستاتیکی در محیط اسیدی افزایش راندمان تصفیه‌ی رنگ‌زا را به همراه دارد، اما در pH‌های بالاتر از ۵٫۹، براساس واکنش (۲) سطح TiO_2 ، یون هیدروکسیل را جذب می‌کند و دارای بار سطحی منفی می‌شود، که دافعه‌ی الکترواستاتیکی بین سطح نانوماده و آلاینده، منجر به کاهش راندمان تجزیه‌ی فتوکاتالیستی آلاینده در این شرایط می‌شود.^[۳۳] بار سطحی نانوماده به شکل‌های دیگری نیز در راندمان فرایند فتوکاتالیستی تأثیر می‌گذارد. در فرایند فتوکاتالیستی یکی از مکانیسم‌های تولید رادیکال هیدروکسیل به صورت واکنش (۳) است، که در آن حفزه‌ی تولیدی در فرایند فتوکاتالیستی با آنیون هیدروکسیل محیط آب واکنش می‌دهد و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند.^[۳۴]

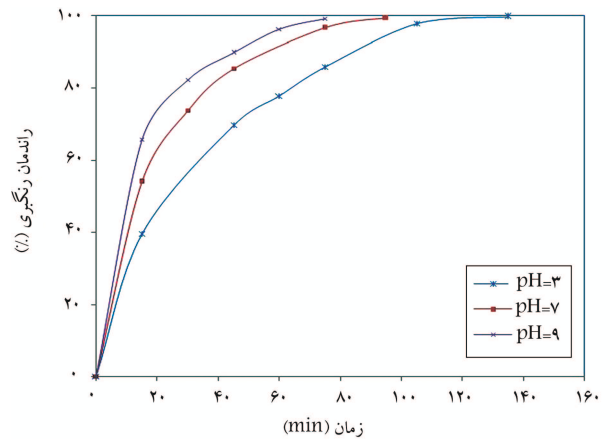


حال در محیط بازی به دلیل دافعه‌ی الکترواستاتیکی بین یون هیدروکسیل و سطح منفی نانومواد TiO_2 ، تولید رادیکال هیدروکسیل کمتر خواهد بود و این مسئله نیز یکی دیگر از دلایل کاهش راندمان فرایند در محدوده‌ی بازی است. با توجه به نتایج حاصل، در ادامه‌ی پژوهش از pH معادل ۳ به‌عنوان میزان بهینه استفاده شده است.

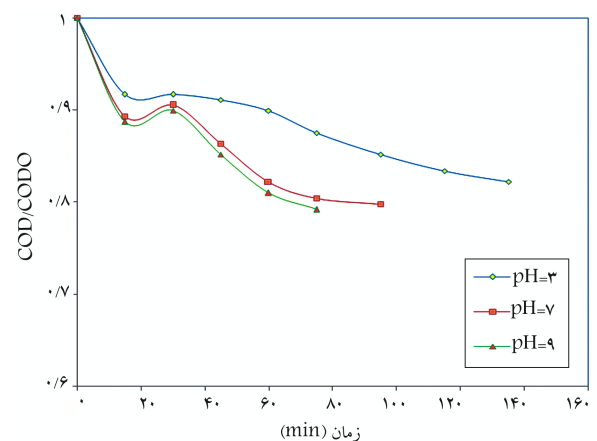
۳.۳. تأثیر غلظت نانوماده در تصفیه‌ی فتوکاتالیستی

براساس شکل ۱۲ با افزایش غلظت نانوماده (تعداد آکنه) راندمان حذف تصفیه‌ی تکمیلی افزایش می‌یابد، ولی این تفاوت با افزایش غلظت از ۵۸ mg/L (۱۵ آکنه) به ۱۲۸ mg/L (۳۰ آکنه) بسیار بیشتر از افزایش از ۱۲۸ mg/L (۳۰ آکنه) به ۲۴۳ mg/L (۶۰ آکنه) است، به طوری که COD/COD طی زمان ۴ روز هنگام استفاده از غلظت نانومواد ۵۸ mg/L (۱۵ آکنه)، ۱۲۸ mg/L (۳۰ آکنه)، ۱۹۱ mg/L (۴۵ آکنه)، ۲۴۳ mg/L (۶۰ آکنه) به ترتیب ۰٫۲، ۰٫۱۳، ۰٫۱۱ و ۰٫۰۸ به دست آمد. زیرا آکنه‌های معلق پوشش داده‌شده با نانومواد از نظر نفوذ نور شباهت‌هایی با حالت دوغابی دارد و با افزایش تعداد آکنه، رسیدن نور به تمامی نقاط راکتور با محدودیت روبرو می‌شود، که این مسئله افزایش راندمان با گذشتن مقدار نانوماده‌ی مصرفی از ۱۲۸ میلی‌گرم بر لیتر را محدود می‌کند.

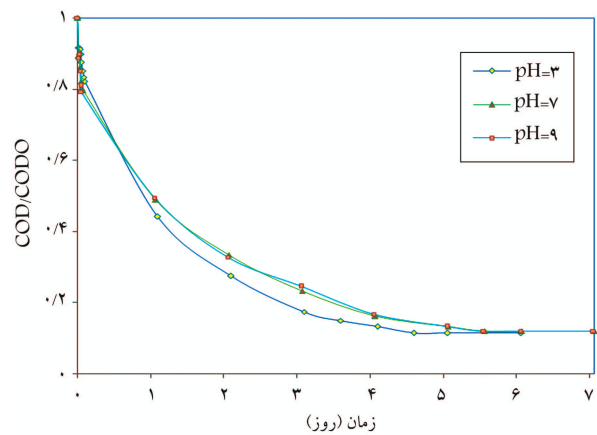
در پژوهش‌های پیشین اثر مقدار نانوماده‌ی مصرفی در تصفیه‌ی فتوکاتالیستی بررسی شده است. در پژوهشی در تصفیه‌ی ۲۵ppm اسید اورانژ ۷، ۱ گرم بر لیتر از فتوکاتالیست در حالت دوغابی بیشترین راندمان را داشته است و با



شکل ۹. تأثیر pH در حذف رنگ در آزن‌زنی.



شکل ۱۰. تأثیر pH در حذف COD در آزن‌زنی.



شکل ۱۱. تأثیر pH در حذف COD در سیستم آزن‌زنی - فتوکاتالیستی.

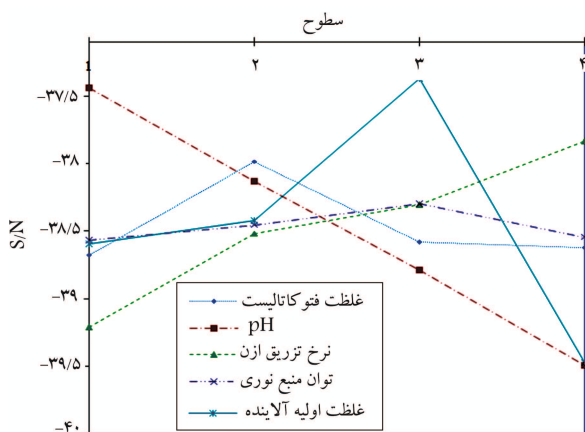
حالی که در pH‌های اسیدی مولکول ازن مستقیماً آلاینده را اکسید می‌کند.^[۳۸] فرایند فتوکاتالیستی در محیط اسیدی راندمان بیشتری دارد (شکل ۱۱)، که در پژوهش‌های پیشین نیز چنین رفتاری گزارش شده است.^[۳۹] تأثیر pH در راندمان فرایند فتوکاتالیستی، ناشی از نیروهای الکترواستاتیکی ایجاد شده بین نانوماده و فتوکاتالیست است. در شبکه‌ی TiO_2 ، اتم تیتانیوم سطحی با هیدرات‌های اولیه در محیط آبی عامل‌دار می‌شود و به صورت $Ti - OH >$

در حالی که با افزایش توان منبع نوری واکنش ترکیب مجدد الکترون و حفره سرعت گرفته است و با واکنش تولید الکترون و حفره رقابت خواهد کرد.^[۱۹]

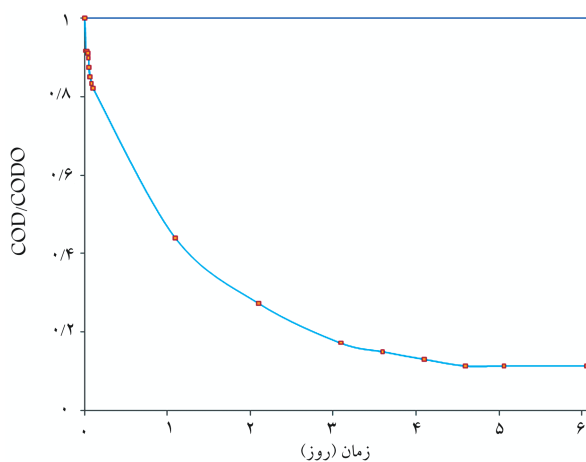
۵.۳. روش تاگوجی و مقایسه‌ی حالت بهینه با نتایج آزمایشگاهی

بر اساس نتایج حاصل از آنالیز شاخص میزان انرژی مصرفی به ازاء حذف هر واحد COD که برای حالت کوچک‌تر - بهتر روش تاگوجی در یک آرایه‌ی L۱۶ آنالیز شده است، pH با ۳۹٪، غلظت اولیه با ۳۷٫۵٪، نرخ تزریق ازن با ۱۶٫۵٪، غلظت نانوماده‌ی مصرفی با ۵٪ و توان منبع نوری با ۷٪ به ترتیب بیشترین تأثیر را در میزان انرژی مصرفی به ازاء حذف هر واحد COD دارند. سطوح بهینه‌ی این عوامل برای بیشترین مقدار شاخص، بیانگر غلظت اولیه‌ی ۵۰ mg/L، توان منبع نوری ۱۲ W، غلظت نانومواد مصرفی ۱۲۸ mg/L (۳۰ آکنه)، pH برابر با ۳ و تزریق ازن ۱٫۲ gr/hr است. نتایج آنالیز شاخص در شکل ۱۴ ارائه شده است.

در شرایط بهینه توسط روش تاگوجی مقدار انرژی مصرفی به ازاء حذف هر میلی‌گرم COD، ۵۶٫۴ وات ساعت برآورد شد که براساس نتایج آزمایشگاهی این مقدار ۵۹٫۴۴ وات ساعت بود و ۵٪ با مقدار پیش‌بینی شده تفاوت داشت. روند حذف COD در شرایط بهینه در شکل ۱۵ ارائه شده است.



شکل ۱۴. اثر پارامترهای مختلف در S/N در بررسی شاخص.

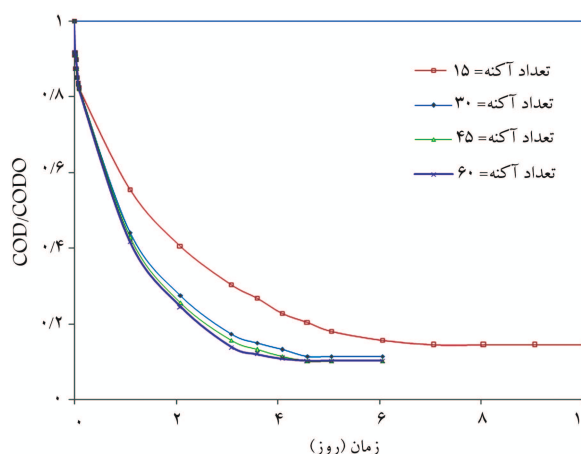


شکل ۱۵. روند حذف COD در شرایط بهینه در سیستم ازن زنی - فتوکاتالیستی.

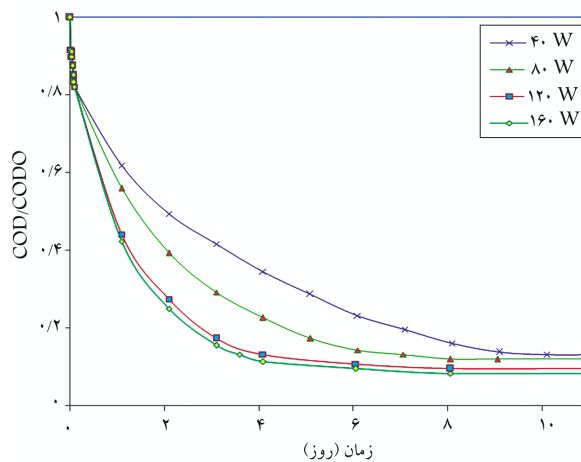
افزایش این مقدار از فتوکاتالیست به ۱/۵ گرم بر لیتر راندمان حذف تغییر قابل توجهی نکرده است،^[۱] همچنین در پژوهشی دیگر، میزان دوز نانوماده‌ی بهینه در حالت دوغابی برای تصفیه‌ی ۵۰ mg/L از اسید اورانژ ۷ برابر با ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمده و با افزایش غلظت به میلی‌گرم ۳۵۰ بر لیتر راندمان تقریباً ثابت مانده است.^[۲۳] در این پژوهش میزان بهینه‌ی غلظت نانومواد برابر با ۱۲۸ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمده که بر روی ۳۰ عدد آکنه پوشش داده شده است.

۴.۳. تأثیر توان منبع نوری در تصفیه‌ی فتوکاتالیستی

در این پژوهش، راندمان سیستم با تغییر توان منبع نوری از ۴۰ تا ۱۶۰ وات افزایش یافت، ولی این افزایش از ۱۲۰ به ۱۶۰ وات ناچیز بود؛ به طوری که COD/COD₀ هنگام استفاده از منابع نوری ۴۰، ۸۰، ۱۲۰ و ۱۶۰ وات بعد از ۴ روز از انجام فرایند فتوکاتالیستی به ترتیب ۰٫۲۲، ۰٫۱۳، ۰٫۱۱ و ۰٫۱۳ (شکل ۱۳). در سایر پژوهش‌ها، ضمن تأیید تأثیر مثبت افزایش توان منبع نوری در راندمان تصفیه بیان شده است که افزایش توان لامپ از مقدار مشخص در راندمان بی‌تأثیر است. زیرا در منابع نوری با توان پایین، واکنش تولید الکترون و حفره در فرایند فتوکاتالیستی غالب است و واکنش ترکیب مجدد الکترون و حفره به میزان ناچیزی اتفاق می‌افتد،



شکل ۱۳. تأثیر غلظت نانوماده در حذف COD در فرایند فتوکاتالیستی.



شکل ۱۴. تأثیر توان منبع نوری در حذف COD در فرایند فتوکاتالیستی.

که استفاده‌ی هم‌زمان از دو نوع سیستم فتوکاتالیستی چسبیده و معلق راه حل خوبی در کاهش معایب و استفاده‌ی هم‌زمان از محاسن هر دو سیستم است. از آنجا که حذف رنگ به معنی تجزیه‌شدن ترکیبات حلقوی نیست و همچنان امکان بروز مشکلات زیست‌محیطی وجود دارد، از فرایند فتوکاتالیستی چسبیده - معلق برای تصفیه‌ی تکمیلی و از پارامتر COD برای بررسی راندمان آن استفاده شد. میزان حذف COD در کل سیستم و هر یک از فرایندها در شرایط بهینه در جدول ۲ ارائه شده است.

با توجه به پارامتر COD و رنگ فاضلاب، در شرایط بهینه‌ی پیش‌تصفیه‌ی فاضلاب با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به وسیله‌ی ازن برای تخلیه به آب‌های سطحی و چاه‌های جاذب کافی است، ولی به منظور از بین رفتن کامل مواد حلقوی بی‌رنگ تولیدشده پس از شکستن پیوند آزو، ادامه‌ی تصفیه با فرایند فتوکاتالیستی اجتناب‌ناپذیر است.

براساس نتایج پژوهش، در سیستم تصفیه‌ی تکمیلی فتوکاتالیستی بعد از پیش‌تصفیه‌ی ازن‌زنی به ترتیب پارامترهای pH، غلظت اولیه، نرخ تزریق ازن، غلظت نانوماده‌ی مصرفی و توان منبع نوری بیشترین تأثیر را در میزان انرژی مصرفی به ازاء حذف هر واحد COD دارند.

جدول ۲. راندمان حذف COD در فرایندهای مختلف در شرایط بهینه.

فرایند	COD ورودی (mg/L)	راندمان حذف COD (%)	زمان (روز)
ازن‌زنی	۵۸٫۸	۱۸	۰٫۹۴
فتوکاتالیستی	۴۸٫۲۲	۸۷	۴٫۵
ازن + فتوکاتالیستی	۵۸٫۸	۸۹	۴٫۵۹۴

۴. نتیجه‌گیری

براساس نتایج این پژوهش، با توجه به توانایی گاز ازن در حذف رنگ و نیز نیاز نانومواد به دریافت فوتون‌های نوری و مزاحمت رنگ در رسیدن به این هدف، کاربرد فرایند ازن‌زنی به‌عنوان پیش‌تصفیه‌ی مناسب برای فرایند فتوکاتالیستی رضایت‌بخش بود. از طرفی با توجه به هزینه‌ی فرایند ازن‌زنی، فرایند فتوکاتالیستی برای تصفیه‌ی تکمیلی فاضلابی که رنگ خود را از دست داده است، گزینه‌ی مناسبی است؛ به‌خصوص

پانویس‌ها

1. Chromophor
2. Gap band energy
3. Epoxy adhesive HEC-8

منابع (References)

1. Bansal, P., Singh, D. and Sud, D. "Comparative evaluation of UV / solar light induced photodegradation of Azo dye in aqueous solutions", *Asian J. Chem.*, **21**(10), pp. 287-291 (2009).
2. Hameed, B.H., Ahmad, A.L. and Latiff, K.N.A. "Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust", *Dyes and Pigments.*, **75**(1), pp. 143-149 (2007).
3. Zohra, B., Aicha, K., Fatima, S., Nourredine, B. and Zoubir, D. "Adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide", *Chemical Engineering Journal*, **136**(2-3), pp. 295-305 (2008).
4. Esther, F., Tibor, C. and Gyula, O. "Removal of synthetic dyes from wastewaters", *Env. Inter.*, **30**(7), pp. 953-971 (2004).
5. Xu, X.R., Li, H.B., Wang, W.H. and Gu, J.D. "Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process", *Chemosphere*, **57**(7), pp. 595-600 (2004).
6. Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J. and Lhudi, E.K. "Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide", *Appl. Catal.*, **B.57**, pp. 55-62 (2005).
7. Lu, X., Yang, B., Chen, J. and Sun, R. "Treatment of wastewater containing azo dye reactive brilliant red X-3B using sequential ozonation and upflow biological aerated filter process", *Haz. Mat. J.*, **161**(1), pp. 241-245 (2009).
8. Sundrarajan, M., Vishnu, G. and Joseph, K. "Ozonation of light-shaded exhausted reactive dye bath for reuse", *Dyes and Pigments*, **75**(2), pp. 273-278 (2007).
9. Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Shokri, M. and Vahid, B. "Design equation with mathematical kinetic modeling for photooxidative degradation of C.I. Acid Orange 7 in an annular continuous-flow photoreactor", *Haz. Mat. J.*, **165**(1-3), pp. 168-173 (2009).
10. Peng, Y., Fu, D., Liu, R., Zhang, F. and Liang, X. "NaNO₂/FeCl₃ catalyzed wet oxidation of the azo dye Acid Orange 7", *Chemosphere*, **71**(5), pp. 990-997 (2008).
11. Zhao, H.Z., Sun, Y., Xu, L.N. and Ni, J.R. "Removal of acid orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: Removal mechanisms and dye degradation pathway", *Chemosphere*, **78**(1), pp.46-51 (2010).
12. Yousefi, V. and Kariminia, H. "Statistical analysis for enzymatic decolorization of acid orange 7 by *Coprinus cinereus* peroxidase", *Inter Biodeter & Biodeg*, **64**(3), pp. 245-252 (2010).
13. Zhu, X., Zhang, J. and Chen, F. "Hydrothermal synthesis of nanostructures Bi₁₂TiO₂₀ and their photocatalytic activity on Acid Orange 7 under visible light", *Chemosphere*, **78**(11), pp. 1350-1355 (2010).
14. Liang, X., Zhong, Y., Zhu, S., Zhu, J., Yuan, P., He H. and Zhang J. "The decolorization of Acid Orange II in

- non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium-titanium magnetite”, *Haz. Mat. J.*, **181**(1-3), pp. 112-120 (2010).
15. Wu, Y., Zhang, J., Xiao, L. and Chen, F. “Properties of carbon and iron modified TiO₂ photocatalyst synthesized at low temperature and photodegradation of acid orange 7 under visible light”, *Appl. Surf. Sci.*, **256**(13), pp. 4260-4268 (2010).
 16. Zille, A. “Laccase reactions for textile applications”, Universidade do Minho, Ph.D. thesis, pp. 5-20 (2005).
 17. Turhan, K. and Turgut, Z. “Decolorization of direct dye in textile wastewater by ozonation in a semi-batch bubble column reactor”, *Desalination*, **242**(1-3), pp. 256-263 (2009).
 18. Somensi, C.A., Simionatto, E.L., Bertoli, S.L., Wisniewski, Jr. A. and Radetski, C.M. “Use of Ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater”, *Haz. Mat. J.*, **175**(1-3), pp. 235-240 (2010).
 19. Konstantinou, I.K. and Albanis, T.A. “TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations-A review”, *Appl. Catal. B: Environ.*, **49**(1), pp. 1-14 (2004).
 20. Sleiman, M., Vildoza, D., Ferronato, C. and Chovelon, J.M. “Photocatalytic degradation of azo dye metanil yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach”, *Appl. Catal. B: Environ.*, **77**(1-2), pp. 1-11 (2007).
 21. Reddy, M.P., Venugopal, A. and Subrahmanyam, M. “Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azo dye) in aqueous suspension”, *Appl. Catal. B: Environ.*, **69**(3-4), pp. 164-170 (2007).
 22. Saquiba, M., Tariqa, M.A., Faisala, M. and Muneer, M. “Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide”, *Desalination*, **219**(1-3), pp. 301-311 (2008).
 23. De Lasa, H., Serrano, B. and Salices, M., *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer Science, Germany (2005).
 24. Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A.M. “Photochemical processes for water treatment”, *Chem. Rev.*, **93**(2), pp. 671-698 (1993).
 25. Zhang, H., Fu, H. And Zhang, D. “Degradation of C.I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process”, *Haz. Mat. J.*, **172**(2-3), pp. 654-660 (2009).
 26. APHA, AWWA and WPCF, Standard Method for the Examination Water and Wastewater, USA: Washington D.C. (1999).
 27. Chen, T.Y., Kao, C.M., Hong, A., Lin, C.E. and Liang, S.H. “Application of Ozone on the decolorization of reactive dyes-Orange 13 and Blue 19”, *Desalination*, **249**(3), pp. 1238-1242 (2009).
 28. Elovitz, M.S. and Gunten, U. “Hydroxyl radical/Ozone ratios during ozonation processes”, *Ozone Sci. Eng.*, **21**(3), pp. 239-260 (1999).
 29. Papadam, T., Xekoukoulotakis, N.P., Poullos, I. and Mantzavinos, D. “Photocatalytic transformation of acid orange 20 and Cr(VI) in aqueous TiO₂ suspensions”, *J. Photoch. Photobiol. A.*, **186**(2-3), pp. 308-315 (2007).
 30. Hoffman, M.R., Martin, S., Choi, W. and Bahnemann, D. “Environmental applications of semiconductor photocatalysis”, *Chem. Rev.*, **95**(1), pp. 69-96 (1995).
 31. Kosmulski, M. “The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase”, *Advances in Colloid and Interface Science*, **99**(3), pp. 255-264 (2002).
 32. Ishibashi, K., Fujishima, A., Watanabe, T. and Hashimoto, K. “Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst”, *J. Photochem. Photobiol. A.*, **134**(1-2), pp. 139-142 (2000).
 33. Velegraki, T., Kalogerakis, N., Charalabaki, M., Poullos, I., Samaras, P. and Mantzavinos, D. “Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of azo dye acid orange 7 in aqueous solution”, *9th International Conference on Environmental Science and Technology*, Rhodes island, Greece (1-3 September 2005).