



دانشگاه تهران

دانشکده علوم- گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی فیزیک

مطالعه سینتیکی حذف ماده رنگزای آلی نارنجی راکتیو ۱۲۲ از آب آلوده شده طی
فرآیندهای

و $\text{UV/S}_2\text{O}_8^{2-}$

$\text{UV/nano TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

تحقیق و پژوهش:

رضا احمدی

اساتید راهنما:

دکتر مرتضی واحدپور

دکتر محمدحسین رسولی فرد

آذر ماه ۱۳۸۹

فصل اول

بررسی منابع

۱	مقدمه -۱-۱
۲	آب -۲-۱
۳	آب -۳-۱- انواع آلاینده های
۴	توسط مواد رنگزای آلی -۱-۳-۱- آلدگی آب
۶	۱۲۲ -۲-۳-۱- ماده رنگزای آلی نارنجی راکتیو
۷	۱-۴-۱- روش های متداول برای حذف آلاینده ها از پساب
۸	۱-۴-۱- روش های فیزیکی حذف مواد آلاینده در آب
۸	الف- جذب سطحی
۸	ب- تابش
۸	ج- فیلتراسیون
۹	د- شناورسازی
۹	۱-۴-۲- روش های بیولوژیکی حذف مواد آلاینده در آب
۱۰	۱-۴-۳- روش های شیمیایی حذف مواد آلاینده از آب
۱۱	(۱-۴-۴- فرآیندهای اکسایش پیشرفته)
۱۴	(به عنوان عامل محرك در فرآیندهای اکسایش پیشرفته و منابع تولید UV-۱-۴-۴-۱- اشعه فرابنفش)
۱۶	۱-۴-۲-۲- فتوالیز همگن
۱۷	۱-۴-۳-۳- فتوالیز ناهمگن.
۱۷	۱-۵- فناوری نانو و کاربرد نانو کاتالیزور ها در تصفیه آب

- ۱۸-۱- استفاده از دی اکسید تیتانیم به عنوان کاتالیزور در فرآیندهای اکسایش پیشرفت
 ۲۱-۲- ساختار و کاربردهای متنوع دی اکسید تیتانیم و نانو ذرات دی اکسید تیتانیم
 ۲۲-۳- کاربرد پراکسی دی سولفات به عنوان یک اکسید کننده مناسب
 ۲۲-۴- و مکانیسم آن $UV/S_2O_8^{2-}$ - فرآیند
 ۲۶-۵- مروری بر کارهای انجام یافته با استفاده از فرآیند $UV/S_2O_8^{2-}$
 ۲۶-۶- و مکانیسم آن (با در نظر گیری کاربرد نانو ذرات دی اکسید تیتانیم) $UV/TiO_2/S_2O_8^{2-}$ - فرآیند
 ۳۰-۷- مروری بر کارهای انجام یافته در فرآیند $UV/nano TiO_2/S_2O_8^{2-}$
 ۳۲-۸- بررسی و مروری بر کارهای انجام شده سینتیکی فرآیندهای فتواکسیداسیونی و فتوکاتالیستی
 ۳۶-۹- اهداف پژوهه حاضر

فصل دوم

بخش تجربی

- ۳۷-۱- وسایل، دستگاه ها و مواد مورد نیاز
 ۳۷-۲- مواد مورد استفاده
 ۳۷-۳- دستگاه های مورد استفاده
 ۳۷-۴- نرم افزارهای مورد استفاده
 ۳۸-۵- روش کار
 ۳۸-۶- روش تهیه محلول های مورد استفاده
 ۳۸-۷- محلول مادر رنگزا نارنجی راکتیو ۱۲۲
 ۳۸-۸- محلول پتابسیم پراکسی دی سولفات
 ۳۸-۹- محلول سدیم هیدروکسید (جهت تنظیم pH)
 ۳۸-۱۰- محلول هیدروکلریک اسید (جهت تنظیم pH)
 ۳۸-۱۱- روش اندازه گیری غلظت رنگزا نارنجی راکتیو ۱۲۲ موجود در محلول
 ۴۰-۱۲- روش اندازه گیری ناپیوسته رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲
 ۴۰-۱۳- روش آزمایش های مربوط به بررسی پارامترهای موثر بر فرآیند اکسایش فتواکسیداسیونی در حذف $UV/S_2O_8^{2-}$ نارنجی راکتیو ۱۲۲
 ۴۱-۱۴- روش تعیین غلظت بهینه پراکسی دی سولفات
 ۴۱-۱۵- بررسی تاثیر غلظت رنگزا نارنجی راکتیو ۱۲۲
 ۴۱-۱۶- بررسی اثر pH
 ۴۲-۱۷- بررسی اثر دما بر میزان حذف رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲
 ۴۲-۱۸- بررسی تاثیر فاصله محلول از لامپ UV
 ۴۲-۱۹- نحوه ثبیت نانو ذرات دی اکسید تیتانیم بر روی گلوله های شیشه ای
 ۴۴-۲۰- روش آزمایش های مربوط به بررسی پارامترهای موثر بر فرآیند اکسایش فتوکاتالیستی
 - در حذف رنگزا نارنجی راکتیو ۱۲۲ در حضور نانو ذرات تیتانیم دی اکسید ثبیت شده بر گلوله UV/TiO_2 ای های شیشه

فصل سوم

نتایج و بحث

- ۴۷ در شرایط مختلف $UV/S_2O_8^{2-}$ -۱-۳- بررسی حذف رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲ با استفاده از فرآیند $UV/S_2O_8^{2-}$ در مقایسه با فرآیند $UV/S_2O_8^{2-}$ -۱-۱-۳- بررسی اثر $UV/S_2O_8^{2-}$ بر روی میزان حذف با استفاده از فرآیند $S_2O_8^{2-}$ -۲-۱-۳- بررسی اثر غلظت اولیه از $UV/S_2O_8^{2-}$ -۳-۱-۳- بررسی اثر غلظت اولیه از رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲ بر روی فرآیند حذف با استفاده از فرآیند $UV/S_2O_8^{2-}$ -۵۰- اولیه بر روی فرآیند حذف نارنجی راکتیو ۱۲۲ طی فرآیند $pH = 4-3$ - بررسی اثر $UV/S_2O_8^{2-}$ -۵۱-۵-۱-۳- بررسی اثر دمای اولیه رنگزا بر روی میزان حذف نارنجی راکتیو ۱۲۲ طی فرآیند $UV/S_2O_8^{2-}$ -۵۲- بر روی میزان حذف نارنجی راکتیو $UV = 6-1-3$ - بررسی اثر فاصله ای نمونه از لامپ(شدت تابش نور $UV/S_2O_8^{2-}$) طی فرآیند $UV/S_2O_8^{2-}$ -۵۳-۷-۱-۳- بررسی تغییرات طیف قبل و بعد از حذف رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲ $UV/nano$ -۵۴- راکتیو ۱۲۲ با استفاده از نانو دی اکسید تیتانیم طی فرآیند $2-3$ - بررسی حذف رنگزای نارنجی در شرایط مختلف $TiO_2 / S_2O_8^{2-}$ -۵۴- $UV/nano TiO_2$ -۱-۳-۲- بررسی اثر نانو $UV/nano TiO_2$ -۵۵-۲-۲-۳- بررسی اثر غلظت اولیه پتاسیم پراکسی دی سولفات بر روی میزان حذف نارنجی راکتیو ۱۲۲ طی $UV/nano TiO_2/S_2O_8^{2-}$ -۵۶-۳-۲-۳- بررسی اثر غلظت اولیه رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲ $UV/nano$ -۵۸-۱-۴-۲-۳- بررسی اثر $pH = 3-2-4$ - اولیه بر روی فرآیند حذف ماده آلی نارنجی راکتیو ۱۲۲ طی فرآیند $TiO_2/S_2O_8^{2-}$ -۶۰-۵-۲-۳- $UV/nano$ -۶۱- بررسی اثر دمای اولیه بر روی فرآیند حذف ماده آلی نارنجی راکتیو ۱۲۲ طی فرآیند $TiO_2/S_2O_8^{2-}$ -۶۱-۷-۲-۳- بررسی تغییرات طیف قبل و بعد از حذف رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲ $UV/S_2O_8^{2-}$ -۶۲-۳-۳- بررسی سینتیکی حذف رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲ $UV/S_2O_8^{2-}$ -۶۲-۱-۳-۳-۳- بررسی سینتیکی حذف رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲ طی فرآیند $UV/nano TiO_2/S_2O_8^{2-}$ -۷۸- در حذف ماده آلی رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲ و $UV/nano TiO_2/S_2O_8^{2-}$ -۴-۳- بررسی کارایی فرآیند $UV/S_2O_8^{2-}$ مقایسه آن با فرآیند $UV/S_2O_8^{2-}$ -۷۹-۵-۳- نتیجه گیری $UV/S_2O_8^{2-}$ -۸۱-۶-۳- پیشنهاد برای کارهای بعدی $UV/S_2O_8^{2-}$ -۸۲- منابع

شکل ۱-۱- پدیده خودپالایی

شکل ۱-۲: شناورسازی فشاری جهت حذف مواد معلق و کلوئیدی

شکل ۱-۳: مکانیسم تصفیه بیولوژیکی پساب

شکل ۱-۴- فرآیندهای اکسایش پیشرفته

شکل ۱-۵: نمایش شماتیک انتقال الکترون از لایه ظرفیتی به لایه هدایتی یک نیمه‌رسانا در اثر برخورد نور

شکل ۱-۶: ساختار بلور دی اکسید تیتانیم

شکل ۱-۷: ppm (غلظت محلول = رنگزای نارنجی راکتیو UV ۱۲۲ - Vis ۱-۲ - طیف

شکل ۱-۸: ppm های مختلف (غلظت محلول = pH رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲ در UV - Vis ۲-۲ - طیف‌های

شکل ۱-۹: شماتیک از نحوه ثبیت نانو ذرات دی اکسید تیتانیم بر روی گلوله‌های شیشه‌ای

شکل ۱-۱۰: تصویر شماتیک فتوراکتور ناپیوسته (الف- ب)

شکل ۱-۱۱: $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$ تحت ۵: نمودار کالیبراسیون برای تعیین غلظت رنگزای نارنجی راکتیو-شکل ۲

شکل ۱-۱۲: $S_2O_8^{2-}/UV$ UV تنها در مقایسه با UV تنها و $S_2O_8^{2-}$ -شکل ۱-۳- بررسی تاثیر

شکل ۱-۱۳: بررسی تاثیر غلظت اولیه پراکسی دی سولفات بر حذف نارنجی راکتیو ۱۲۲

شکل ۱-۱۴: بررسی تاثیر غلظت اولیه رنگزا بر حذف رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲

شکل ۱-۱۵: بررسی تاثیر pH ۱۲۲ بر حذف رنگزای نارنجی راکتیو-شکل ۳-۴- بررسی تاثیر تغییرات

شکل ۱-۱۶: بررسی تاثیر دما(بر حسب سانتیگراد) بر حذف رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲

شکل ۱-۱۷: بررسی تاثیر فاصله‌ی نمونه از لامپ بر حذف رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲

شکل ۱-۱۸: بررسی تغییرات طیف قبل و بعد از حذف رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲

شکل ۱-۱۹: $UV/TiO_2, S_2O_8^{2-}/UV$ UV تنها، $UV/TiO_2, S_2O_8^{2-}$ -شکل ۳-۸- بررسی تاثیر

شکل ۱-۲۰: بررسی تاثیر غلظت اولیه پراکسی دی سولفات بر حذف رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲

شکل ۱-۲۱: بررسی تاثیر pH ۱۲۲ بر حذف رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲-شکل ۳-۱۱- بررسی تاثیر

شکل ۱-۲۲: بر میزان حذف رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲- بررسی تاثیر دما(بر حسب سانتیگراد) بر میزان حذف رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲

۶۱	شکل ۱۳-۳- بررسی تاثیر فاصله‌ی نمونه از لامپ بر حذف رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲
۶۲	شکل ۱۴-۳- بررسی تغییرات طیف قبل و بعد از حذف رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲
۶۴	۱۵-۳/ UV S ₂ O ₈ ²⁻ برع حسب زمان در فرآیند RO122 نمودار برازش داده‌های حذف: شکل
۶۴	۱۶-۳/ UV S ₂ O ₈ ²⁻ برع حسب زمان در فرآیند RO122 نمودار برازش داده‌های حذف: شکل
۶۵	۱۷-۳/ UV S ₂ O ₈ ²⁻ برع حسب زمان در فرآیند RO122 نمودار برازش داده‌های حذف: شکل
۶۵	۱۸-۳/ UV S ₂ O ₈ ²⁻ برع حسب زمان در فرآیند RO122 نمودار برازش داده‌های حذف: شکل
۶۶	۱۹-۳/ UV S ₂ O ₈ ²⁻ برع حسب زمان در فرآیند RO122 نمودار برازش داده‌های حذف: شکل
۶۶	۲۰-۳/ UV S ₂ O ₈ ²⁻ برع حسب زمان در فرآیند RO122 نمودار برازش داده‌های حذف: شکل
۶۷	۲۱-۳/ UV S ₂ O ₈ ²⁻ برع حسب زمان در فرآیند RO122 نمودار برازش داده‌های حذف: شکل
۷۰	بر حسب تغییرات غلظت و دما ۲۲-۳ نمودار برازش سه بعدی تغییرات سرعت حذف رنگزای: شکل
	تحت UV / S ₂ O ₈ ²⁻ فرآیند
۷۱	۲۳-۳ UV/nano TiO ₂ / بر حسب زمان در فرآیند RO122 نمودار برازش داده‌های حذف: شکل
۷۲	۲۴-۳ UV/nano TiO ₂ / بر حسب زمان در فرآیند RO122 نمودار برازش داده‌های حذف: شکل
۷۲	۲۵-۳ UV/nano TiO ₂ / بر حسب زمان در فرآیند RO122 نمودار برازش داده‌های حذف: شکل
۷۳	۲۶-۳ UV/nano TiO ₂ / بر حسب زمان در فرآیند RO122 نمودار برازش داده‌های حذف: شکل
۷۳	۲۷-۳ UV/nano TiO ₂ / بر حسب زمان در فرآیند RO122 نمودار برازش داده‌های حذف: شکل
۷۴	۲۸-۳ UV/nano TiO ₂ / بر حسب زمان در فرآیند RO122 نمودار برازش داده‌های حذف: شکل
۷۷	۲۹-۳ بر حسب تغییرات غلظت و دما تحت ۲۲ نمودار برازش سه بعدی تغییرات سرعت حذف رنگزای: شکل
	تحت UV / S ₂ O ₈ ²⁻ فرآیند
۷۹	۳۰-۳ UV/TiO ₂ , S ₂ O ₈ ²⁻ / UV / در مقایسه با شکل تنها UV

۴

جدول ۱-۱: گستره اصلی آلاینده‌های آلی موجود در پساب

۷

جدول ۱-۲: مشخصات ماده رنگزای نارنجی راکتیو ۱۲۲

۱۲

ثبت سرعت درجه دوم رادیکال‌های هیدروکسیل با ترکیبات آلی مختلط: جدول ۱-۳

۱۵

جدول ۱-۴: امواج الکترومغناطیسی ناحیه فرابنفش

- ۶۸ در دماهای UV/S₂O₈²⁻ نتایج سینتیکی حاصل از حذف رنگزای نارنجی رآکتیو ۱۲۲ در فرآیند :جدول ۱-۳ مختلف
- ۷۰ در فرآیند RO122 مقادیر پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی واکنش حذف رنگزای :جدول ۲-۳ UV
- ۷۵ نتایج سینتیکی حاصل از حذف رنگزای نارنجی رآکتیو ۱۲۲ در فرآیند :جدول ۳-۳ در دماهای مختلف /S₂O₈²⁻ UV/nano TiO₂
- ۷۷ در فرآیند RO122 مقادیر پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی واکنش حذف رنگزای :جدول ۴-۳ UV/nano TiO₂

و خداوند از آسمان‌ها باران را فرستاد تا زمین را پس از مرگ زنده گرداند و البته در این کار آیاتی است برای آنان که سخن حق را می‌شنوند.

سوره مبارکه نحل – آیه ۶۵

-۱-۱- مقدمه

محیط زیست و دیعه‌ای است در دست انسانها و جوامع بشری که عدم توجه به این نعمت بزرگ الهی، خدمات جبران‌ناپذیری را متوجه ساکنان زمین و بویژه نسل‌های آینده خواهد کرد که مجبورخواهند بود در محیطی زندگی نمایند که نسلهای قبلی با بی‌توجهی‌های خود موجبات نابودی و زوال آن را فراهم کرده‌اند. هر جامعه‌ای که مردم و دولتمردان آن به حفاظت محیط زیست توجه بیشتری نمایند به مفهوم توسعه پایداری مناسب از منابع بهویژه محیط زیست و حفظ آن برای نسل‌های آینده است نزدیک‌تر که شامل استفاده خواهند شد و استفاده از روش‌های نوین تصفیه آب و فاضلاب گامی مؤثر در جهت نیل به این اهداف است.

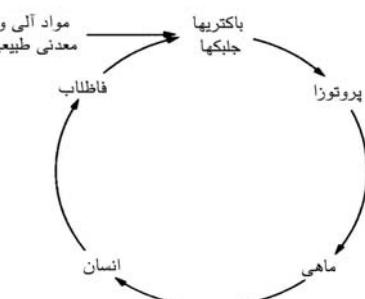
دانشمندان در قرن بیستم با مطالعه عملیات تصفیه آب و فاضلاب و مشاهده کمبودهای روش‌های رایج در صدد ابداع روش‌های نوین تصفیه آب به منظور افزایش بازدهی روش‌های قبلي و حذف آلاینده‌هایی که با روش‌های سنتی قابل حذف نبودند برآمدند.

ابداع و استفاده از روش‌های اکسایش پیشرفته تحول عظیمی را در حذف آلاینده‌های محیط زیست به وجود آورده است چنانچه فعالیت‌های علمی و صنعتی انجام شده در این زمینه و تلاش برای کارآمدتر کردن این روش بیانگر این موضوع خواهد بود و مطالعه در مورد استفاده و صنعتی کردن این فرآیندها می‌تواند گامی موثر در این نوآوری‌ها باشد.

۱-۲- آب

آب مهمترین منبع طبیعی در جهان است به طوری که بدون آن حیات نمی‌تواند وجود داشته باشد و اکثر صنایع نیز قادر به ادامه کار نیستند. با توجه به این‌که وجود منابع مطمئن و ایمن آب از شرایط ضروری تشکیل یک جامعه پایدار است، به عنوان یک منبع طبیعی نیازمند مدیریت و نگهداری دقیق است که باید در سطح جهانی به رسمیت شناخته شود. با وجود این‌که طبیعت، در اغلب موارد قابلیت زیادی برای جبران لطمات زیست محیطی دارد اما افزایش نیاز به منابع آب این ضرورت را پیش می‌آورد که با به کارگیری علوم مربوطه، در چرخه آب، از کیفیت و کمیت آن نگهداری و مراقبت شود.

آب‌های طبیعی قادر به خود پالائی^۱ به صورت چرخه‌های بیولوژیکی هستند (شکل ۱-۱) که قادر هستند خود را با محدودیت‌های موجود تطبیق داده و شرایط محیط را تغییر دهند. به طوری که در جریان‌هایی که خود را با کاهش یافته و شرایط نامناسبی برای حیات حیوانات و DO^۲ مواد آلی زیاد است سطح اکسیژن محلول () کاهش یافته و شرایط تعداد باکتری‌ها بیشتر خواهد شد اگر زمان کافی باشد گیاهان زنده بالا به وجود می‌آید. در این شرایط تعداد باکتری‌ها بیشتر خواهد شد اگر زمان کافی باشد می‌توانند مواد آلی را ثابت نمایند. در نتیجه نیاز به اکسیژن کاهش یافته و طیف وسیعی از اشکال حیات می‌شوند [۱]. دوباره ظاهر



شکل ۱-۱ - پدیده خودپالایی

^۱: Self- Purification
^۲: Dissolved oxygen

آب های ۱-۳- انواع آلاینده

های آب هستند که از فرآیندهای فرسایش، شستشو و هوازدگی آلاینده های طبیعی حاوی انواع تمام آب های خانگی و فاضلاب ناشی می شوند به این آلودگی های طبیعی، آلاینده های دیگری که ناشی از تخلیه مختلفی دارند، آلاینده های غیر مقاوم^۳ شامل مواد آلی، صنعتی است، اضافه می شود. آلاینده های آب انواع تجزیه می شوند ها هستند که توسط فرآیندهای خودپالایی طبیعی بعضی مواد معدنی و برخی میکروارگانیسم کاهش می یابد. سرعت تجزیه این مواد تابعی از نوع آلاینده، کیفیت آب ها با زمان به طوریکه غلظت آن پذیرنده، دما و دیگر عوامل زیست محیطی است. بسیاری از مواد معدنی و برخی از مواد آلی تحت تأثیر که غلظت این آلاینده های مقاوم^۴ تنها با رقیق شدن کاهش طوری شوند به فرآیندهای تصفیه طبیعی نمی می یابد. علاوه بر طبقه بندی آلاینده ها به مقاوم و غیر مقاوم، موارد زیر نیز باید در مورد انواع آلاینده ها در نظر گرفته شود:

های بیولوژیکی در آب می شوند. منشاء این مواد از پساب های صنعتی است و ۱- مواد سمی که مانع فعالیت شامل موارد زیر هستند:

فلزات سنگین موجود در پساب واحدهای آبکاری، آفت کش ها و حشره کش ها، پساب کارخانجات نساجی، صنایع رنگرزی و غیره.

۲- موادی که بر مقدار اکسیژن آب اثر می گذارند:

الف- موادی که اکسیژن آب را مصرف می کنند: شامل مواد آلی که به صورت بیوشیمیابی اکسید می شوند و یا مواد معدنی احیاء کننده.

^۳: Non-Conservative
^۴: Conservative

ب- موادی که در فصل مشترک هوا-آب مانع انتقال اکسیژن می‌شوند. به عنوان نمونه روغن‌ها، شوینده‌ها و انواع رنگ‌ها می‌توانند با تشکیل لایه‌ای بر روی آب، سرعت انتقال اکسیژن را کاهش دهند و تأثیر مواد مصرف کننده اکسیژن را تشدید نمایند.

ج- آلدگی حرارتی: غلظت اکسیژن محلول در آب با افزایش دما کاهش می‌یابد.

۳- مواد معلق یا جامدات حل شده در غلظت‌های بالا باعث بروز مشکلاتی می‌شوند. به عنوان مثال، خاک [۱، ۲] رس با کشیدن پوششی بر بستر جریان از رشد خوراک ماهی‌ها جلوگیری می‌کند.

اهداف ویژه تصفیه پساب عبارتند از:

- حذف و حتی الامکان کاهش مواد شیمیایی موجود در پساب

- تولید پساب قابل تخلیه در محیط و محافظت از محیط زیست

- استفاده مجدد از آب و مواد جامد ناشی از تصفیه پساب

گستره اصلی آلاینده‌های آلی موجود در پساب‌ها در جدول (۱-۱) ارایه شده است [۳]:

جدول ۱-۱: گستره اصلی آلاینده‌های آلی موجود در پساب

نوع آلاینده	ترکیبات نمونه
حالات کلره	کلروفرم، کربن تتراکلرید، تری کلرواتیلن، کلروبنزن،...
حالات غیرکلره	استن، استونیتیریل، بنزن، سیکلوهگزان، فرمالدهید، فنل، متیل بنزن،...
حشره‌کش‌ها	الدرین، دی‌کلروز، لیندان، پارتیون، مونوکروتوفوز، توکسافن،...
آفت‌کش‌ها	آترازین، مونورون،...
رنگ‌ها	مالاکیت سبز، نفتول آبی، نفتول سیاه،... / اسید نارنجی
پاک‌کننده‌ها	اکتاکینول (تریتون ایکس ۱۰۰)،...
مواد شناور و رنگی	چربی‌ها، روغن‌ها، رنگ‌های کم محلول،...

توسط مواد رنگزای آلی ۱-۳-۱- آلدگی آب

از جمله صنایعی که گستردگی وسیعی در جهان و حتی در کشور ما دارد صنایع رنگزی و نساجی می‌باشند. این صنایع یکی از بزرگترین مصرف کنندگان آب به شمار می‌روند به‌طوری‌که مقدار قابل توجهی پساب در مراحل مختلف فرآیند تولید می‌شود. پساب اغلب واحدهای رنگزی و نساجی حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلی و سمی هستند، که از جمله این ترکیبات مواد رنگزای آلی هستند [۴].

در طبقه بندی مواد رنگزا براساس ساختمان شیمیایی عمدتاً گروههای کروموفوری مد نظر می‌باشند و به ترتیب اهمیت شامل رنگزاهای آزو، تری‌آریل متان، آنتراکینونی، راکتیو، گوگردی و فتالوسیانین و می‌باشند. رنگزاهای [۵] از میان این مواد رنگزا ۶۰-۵۰ درصد رنگ‌های تولیدی در جهان شامل رنگزا های آزو می‌باشد آزو به دلیل داشتن ساختمان آромاتیکی در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم هستند و همچنین می‌توانند میزان اکسیژن محلول آب را کاهش داده و موجب فعالیت باکتری‌های بی‌هوایی گردند. بنابراین تصفیه پساب‌های رنگی قبل از تخلیه آنها به محیط زیست ضروری است.

حضور مواد رنگزای آلی در پساب‌ها یکی از نگرانی‌های ویژه محیط زیست به شمار می‌رود زیرا نه تنها رنگ نامطلوبی به آب می‌دهند بلکه در بعضی موارد خودشان ترکیبات مضری بوده و می‌توانند توسط اکسیداسیون، هیدرولیز یا واکنش‌های شیمیایی دیگر که در آب اتفاق می‌افتد، تولید محصولات جانبی^۵ خطرناک بنمایند. فاضلاب‌های صنعتی حاوی مواد رنگزا به خاطر قابلیت رؤیت^۶ و مقاومت^۷ در مقابل تجزیه پذیری منبع مهم آلدگی آب به شمار می‌آیند. مشکل زمانی برجسته تر می‌شود که تخمین زده شده است امروزه صنایع سمی از چیزی [۶] که سالانه حدود ۵۰۰۰۰ تن فاضلاب رنگینه‌ای به محیط تخلیه می‌شود حدود ۱۰ هزار رنگ و رنگینه استفاده می‌کنند که تولید سالانه آن‌ها بالغ بر 7×10^5 تن بوده و حدود ۵۰٪ از آنها رنگ‌های آلی هستند [۷]. استفاده از رنگزاهای روز به روز به علت افزایش صنعتی شدن و تقاضای روز

^۵. By product
^۶. Visibility
^۷. Recalcitrance

افزون رنگها، افزایش می یابد. تخمین زده شده است که ۱۵-۱٪ رنگزها در طی فرآیندهای رنگرزی و

[۸] پرداخت، وارد پساب‌ها می‌شوند.

مطالعات وسیعی برای تجزیه کردن آلدگی فاضلاب‌های تولید شده توسط صنعت نساجی از طریق فرآیندهای شیمیایی و بیوشیمیایی با روش‌ها و هزینه‌های متفاوت انجام شده است. در بعضی از کشورها، محدودیت‌های بسیار شدیدی روی تخلیه فاضلاب‌ها وجود دارد که صنعت نساجی را به استفاده دوباره از آب تصفیه شده و توسعه دادن جانشین‌هایی برای مواد شیمیایی سمی، متعهد کرده است. ضرورت یافتن یک فرآیند مؤثر و اقتصادی برای پاک کردن فاضلاب‌ها از رنگدانه‌های منسوج، تلاش‌های پژوهشی مهمی را روی جنبه‌های مختلف مشکل، متمرکز کرده است. طراحی و توسعه مواد جدید برای حمایت از تکنولوژی‌های ضروری، یکی از جنبه‌های مهمی است که هنوز مورد مخاطب قرار دارد [۹].

کارهای اخیر گزارش شده در منابع روی موفقیت فرآیندهای بیولوژیکی در بی‌رنگ کردن رنگینه‌ها متمرکز است. بدون در نظر گرفتن موفقیت روش بیولوژیکی، تصفیه بیولوژیکی زیان‌های مختلفی دارد که از میان آن واکنش‌های رنگ‌زدایی شامل فرآیندهای هوایی و بی‌هوایی، واکنش‌های با سرعت کم و پرهزینه هستند (به-۲۴ طول می‌کشد) و بسیاری از واکنشگرها نیازمند به برپا کردن شرایط کاتالیتیکی h طور معمول بیشتر از در راکتورهای زیستی هستند. در این میان استفاده از فرآیندهای جدید دیگر برای حذف رنگ از فاضلاب‌های آلوده شده با رنگینه‌ها شامل رسوب دادن شیمیایی، جذب سطحی روی کربن فعال، غشاهاي اکسیداسیون کاتالیتیکی، فرآیندهای الکتروشیمیایی و تصفیه اکسیداسیونی شامل استفاده از هیدروژن مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰].^۷ پراکسید، اوزون و تابش

۱-۳-۲- ماده رنگزای آلی نارنجی راکتیو ۱۲۲

narنجی راکتیو ۱۲۲ (۱۰۵- نفتالن دی سولفونیک اسید-۲- ((۶-۴- کلرو-۶- (۴-۲- (سولفوکسی) اتیل) سولفونیل(فنیل) آمینو)-۱ او۳ و۵- تری آزین-۲- ایل) آمینو)-۱- هیدروکسی-۳- سولفو-۲- نفتالنیل) آزو)- تتراسدیم) از گروه مونوآزو جزء رنگزاهای راکتیو محلول در آب می‌باشد که در رنگرزی الیاف کتان و

سلولزی و بسیار محدود در رنگرزی الیاف پشمی و نایلونی کاربرد دارد [۱۱]. مشخصات نارنجی راکتیو ۱۲۲ در جدول (۱-۲) آمده است.

و مدل O_3/UV ماریو^۸ و همکارانش (۲۰۰۹) به بررسی میزان حذف رنگرای نارنجی راکتیو ۱۲۲ طی فرآیند [۱۲]. سنتیکی برای این فرآیند گزارش نمودند

جدول ۱-۲: مشخصات ماده رنگرای نارنجی راکتیو ۱۲۲

Color Index	Reactive Orange 122
Chemical Name	1,5-Naphthalenedisulfonic acid, 2-((6-((4-chloro-6-((4-((2-(sulfoxy)ethyl)sulfonyl)phenyl)amino)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)-1-hydroxy-3-sulfo-2-naphthalenyl)azo)-, tetrasodium salt
Type	Anionic
Azo Group	One

Chemical Structure	
λ_{\max}	490 nm
Molecular Formula	C ₂₇ H ₁₈ N ₇ O ₁₄ S ₄ Cl.Na
Molecular Weight (g mol ⁻¹)	971.5
Solubility in Water	15g/L(20°C)

۱-۴- روش‌های متداول برای حذف آلاینده‌ها از پساب

ها، روش‌های متفاوتی برای حذف با توجه به تنوع مواد آلاینده موجود در پساب‌ها و نیز گستره وسیع آن آلاینده‌های موجود در پساب‌ها پیشنهاد شده است. روش‌های تجزیه زیستی هوایی و بی‌هوایی، اکسایش شیمیایی^۹، اکسایش الکتروشیمیایی^{۱۰}، اکسایش فتوشیمیایی^{۱۱}، انعقادسازی^{۱۲}، فیلتراسیون^{۱۳}، تبادل یونی^{۱۴}، جذب سطحی مواد آلی توسط کربن فعال^{۱۵}، شناورسازی ذرات^{۱۶}، تخریب بیولوژیکی^{۱۷} و ازناسیون^{۱۸} از جمله این موارد هستند [۱۳].

به طور کلی شیوه‌های حذف آلاینده‌ها و تصفیه پساب‌ها را می‌توان به سه روش عمدۀ فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی تقسیم‌بندی کرد.

- 9 . chemical oxidation
- 10. electrochemical oxidation
- 11 . photochemical oxidation
- 12 . coagulation
- 13 . filtration
- 14. ion exchange
- 15 . adsorption of organic compound by activated charcoal
- 16 . flotation
- 17. biological destruction
- 18 . ozonation

۱-۴-۱- روش‌های فیزیکی حذف مواد آلاینده در آب

به آن دسته از روش‌هایی که در آن از فرآیندهای فیزیکی جهت حذف آلاینده‌ها از پساب استفاده می‌شود، اصطلاحاً روش‌های فیزیکی تصفیه پساب گفته می‌شود و می‌توان به مواردی که در ادامه می‌آید اشاره کرد:

الف- جذب سطحی:

تکنیک‌های جذب سطحی اخیراً به خاطر کارآیی‌شان در حذف آلاینده‌ها توجه بیشتری را جلب نموده‌اند و فرآیندی است که از نظر اقتصادی امکان‌پذیر است. تصفیه پساب و آلودگی‌زدایی توسط تکنیک جذب و pH سطحی به عواملی مانند برهمکنش‌های آلودگی و جاذب، مساحت جاذب، اندازه ذرات جاذب، دما، زمان تماس بستگی دارد

ب- تابش

در این روش مقادیر کافی اکسیژن حل شده لازم است تا مواد آلی به طور کامل توسط تابش شکسته شوند. برخی رنگ‌ها و مولکول‌های فنلی توسط این روش در مقیاس آزمایشگاهی حذف می‌شوند.

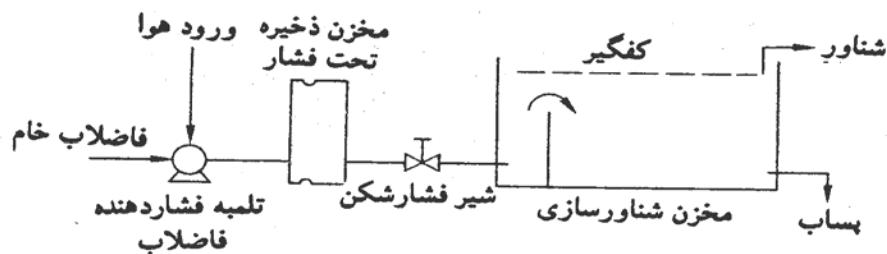
ج- فیلتراسیون

دو نوع فرآیند فیلتراسیون وجود دارد که عبارتند از: فیلتراسیون ساده و فیلتراسیون غشایی. فرآیند فیلتراسیون ساده روی پساب‌های صنعتی که دارای مواد جامد معلق نسبتاً درشت و با اندازه‌های گوناگون هستند، اعمال می‌شود. مثل: پساب کارخانه‌های کنسروسازی و کاغذسازی [۱۵].

فیلتراسیون غشایی شامل فرآیندهایی نظیر اسمز معکوس می‌باشد. با اسمز معکوس می‌توان از محلولی (حلال + ناخالصی) به کمک یک غشاء نیمه‌تراوا حلal تقریباً خالص تهییه کرد. این روش برای تهییه آب آشامیدنی از آب‌هایی که حاوی املاح معدنی زیاد و ناخالصی‌های آلی باشند بسیار مناسب است.

د- شناورسازی

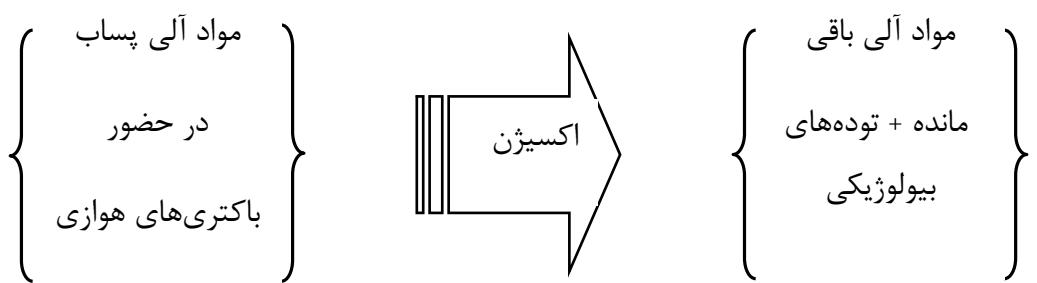
شناورسازی شامل فرآیند تبدیل مواد معلق و بعضی از کلوئیدها، امولسیون‌ها و مواد محلول، به مواد شناور است. دو نوع فرآیند شناورسازی وجود دارد که عبارتند از: شناورسازی خلاء و شناورسازی فشاری. در واحدهای شناورسازی خلاء، ابتدا پساب به مدت ۳۰ ثانیه با همزن مکانیکی هوادهی شده و پساب تقریباً اشباع از هوای محلول وارد حوضچه خلاء با فشار درونی حدود $\frac{1}{3}$ اتمسفر می‌شود. این خلاء حباب‌های هوای را بالا آورده و سبب شناورسازی می‌شود. در شناورسازی فشاری، هوای تحت فشار حدود $\frac{2}{5}$ اتمسفر به مدت یک دقیقه به پساب در حوضچه شناورسازی در معرض جو وارد می‌شود. مواد معلق کلوئیدی به وسیله حباب‌های کوچک بالا رونده به دام می‌افتدند و سپس به کمک پمپ‌های لجن‌کشی، لجن‌های شناور به طور رویه‌گیری جدا می‌شوند. تصویری از شناورسازی فشاری در شکل (۱-۲) نشان داده شده است [۱۵].



شکل ۱-۲: شناورسازی فشاری جهت حذف مواد معلق و کلوئیدی

۱-۴-۲- روش‌های بیولوژیکی حذف مواد آلاینده در آب

یکی از مهمترین روش‌های تصفیه پساب‌های صنعتی، تصفیه بیولوژیکی است. هدف اصلی این روش، تبدیل مواد آلی به محصولات ثانویه قابل تجزیه توسط موجودات ذره‌بینی (میکروارگانیسم‌ها) است، به نحوی که محصولات تولید شده برای محیط زیست بی‌ضرر و یا قابل جداسازی باشند. در این فرآیند، انواع موجودات ذره‌بینی از جمله باکتری‌ها، پروتوزوآها، قارچ‌ها و جلبک‌ها نقش فعالی را ایفا می‌کنند [۱۶]. مکانیسم تصفیه بیولوژیکی پساب را می‌توان به صورت شکل ۱-۳ نشان داد:



شکل ۱-۳: مکانیسم تصفیه بیولوژیکی پساب

۱-۴-۳- روش‌های شیمیایی حذف مواد آلاینده از آب

از انواع مختلف روش‌های شیمیایی می‌توان به این موارد اشاره کرد:

- ته نشینی شیمیایی

- اکسیداسیون شیمیایی توسط اکسندهایی از قبیل کلر، هیپوکلریت‌ها، دی اکسید کلر، ازون، پراکسید هیدروژن، پراکسی دی سولفات پتابسیم، پرمنگنات پتابسیم

- اکسیداسیون الکتروشیمیایی

تصفیه شیمیایی پساب ممکن است به یکی از دلایل زیر انجام گیرد:

- به عنوان پیش تصفیه برای حذف مواد رنگی، معلق ریز و کلوئیدی

- به عنوان روش کامل تصفیه، در این روش از فعل و انفعالاتی چون تهنشینی، ازوناسیون، اکسیداسیون شیمیایی و اکسیداسیون فتوشیمیایی استفاده خواهد شد. به منظور حذف گونه‌های سمی آلی موجود در

پساب‌ها، از قبیل ترکیبات آروماتیک هالوژن دار که در برابر تصفیه بیولوژیکی مقاوم‌اند و با خواص سمی خود باعث از بین رفتن میکرووارگانیسم‌ها می‌شوند؛ از فرآیند اکسیداسیون شیمیایی استفاده می‌شود. به‌این ترتیب با حذف یا کاهش این گونه‌های سمی، زمینه برای تصفیه بیولوژیکی آماده می‌شود [۱۷]. البته این روش‌ها در عمل دارای محدودیت‌هایی هستند از جمله این‌که، این روش‌ها در حذف بسیاری از آلاینده‌ها نظریه مواد آلی کلردار با کارایی پایین عمل می‌کنند. به‌این علت در یکی دو دهه اخیر از روش‌های جدیدی به منظور رعایت هر چه بیشتر مقررات مورد نظر سازمان‌های حفاظت محیط زیست استفاده شده است. این روش‌های نامگذاری شده‌اند [۱۸]. بخش مورد توجه این AOPs تجزیه‌ای، فرآیندهای اکسیداسیونی پیشرفته (فرآیندهای اکسایش مواد آلی به دی‌اکسیدکربن، آب و مواد معدنی) است.

AOPs فرآیندهای اکسایش پیشرفته (۴-۴-۱)

پساب‌های صنایع نساجی اغلب حاوی ترکیبات آلی سمی هستند. حذف این ترکیبات ممکن است پرهزینه و مشکل باشد، به خصوص اگر بخواهیم مقدار این مواد را به غلظت‌های خیلی کم کاهش دهیم. متداول‌ترین ها برای حذف باقی مانده ترکیبات آلی موجود در آب هوادهی و جذب سطحی توسط کربن فعال شده روش است. هوادهی فقط برای ترکیبات فرار مفید بوده و جذب سطحی نیز بر روی برخی از ترکیبات آلی بی‌تأثیر می‌باشد برخی از فرآیندهای تصفیه نظری انعقاد و لخته‌سازی و حتی الکتروانعقاد نیز فقط محل آلاینده را عوض نموده آن را از فاز مایع به فاز جامد منتقل نموده و پساب جامدی را ایجاد می‌نمایند که به نوبه خود [۱۹]. به‌طور کلی فرآیندهای مذکور قادر به تخریب و نابودی مشکلات عدیدهای را در بر دارد آلاینده‌های محیط زیست نیستند. در دهه اخیر محققین متعددی فعالیت خود را بر روی دسته‌ای از روش‌های اکسیداسیون تحت عنوان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته متمرکز نموده‌اند ویژگی عمده این فرآیندها این است که در دما و فشار محیط قابل انجام هستند. بخش مورد توجه فرآیندهای اکسایش پیشرفته در اکسایش مواد آلی به دی‌اکسید کربن و آب و مواد معدنی است. این فرآیندها همانند O_3 , O_3/H_2O_2 , UV/H_2O_2 , UV/O_3 , UV/air فرآیندهای اکسایش شیمیایی دارای تنوع وسیعی در بکارگیری

همه آنها تولید رادیکال‌های بسیار قوی هیدروکسیل گونه‌های اکسید کننده هستند. اگرچه فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفت‌به گروه‌های متعددی تقسیم می‌شوند ولی ویژگی مشابه

۲۱ تخریب می نمایند جدول (۳-۱)

جدول ۳-۱- ثابت سرعت درجه دوم رادیکال‌های هیدروکسیل با ترکیبات آلی مختلف

ترکیب آلی	M⁻¹S⁻¹ ثابت سرعت ()
بنزن	$7/8 \times 10^9$	تولوئن
تری كلروبنزن	4×10^9	كلرواتيلن
تتراكلرواتيلن	$1/7 \times 10^9$	نرمال بوتانول
ترشيو بوتانول	$0/4 \times 10^9$	4/6 $\times 10^9$