

Efficiency of Integrated Photocatalytic UV/Persulfate Process in Removal of Methylene Blue and Acid Green 3 from Aqueous Solutions

Mehrshad S¹, Shokoohi R², Asgari Gh³ Leili M^{*4}

1. MSc in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

2. Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Research Center for Health Sciences, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

3. Associate Professor, Social Determinants of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

4. Associate Professor, Research Center for Health Sciences, Department of Environmental Health Engineering, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

* **Corresponding author.** Tel/Fax: +988118380398, E-mail: mostafa.leili@gmail.com

Received: Nov 20, 2018 Accepted: Nov 18, 2019

ABSTRACT

Background & objectives: The release of dyestuff wastewaters produced in textile industry into receiving waters affects both human health and the environment. The aim of this study was to investigate the efficiency of a photocatalytic UV/persulfate process in removal of methylene blue and acid green 3 dyes from aqueous solutions.

Methods: The current study was an experimental study, in which the effects of the most important operating variables including pH (3,5,7,9,11), contact time (5, 10, 20, 50, 70, and 90 min), Na₂S₂O₈ dose (0.1, 1, 3, and 5 mM/L) as well as acid green 3 and methylene blue concentrations (10, 25, 50, 75, 100, 200, and 500 mg/L) were investigated to determine the optimal condition for dye removal in a batch cylindrical photoreactor equipped with a 9-W UV-C lamp, in laboratory scale. The concentration of target dyes in aqueous solution was detected using UV/Vis spectrophotometer.

Results: The results showed that, under the optimum condition for studied variables, i.e. pH 7, persulfate concentration 1 mM/L, initial dye concentration of 50 mg/L, and contact time of 20 min, the removal efficiency of acid green 3 and methylene blue were 93.91 and 95.44%, respectively. In addition, at the aforementioned condition, the removal rate of COD and TOC were 67.35 and 53.30 % for acid green 3 as well as 70.74 and 56.99 % for methylene blue, respectively. Experiments were carried out under optimal condition for real wastewater, in which the removal rates of MB and AG Dyes were 76.11 and 72.51%, respectively, indicating the effectiveness of developed method.

Conclusion: The findings showed that the integrated UV/S₂O₈ process is a promising method for removing the methylene blue and acid green 3 dyes from aqueous solutions and it can be applied as an effective alternative for treatment of dyes-containing solutions in large-scale applications.

Keywords: Wastewater; Acid Green 3; Methylene Blue; Integrated Photocatalytic Process; UV/Persulfate; Aqueous Solution

کارایی فرایند تلفیقی فتوکاتالیستی UV/پرسولفات در حذف رنگ‌های متیلن بلو و اسید گرین ۳ از محلول‌های آبی

سعید مهرشاد^۱، رضا شکوهی^۲، قربان عسگری^۳، مصطفی لیلی^{۴*}

۱. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۳. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۴. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

* نویسنده مسئول. تلفکس: ۰۸۱۱۸۳۸۰۳۹۸ ایمیل: mostafa.leili@gmail.com

چکیده

زمینه و هدف: تخلیه فاضلاب‌های رنگی حاصل از صنایع نساجی به آب‌های پذیرنده بر روی سلامت انسان و محیط زیست تأثیر می‌گذارد. هدف از این تحقیق ارزیابی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی UV/S₂O₈ در حذف رنگ‌های متیلن بلو و اسید گرین ۳ از محیط‌های آبی بود.

روش کار: پژوهش حاضر یک مطالعه تجربی بود که در آن تأثیر مهمترین متغیرهای راهبری شامل pH (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) زمان تماس (۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۷۰ و ۹۰ دقیقه)، دوز S₂O₈ (۱، ۱۰، ۳ و ۵ میلی مول بر لیتر) و غلظت متیلن بلو و اسید گرین ۳ (۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) برای تعیین شرایط بهینه در کارایی حذف رنگ‌های مورد نظر در مقیاس آزمایشگاهی توسط یک دستگاه فتوراکتور حاوی یک عدد لامپ UV-C با قدرت ۹ وات و به روش ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. غلظت رنگ‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis اندازه‌گیری شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که در شرایط بهینه برای متغیرهای مورد مطالعه (یعنی pH=۷، غلظت پرسولفات ۱ میلی‌مول بر لیتر، غلظت اولیه برای هر دو رنگ ۵۰ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۲۰ دقیقه) راندمان حذف برای اسید گرین ۳ و متیلن بلو به ترتیب برابر ۹۳/۹۱ و ۹۵/۴۴ درصد می‌باشد. بعلاوه، در شرایط مذکور راندمان حذف COD و TOC برای اسید گرین ۳ به ترتیب برابر ۶۷/۳۵ و ۵۳/۳۰ و برای متیلن بلو نیز به ترتیب برابر ۷۰/۷۴ و ۵۶/۹۹ درصد حاصل شد. آزمایش‌ها تحت شرایط بهینه برای فاضلاب واقعی نیز انجام شد که در آن میزان حذف رنگ‌های MB و AG به ترتیب برابر ۷۶/۱۱ و ۷۲/۵۱ درصد حاصل شد که نشان‌دهنده مؤثر بودن روش می‌باشد.

نتیجه‌گیری: نتایج این بررسی نشان داد فرآیند تلفیقی UV/S₂O₈ روش مؤثری جهت حذف رنگ‌های متیلن بلو و اسید گرین ۳ از محلول‌های آبی می‌باشد و بعنوان فرایندی مؤثر و کارآمد می‌تواند جهت تصفیه محلول‌های رنگی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: فاضلاب، اسید گرین ۳، متیلن بلو، فرآیند تلفیقی فتوکاتالیستی، UV/پرسولفات، محلول آبی

پذیرش: ۹۸/۸/۲۷

دریافت: ۹۷/۸/۲۹

مقدمه

آب سالم در جهان، ضرورت تصفیه فاضلاب‌ها و پساب‌های تولیدی اهمیت بیشتری پیدا کرده است. آلودگی آب توسط رنگ‌های مصنوعی به دلیل تولید

با توجه به رشد جمعیت و گسترش صنایع در سال‌های اخیر که باعث تخریب محیط زیست شده و نیز کمبود

و استفاده از رنگ‌های مختلف در سراسر جهان از اهمیت زیادی برخوردار است (۱). این رنگ‌ها به‌طور گسترده‌ای در صنایع نساجی، لوازم آرایشی و بهداشتی، کاغذ، چرم، داروسازی و صنایع غذایی به‌کار می‌روند (۲). تخمین زده می‌شود سالانه حدود 7×10^5 تن رنگ و بیش از ۱۰۰ هزار نوع رنگ تجاری مختلف و رنگ‌دانه در سراسر جهان تولید می‌شود که ۱۵-۱۰ درصد آن در طی فرایند رنگ‌رزی هدر رفته و به محیط زیست تخلیه می‌گردد (۳، ۴). این فرایند تهدید جدی برای پایداری محیط زیست و سلامت انسان می‌باشد. تخلیه فاضلاب‌های رنگی حاصل از صنایع نساجی به آب‌های پذیرنده حتی با غلظت ۲۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، منجر به کاهش نفوذ نور خورشید، بروز پدیده اتروفاکسیون و تداخل در اکولوژی این آب‌ها شده که ضمن تأثیر بر شدت فتوسنتز گیاهان آبی و جلبک‌ها در محیط‌های آبی، باعث آسیب به محیط زیست نیز می‌شود. علاوه بر این، وجود رنگ‌های آلی در آب و انتقال آلودگی توسط منابع آبی می‌تواند منجر به سرطان‌زایی، جهش‌زایی، زردی، تومورها، تحریک پوست، نارسایی قلبی و آلرژی در انسان‌ها و مسمومیت موجودات آبی شده که برای سلامتی مضر می‌باشند (۵، ۳). رنگ‌های اسیدی مانند اسید گرین ۳ (AG3)^۱ متعلق به رنگ‌های آنیونی محلول در آب، جزء بزرگ‌ترین گروه رنگ‌های تجاری به حساب می‌آیند و به‌طور گسترده‌ای برای رنگ‌آمیزی ابریشم، پشم، نایلون و الیاف اکریلیک اصلاح شده مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین رنگ متیلن‌بلو (MB)^۲ به‌طور وسیعی در صنایع نساجی استفاده می‌شود. تماس بیش از حد با این رنگ، موجب افزایش ضربان قلب، استفراغ، شوک، سیانوز، زردی، نکروزه شدن بافت‌ها، سوختگی چشم و... در انسان می‌شود (۶، ۷). با توجه به نوسانات بالای کیفی، پایدار بودن رنگ‌ها در فاضلاب

صنایع نساجی و همچنین ساختار پیچیده مولکولی، اغلب روش‌های متداول فاقد عملکرد مطلوب در حذف پساب‌های رنگی می‌باشند. بنابراین با توجه به محدودیت فرآیندهای متداول ضروری است که برای حذف این رنگ‌ها از روش‌های موثر و پیشرفته استفاده شود (۸).

در سال‌های اخیر روش‌هایی هم‌چون انعقاد و لخته‌سازی (۹)، ازن‌زنی (۱۰)، فرایند فنتون و الکتروفنتون (۱۱، ۱۲)، فرایند اکسیداسیون الکتروشیمیایی (۱۳، ۱۴)، فرایندهای بیولوژیکی (۱۵)، فرایندهای غشایی، جذب سطحی (۱۶)، حذف و... مورد مطالعه و استفاده قرار گرفته است. از مهمترین معایب روش‌های فوق می‌توان به مصرف انرژی بالا، بازده اقتصادی پایین، تولید محصولات جانبی خطرناک، راندمان کم معدنی‌سازی و تخریب ناقص رنگ‌ها (۸)، طولانی بودن زمان انجام واکنش و ایجاد سمیت در روش تصفیه بیولوژیکی و هزینه بر بودن عمل دفع ضایعات در فرایند جذب سطحی اشاره نمود (۱۷).

در سال‌های اخیر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته^۳ به‌طور گسترده برای تصفیه فاضلاب‌های غیرقابل تجزیه بیولوژیکی و سمی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۱۸، ۶). در این فرآیندها تخریب آلاینده بر اساس تولید گونه‌های اکسیدکننده قوی همچون تولید رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل استوار است (۱۹). از معایب این روش می‌توان به پایین بودن نسبی عمر لامپ، کارایی کم در محلول‌های با کدورت بالا و غلظت بالای رنگ اشاره نمود. لذا استفاده از فرایند UV/S_2O_8 برای تصفیه چنین پساب‌هایی نیاز به استفاده از فرایندهای پیش‌تصفیه مانند انعقاد و لخته‌سازی، ته‌نشینی و... دارد (۲۰).

پرسولفات سدیم جدیدترین اکسیدانی است که ضمن داشتن پتانسیل اکسیداسیون- احیاء بالا ($E_0=2.1V$)، قابل انحلال در آب ($56g/100ml-20C^0$) بوده و ویژگی‌های منحصر به‌فردی مانند ارزان بودن،

^۱ Acid Green 3^۲ Methylene Blue^۳ Advance Oxidation Process (AOPs)

ماوراء بنفش تنها بیشتر است (۱). همچنین در مطالعه ژانگ^۲ و همکاران از فرآیند UV/S_2O_8 جهت تجزیه متیلن بلو از محیط‌های آب استفاده شد که در این فرآیند راندمان تجزیه متیلن بلو پس از یک ساعت به ۹۵ درصد رسید (۲۷).

لذا با توجه به خصوصیات و ویژگی‌های مثبت S_2O_8 بعنوان یک عامل اکسیدکننده، در این مطالعه حذف اسیدگرین ۳ و متیلن بلو از محلول‌های سنتتیک توسط روش UV/S_2O_8 مورد بررسی قرار گرفت و اثر مهمترین پارامترهای راهبری از جمله زمان پرتوتابی، pH، غلظت اولیه‌ی رنگ و دوز S_2O_8 بر کارایی فرایند مورد ارزیابی قرار گرفت.

روش کار

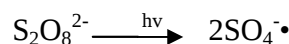
این مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی به منظور بررسی توانایی فرایند تلفیقی UV/S_2O_8 در حذف اسیدگرین ۳ و متیلن بلو از محیط‌های آبی انجام گرفت.

مواد شیمیایی مورد استفاده

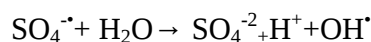
مواد شیمیایی مورد استفاده شامل $Na_2S_2O_8$ (درجه خلوص ۹۹٪)، هیدروکسید سدیم (NaOH) و اسیدسولفوریک (H_2SO_4) ۱ نرمال و ریجنت COD می‌باشند که همگی از نمایندگی شرکت مرک^۳ آلمان خریداری شدند. همچنین اسیدگرین ۳ و متیلن بلو از شرکت الوان ثابت همدان تهیه گردید که مشخصات آن در جدول ۱ ارائه شده است. نمونه فاضلاب واقعی نیز از یکی از کارخانه‌های رنگ واقع در شهرستان بروجرد برداشت شد.

اکسیداسیون غیرانتخابی ترکیبات آلی، پایداری بالای رادیکال تولیدشده از آن در شرایط مختلف، داشتن شکل جامد و در نتیجه سهولت در جابجایی و ذخیره‌سازی، فعالیت در رنج وسیعی از pH را داشته که باعث شده تا در حذف بسیاری از آلاینده‌ها به کاربرده شود (۲۱، ۲۲). توانایی پرسولفات در دمای محیط برای تجزیه مواد آلی در آب، کم و با سرعت آهسته انجام می‌شود، لذا برای تسریع فرایند اکسیداسیون با پرسولفات لازم است عملیات فعال سازی انجام گیرد (۲۳). فعال سازی پرسولفات به عنوان یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از دماهای بالا، نور UV، فلزات واسطه (Me^{2+}) و... انجام می‌شود (۲۴). محصول نهایی عملیات فعال سازی؛ تولید رادیکال سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۶-۳/۱ ولت می‌باشد (۲۵). فعال‌سازی شیمیایی پرسولفات را می‌توان با واکنش‌های زیر ارائه کرد (۲۶):

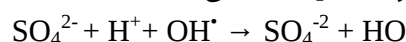
معادله ۱:



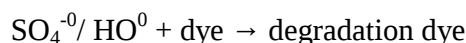
معادله ۲: (در تمام مقادیر pH)



معادله ۳: (بیشتر در pHهای قلیایی)



معادله ۴:



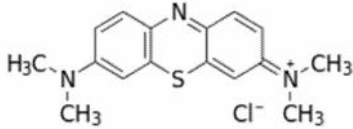
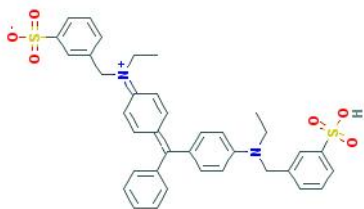
در همین راستا، گادبین^۱ و همکاران گزارش کرده‌اند که فرآیند UV/PPS عملکرد خوبی در تخریب رنگ آنتراکینون در آب دارد و میزان تخریب رنگ توسط $UV/K_2S_2O_8$ به طور قابل توجهی نسبت به اشعه

^۲ Zhang

^۳ Merck

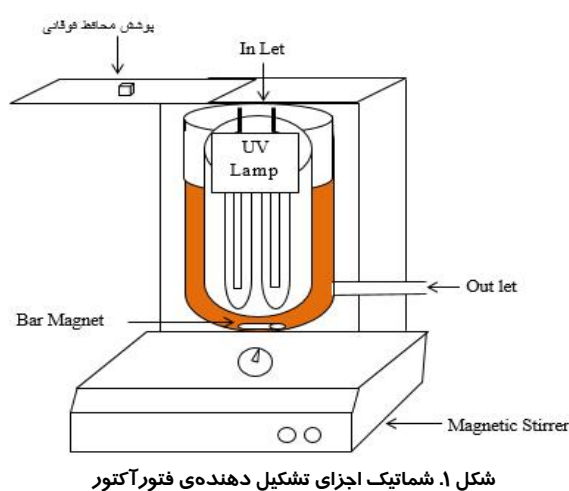
^۱ Ghodbane

جدول ۱. مشخصات فیزیکی و شیمیایی رنگ‌های اسید گرین ۳ و متیلن بلو (۲۸،۲۹)

مشخصات	متیلن بلو	اسید گرین ۳
فرمول شیمیایی	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	C ₃₇ H ₃₇ N ₂ O ₆ S ₂ Na
ساختار مولکولی		
وزن مولکولی (گرم بر مول)	۳۱۹/۸۵ g/mol	۶۹۰/۸ g/mol

مشخصات راکتور

در این پژوهش از یک فتوراکتور کوارتزی دارای لامپ UV در محدوده پرتو نابی UVC (ساخت شرکت فیلیپس هلند) با جریان منقطع و با حجم کلی ۱۲۰ mL و حجم مفید ۱۰۰ mL، قطر درونی ۲۵mm و ارتفاع ۴۰۰mm استفاده شد. اجزای راکتور در تصویر ۱ نشان داده شده است که شامل محفظه انجام واکنش (که محلول رنگ و لامپ UV در داخل آن جایگذاری شده است)، لامپ UV و متعلقات (محافظ و شیشه کوارتزی)، هم‌زن مغناطیسی، مگنت، ورودی و خروجی فاضلاب می‌باشد. لامپ UV کم‌فشار بخار جیوه ۹ W، با حداکثر طول موج ۲۵۴nm، شدت تابش $8/8 \mu W/cm^2$ در مرکز فتوراکتور تعبیه شده بود که با پوشش شیشه‌ای از جنس کوارتز محافظت می‌شد. فاصله بین منبع UV و محلول در تمام آزمایشات ۲ سانتی‌متر بود. لازم به توضیح است که راکتور از دو قسمت تشکیل شده است یک سل داخلی که لامپ داخل آن قرار دارد و از جنس کوارتز می‌باشد تا اشعه UV بتواند از آن عبور نماید و بخش بیرونی که از جنس شیشه معمولی است که محلول حاوی رنگ (بخش قهوه‌ای کم رنگ) بین این دو قسمت قرار داده می‌شود.



بهبودسازی متغیرهای مورد مطالعه

اثر مهمترین پارامترهای راهبری شامل زمان پرتو نابی در محدوده ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۷۰ و ۹۰ دقیقه، pH در محدوده ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ اسید گرین ۳ و متیلن بلو در محدوده غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۵۰۰ mg/L و همچنین S₂O₈ در محدوده دوزهای ۱/۰، ۳/۰، ۵ mM/L جهت تعیین مقادیر بهینه هریک مورد مطالعه قرار گرفت (۳۰) و برای بهینه نمودن متغیرها، از روش آماری یک متغیر در زمان^۱ استفاده شد.

پس از تنظیم پارامترهای مورد نظر و برای تعیین کارایی فرآیند تلفیقی UV/S₂O₈ در تخریب رنگ‌زاهای مورد مطالعه، ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول رنگ‌زاهای متیلن بلو و اسید گرین ۳ در داخل راکتور ریخته و

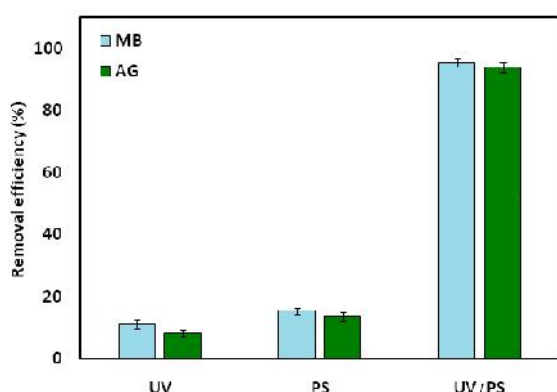
^۱ One Factor at a Time

جدول ۲. ویژگی‌های فاضلاب واقعی

پارامتر	واحد	مقدار در پساب خام
COD	mg/L	۹۸۴
BOD	mg/L	۱۲۰
BOD ₅ /COD	بدون واحد	۰/۱۲
TDS	mg/L	۸۸۶
TCU	(Pt Co)	۹۴۴
pH	بدون واحد	۱۰/۸
TOC	mg/L	-
EC	μs/cm	۱۷۷۰

یافته‌ها

بررسی فرآیندهای UV و S₂O₈ به طور جداگانه و فرایند تلفیقی UV/S₂O₈ مطابق شکل ۲ نشان می‌دهد برای رنگزای اسیدگرین ۳ به ترتیب بیشترین راندمان حذف در زمان ۲۰ دقیقه برابر ۸/۲۵، ۱۳/۵۴ و ۹۳/۹۱ درصد می‌باشد. همچنین برای رنگزای متیلن‌بلو و در زمان ۲۰ دقیقه راندمان حذف فرآیندهای UV، S₂O₈ و UV/S₂O₈ به ترتیب برابر ۱۰/۹۱، ۱۵/۳۳ و ۹۵/۴۴ درصد می‌باشد. همان‌طوری که مشاهده می‌گردد راندمان فرآیند UV/S₂O₈ از فرآیندهای UV، S₂O₈ (به تنهایی) بالاتر بود. بنابراین از فرآیند UV/S₂O₈ برای بررسی اثر سایر فاکتورهای موثر در حذف این دو رنگ استفاده شد.



شکل ۲. کارایی فرآیندهای UV، S₂O₈ و UV/S₂O₈ بر میزان حذف رنگ‌های اسیدگرین ۳ و متیلن‌بلو تحت شرایط بهینه (غلظت اولیه رنگ: ۵۰ mg/L، زمان واکنش: ۲۰ دقیقه، دوز پرسولفات: ۱ mmol/L، pH ۷)

لامپ روشن شد و برای مدت زمان از قبل تعیین شده با پرتو UV و S₂O₈ مواجهه داده شد و در نهایت جهت سنجش باقیمانده رنگ در نمونه از دستگاه اسپکتروفوتومتر در ناحیه طول موج ۶۰۶ نانومتر برای اسیدگرین ۳ و ۶۶۴ نانومتر برای متیلن‌بلو که توسط اسکن جذب استفاده شد و غلظت باقیمانده و مجهول رنگ در محلول با استفاده از نمودار کالیبراسیون که قبلاً برای غلظت‌های معلوم ترسیم شده بود، بدست آمد. همچنین COD باقیمانده پس از هر آزمایش با روش استاندارد 5220D برگرفته از کتاب استاندارد متد سنجش شد (۳۱). در پایان همانگونه که ذکر شد جهت تعیین کارایی روش بر روی فاضلاب واقعی تحت شرایط بهینه، آزمایش بر روی یک نمونه از فاضلاب واقعی تهیه شده از یکی کارخانه‌های رنگ شهرستان بروجرد انجام شد.

همه آزمایشات در درجه حرارت آزمایشگاه (۲۰±۱) درجه سانتی‌گراد انجام گردید. خصوصیات فاضلاب واقعی در جدول ۲ ارائه شده است. برای افزایش ضریب اطمینان و صحت و دقت، آزمایشات با ۳ بار تکرار انجام گرفت همچنین از نرم افزار Excel جهت رسم نمودارها استفاده شد. جهت سنجش pH از pH متر دیجیتالی مدل Orion A 250 ساخت شرکت HACH، برای اندازه‌گیری رنگ از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل DR5000 ساخت کشور آمریکا، جهت اندازه‌گیری TOC از دستگاه TOC analyser (Vario TOC cube, Elementar, Hanau, Germany) و جهت اندازه‌گیری محصولات جانبی از دستگاه GC/MS مدل Agilent استفاده شد. در تمامی آزمایشات ذکرشده درصد حذف رنگ، COD و TOC از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$\text{معادله ۵: } \text{درصد حذف} = (C_0 - C_f / C_0) \times 100$$

C₀ و C_f نشان دهنده مقدار اولیه و نهایی غلظت رنگ، COD و TOC است.

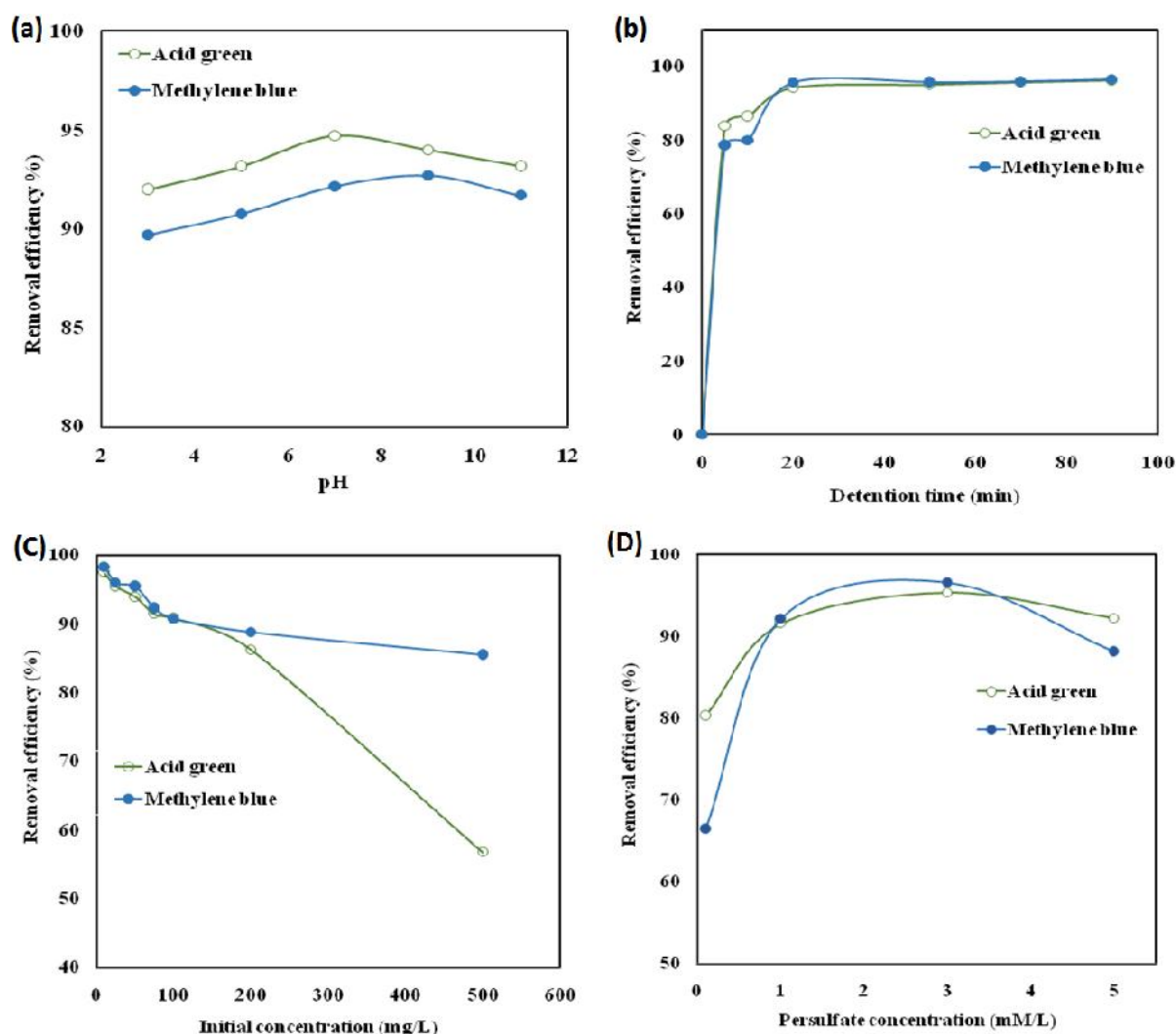
نتایج حاصل از اثر pH بر کارایی حذف اسیدگترین ۳ و متیلن-بلو در شکل ۳ (a) نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود بعد از مدت زمان ۲۰ دقیقه در pHهای ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱ برای رنگ اسیدگترین به ترتیب ۹۱/۹۸، ۹۳/۱۶، ۹۴/۷۰، ۹۳/۹۶ و ۹۳/۱۶ درصد و برای متیلن-بلو به ترتیب ۸۹/۶۷، ۹۰/۷۳، ۹۲/۱۴، ۹۲/۶۹ و ۹۱/۶۶ درصد راندمان حذف در سیستم فتوکاتالیستی UV/S₂O₈ به دست آمد که برای اسیدگترین ۳ بیشترین راندمان حذف در pH=۷ به دست آمد و برای متیلن-بلو به دلیل ناچیز بودن (کمتر از ۱٪) اختلاف راندمان حذف در pH=۷ و pH=۹ و همچنین برای اقتصادی بودن و صرفه جویی در مصرف مواد شیمیایی pH=۷ بعنوان بهینه جهت انجام سایر مراحل فرایند انتخاب و تعیین گردید.

یافته‌های تاثیر زمان ماند در شکل ۲ (b) نشان داده شده است. همان طوری که ملاحظه می‌شود برای رنگ اسیدگترین ۳ با افزایش زمان پرتوتابی از ۵ به ۲۰ دقیقه، راندمان حذف از ۸۳/۸۷ به ۹۴/۳۵ درصد افزایش پیدا می‌کند. به طور مشابه راندمان حذف رنگ متیلن-بلو با افزایش زمان از ۵ به ۲۰ دقیقه از ۷۸/۵۸ به ۹۵/۵۴ درصد رسید. با ادامه افزایش زمان پرتوتابی به ۹۰ دقیقه راندمان حذف برای هر دو رنگ اسیدگترین و متیلن-بلو به ترتیب برابر ۹۶/۱۱ و ۹۶/۴۵ بدست آمد که با توجه به اینکه اختلاف راندمان حذف در زمان ۲۰ دقیقه و ۹۰ دقیقه ناچیز و کمتر از دو درصد بود لذا زمان ۲۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه جهت هردو عامل رنگزا انتخاب شد.

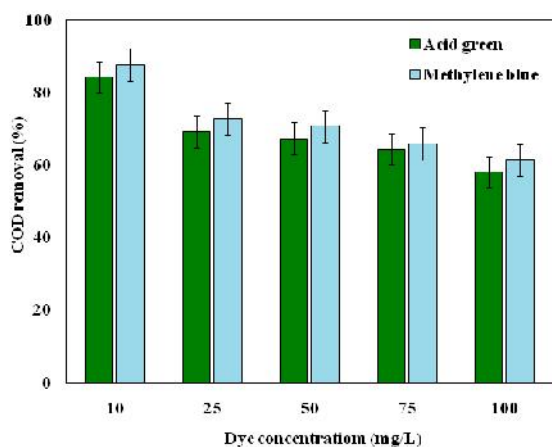
در شکل ۲ (c) اثر غلظت اولیه اسیدگترین ۳ و متیلن-بلو بر کارایی حذف در فرایند UV/PS مشاهده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که در غلظت‌های پایین‌تر اسیدگترین ۳ و متیلن-بلو، راندمان حذف بالاتر می‌باشد. با افزایش غلظت از ۱۰ mg/L به ۲۰۰ mg/L فقط ۱۰ درصد در راندمان حذف بهبود حاصل شد، به صورتی که در غلظت ۱۰ mg/L درصد حذف برای

متیلن-بلو و اسیدگترین ۳ به ترتیب ۹۸/۲۵ و ۹۷/۴۵ درصد به دست آمد و در غلظت ۲۰۰ mg/L این مقدار به ترتیب ۸۸/۷۸ و ۸۶/۱۶ درصد حاصل شد. با افزایش غلظت به بیش از ۲۰۰ mg/L یک روند کاهش نسبی در حذف متیلن-بلو دیده شد به صورتی که در غلظت ۵۰۰ mg/L درصد حذف به ۸۵/۵۲ رسید اما در مورد حذف اسیدگترین ۳ شیب کاهشی نسبتاً تند در حذف آن با افزایش غلظت رنگ مشاهده شد و در غلظت ۵۰۰ mg/L راندمان حذف ۵۶/۷۵ درصد مشاهده شد. راندمان حذف در ۵۰ mg/L برای اسیدگترین ۳ و متیلن-بلو به ترتیب ۹۳/۹۱ و ۹۵/۴۴ درصد بدست آمد که به عنوان غلظت بهینه برای هر دو رنگ در نظر گرفته شد.

به منظور بررسی تاثیر غلظت پرسولفات بر راندمان حذف رنگ‌های مورد مطالعه، غلظت‌های ۰/۱، ۱، ۳ و ۵ mM/L از پرسولفات در شرایط بهینه زمان ماند ۲۰ دقیقه، pH=۷ و غلظت ۵۰ mg/L رنگ‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در غلظت ۰/۱ mM/L پرسولفات میزان حذف متیلن-بلو و اسیدگترین ۳ به ترتیب ۶۶/۴۸ و ۸۰/۳۳ درصد بدست آمد (شکل ۲ (d)). با افزایش غلظت اولیه پرسولفات یک روند افزایش در میزان حذف هر دو رنگ تا غلظت ۳ mM/L مشاهده گردید که این میزان برای متیلن-بلو و اسیدگترین ۳ به ترتیب برابر ۹۶/۵۲ و ۹۵/۳۳ درصد به دست آمد. با افزایش غلظت پرسولفات از مقدار ۳ mM/L مقادیر حذف بصورت جزئی کاهش می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۳ (d) مشاهده می‌شود با توجه به اختلاف کم بین میزان حذف در غلظت ۳ و ۱ mM/L پرسولفات که کمتر از ۵ درصد می‌باشد و همچنین به خاطر کاهش مصرف مواد شیمیایی و صرفه جویی اقتصادی، غلظت ۱ mM/L بعنوان غلظت بهینه در نظر گرفته شد.



شکل ۳. (a) تأثیر pH محلول، (b) تأثیر زمان تماس، (c) غلظت اولیه رنگ و (d) تأثیر دوز پرسولفات بر کارایی حذف رنگ‌های اسیدگرین و متیلن بلو توسط فرایند تلفیقی UV/S_2O_8 (غلظت اولیه رنگ: ۵۰ mg/L، pH: ۷، زمان تماس: ۲۰ دقیقه و دوز پرسولفات: ۱ mM/L)



شکل ۴. میزان کاهش COD رنگ‌های مورد نظر طی فرایند UV/S_2O_8 (غلظت اولیه رنگ: ۵۰ mg/L، زمان واکنش: ۲۰ دقیقه، دوز پرسولفات: ۱ mM/L، pH: ۷)

برای تعیین میزان معدنی‌سازی، آزمایش تعیین مقدار COD جهت تعیین میزان معدنی‌سازی رنگ‌های متیلن بلو و اسیدگرین ۳ در شرایط بهینه متغیرهای بدست آمده صورت گرفت. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود در غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر از رنگ‌های مورد مطالعه مقدار کاهش COD به ترتیب برابر ۸۴/۳۲، ۶۹/۱۸، ۶۷/۳۵، ۶۴/۳۸ و ۵۸/۱۲ درصد برای رنگ اسیدگرین ۳ و مقادیر مربوط به کاهش COD جهت رنگ متیلن بلو به ترتیب برابر ۸۷/۶۹، ۷۲/۸۶، ۷۰/۷۴ و ۶۵/۹۱ و ۶۱/۴۵ درصد بدست آمد.

تأثیر فرایند UV/PS بر روی نمونه فاضلاب واقعی نساجی

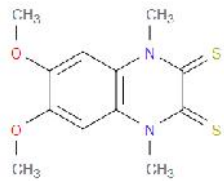
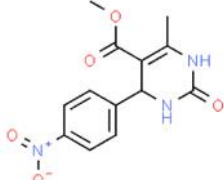
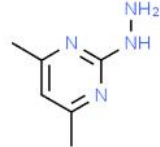
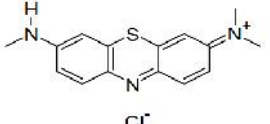
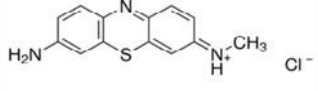
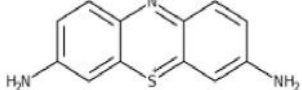
در این مرحله برای ارزیابی کارایی فرایند UV/PS، آزمایشات در شرایط بهینه (pH: ۷، دوز پرسولفات: ۱ mM/L، زمان تماس: ۲۰ دقیقه)، بر روی یک نمونه فاضلاب واقعی تهیه شده از یکی کارخانه‌های نساجی برورجد انجام شد. همانگونه که نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد نسبت BOD₅/COD فاضلاب واقعی مورد مطالعه کم و در حدود ۰/۱۲ می‌باشد که نشان‌دهنده این است که فاضلاب مورد نظر به سختی با روش‌های بیولوژیکی تصفیه می‌گردد. فاضلاب خام تحت شرایط بهینه مورد پرتوتابی قرار گرفت و همانگونه که در شکل ۵ نشان داده شده است این فاضلاب به راحتی توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته UV/PS مورد تجزیه قرار گرفته است. با توجه به نمودار شکل ۵ در محدوده طول موج متعلق به رنگ‌های اسیدگryn ۳ (۶۰۶ نانومتر) و متیلن بلو (۶۶۴ نانومتر) در زمان بهینه ۲۰ دقیقه راندمان حذف برای اسیدگryn ۳ برابر ۷۲/۵۱ و برای متیلن بلو برابر ۷۶/۱۱ درصد می‌باشد. برای بررسی بیشتر این موضوع، طیف جذبی UV فاضلاب واقعی خام و فاضلاب واقعی تحت فرآیند UV/PS (در شرایط pH: ۷، دوز پرسولفات: ۱ mM/L، زمان تماس: ۲۰ دقیقه) تهیه شد. شکل ۶ نشان می‌دهد که در زمان ماند ۲۰ و ۹۰ دقیقه، طیف جذبی در ناحیه طول موج مربوط به رنگ‌های مورد نظر در زمان ۲۰ دقیقه کاهش یافته و در ۹۰ دقیقه پرتوتابی تقریباً حذف گردیده است.

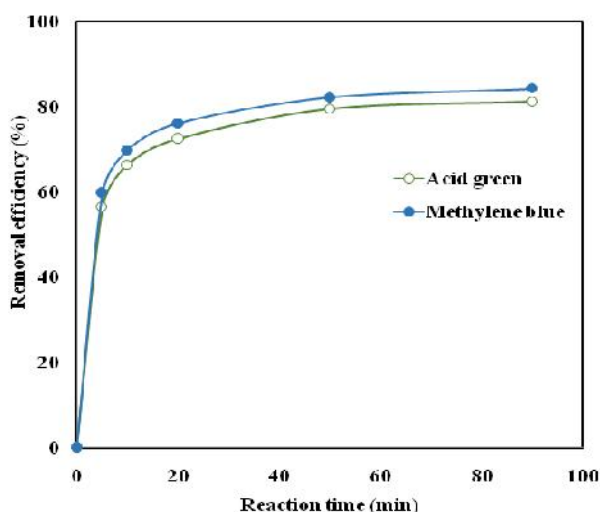
همانگونه که ملاحظه می‌شود کارایی فرایند در حذف COD نسبت به حذف رنگ کمتر می‌باشد. به‌طوری که میزان معدنی‌سازی با استفاده از فرآیند UV/S₂O₈ در غلظت بهینه ۵۰ میلی گرم در لیتر از رنگ اسیدگryn ۳ و متیلن بلو به ترتیب ۲۶/۵۶ درصد و ۲۴/۷ درصد کمتر از رنگ‌زدایی این دو رنگ بود. آزمایش دیگری که برای بررسی میزان معدنی سازی انجام گرفت آنالیز کل کربن آلی یا TOC بود. نتایج مربوط به اندازه‌گیری کل کربن آلی در قبل و بعد از واکنش (تحت شرایط بهینه) نشان داد که مقدار TOC اولیه و ثانویه برای رنگ اسیدگryn ۳ با غلظت اولیه ۵۰ mg/L به ترتیب برابر ۸/۵۷ و ۴/۰۲ میلی گرم بر لیتر بوده و مقدار TOC اولیه و ثانویه برای رنگ متیلن بلو با غلظت اولیه ۵۰ mg/L به ترتیب برابر ۲۳/۹۷ و ۱۰/۳۱ میلی گرم بر لیتر بوده بنابراین کارایی حذف TOC فرایند استفاده شده در مطالعه برای اسیدگryn و متیلن بلو به ترتیب برابر ۵۳/۱ و ۵۶/۹۹ درصد می‌باشد.

سنتز ترکیبات واسطه ای توسط کروماتوگراف گازی با اسپکترومتر جرمی GC/MS

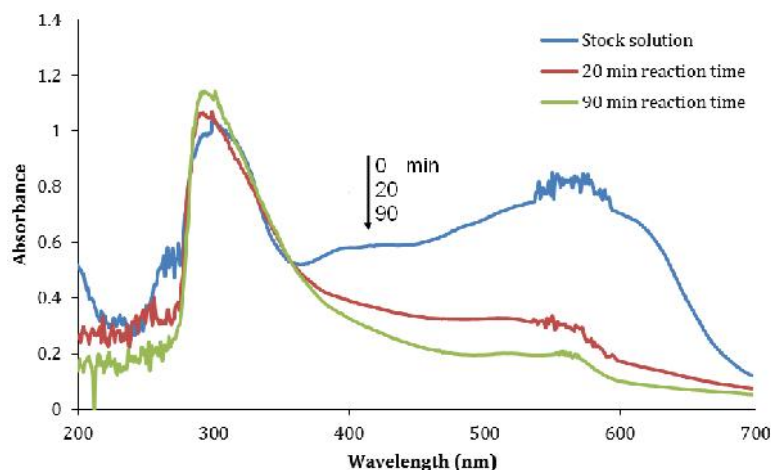
ترکیبات واسطه حاصل از تجزیه رنگ‌های متیلن بلو و اسیدگryn ۳ تحت شرایط بهینه مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج (جدول ۳) نشان داد پس از تخریب این رنگ‌ها ترکیباتی در محیط تولید می‌شوند که در مقایسه با ترکیبات اصلی ساختار کوچکتر و ساده‌تری داشته و غلظت‌های اندازه‌گیری شده آنها نیز پائین می‌باشد که در ادامه به خاطر شکسته شدن حلقه‌های آنها، به محصولات پایانی مثل CO₂ و H₂O تبدیل می‌شوند.

جدول ۳. مهمترین محصولات جانبی تولید شده و مشخصات آنها

محصول جانبی	ساختار شیمیایی	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی (g/mol)	زمان ماند (دقیقه)
6,7-Dimethoxy-1,4-dimethyl- 1,4- dihydro-2,3- quinoxalinedithione		$C_{12}H_{14}N_2O_2S_2$	282.4	4.73
Methyl 6-methyl-4-(4-nitrophenyl)-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-5-pyrimidinecarboxylate		$C_{13}H_{13}N_3O_5$	291.26	7.21
2-hydrazino-4,6-dimethylpyrimidine		$C_6H_{10}N_4$	138.17	9.53
Cloruro de dimetil-[7-(metilamino)fenotiazin-3-ilideno]azaniao		$C_{15}H_{16}ClN_3S$	305.8	10.68
3-amino-7-(methylamino)phenothiazin-5-ium		$C_{13}H_{12}ClN_3S$	277.77	12.22
2-(2-methoxy-4-methylsulfinylphenyl)-3H-imidazo[4,5-c]pyridine		$C_{14}H_{13}N_3O_2S$	287.34	13.29



شکل ۵. تصفیه فاضلاب واقعی نساجی در شرایط بهینه فرآیند UV/PS



شکل ۶. طیف جذبی UV فاضلاب واقعی و فاضلاب واقعی واکنش داده شده طی فرآیند UV/PS (دوز پرسولفات: ۱ mM/L، زمان تماس: ۲۰ دقیقه)

بحث

این مطالعه به منظور بررسی توانایی روش فتوکاتالیستی UV/S_2O_8 در حذف رنگ‌های اسیدگرین و متیلن‌بلو و تعیین اثر متغیرهای موثر بر کارایی راندمان حذف صورت گرفت. طبق شکل ۲ فرآیندهای UV، S_2O_8 با راندمان‌های حذف کمتر از ۱۵ درصد از توانایی لازم در حذف این دو رنگ برخوردار نبوده و تلفیق دو فرآیند با یکدیگر به دلیل اثر سینرژیکی آنها طی فرآیند UV/S_2O_8 باعث افزایش حذف به بیش از ۹۰ درصد از این رنگ‌ها می‌گردد. هرچند که آنیون پرسولفات بدون فعال‌سازی، به‌طور مستقیم با ترکیبات آلی واکنش می‌دهد اما با علم به این موضوع که میزان حذف نسبت به حالت فعال شده کمتر می‌باشد بنابراین کاهش راندمان توسط آنیون پرسولفات به تنهایی برای تخریب مواد آلی ناشی از عدم فعال‌سازی آن می‌باشد. این موضوع برای UV نیز صادق می‌باشد. چرا که به تنهایی راندمان پائینی دارد در حالی که در حضور پرسولفات با شکستن باندهای مولکول‌های اکسیژن منجر به تولید رادیکال‌های پرسولفات می‌شود (۲۴، ۲۵) که باعث اثر سینرژیستی و در نتیجه افزایش حذف اسیدگرین ۳ و متیلن‌بلو می‌شود. علیرغم این که در تمام محدوده‌های pH راندمان

بالایی از حذف دو رنگ مورد مطالعه مشاهده می‌گردد اما در pH‌های خنثی راندمان حذف کمی بهتر از pH‌های قلیایی و اسیدی می‌باشد (شکل ۴). (a). در محدوده pH خنثی و کمی اسیدی، رنگ با حداکثر یونیزاسیون مولکولی وجود خواهد داشت که ناشی از افزایش جاذبه الکترواستاتیکی بین گونه‌های آنیونی و کاتیونی است. علاوه بر این در محدوده pH‌های بالا یون‌های هیدروکسیل باعث شکل‌گیری ترکیبات محلول به شکل آب شده، در نتیجه باعث تأخیر در میزان جذب رنگ می‌شود. در فرآیند UV/PS رادیکال $SO_4^{\cdot-}$ در pH‌های بالا مشابه رادیکال $OH^{\cdot}$ نقش رابنده الکترون را دارد (۳۴-۳۲).

معادله ۶: $SO_4^{\cdot-} + OH \rightarrow HSO_4^- + 0.5O_2$
همچنین رادیکال $SO_4^{\cdot-}$ تحت شرایط قلیایی مطابق معادله ۲ به $OH^{\cdot}$ تبدیل شده، اگرچه پتانسیل اکسیداسیون-احیاء رادیکال هیدروکسیل با افزایش pH کاهش پیدا می‌کند، طبق روابط فوق، کاهش رادیکال هیدروکسیل در محیط منجر به کاهش احتمال اکسیداسیون می‌شود که باعث کاهش بازدهی حذف می‌شود. در صورتی که در pH کمتر از ۷ رادیکال سولفات در محیط واکنش غالب است مطالعات دیگر نیز این موضوع را تأیید می‌نماید (۳۴).

احمدی و همکاران در پژوهشی به بررسی تأثیر همزمان UVC-LED و اولتراسوند در فعال سازی پراکسی مونو سولفات (PMS) در حذف رنگ‌های سنتتیک پرداختند که در pH خنثی، به حذف کامل عامل رنگزا دست یافتند (۳۲). در پژوهش حافظی و همکاران، حذف رنگ آلیزارین رد اس (ARS) در pH خنثی بیشتر بود و به نظر می‌رسید گونه HSO_4^{4-} ناشی از تجزیه پرسولفات بود، تنها در pH خنثی غالب بوده و حذف بیشتر رنگ در pH خنثی را می‌توان به این پدیده نسبت داد (۳۵). همچنین در پژوهشی که توسط ژانگ و همکاران صورت گرفت یافته‌ها بیانگر این موضوع بود که تولید رادیکال سولفات از PMS در شرایط pH خنثی بیشتر بود (۳۶).

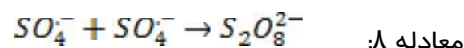
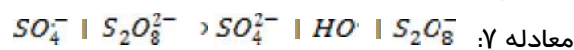
طبق نتایج حاصل از بررسی زمان ماند، بر اساس شکل ۳ (b) افزایش زمان باعث افزایش کارایی حذف می‌گردد به طوری که تا زمان ۲۰ دقیقه بیش از ۹۰ درصد رنگ‌های مورد مطالعه تخریب می‌گردند و افزایش زمان ماند تا ۹۰ دقیقه روند حذف تقریباً ثابت باقی می‌ماند. افزایش راندمان با افزایش زمان واکنش، به دلیل این است که در زمان‌های بالاتر فرصت لازم برای واکنش و اکسیداسیون رنگ‌زاهای اسیدگرین ۳ و متیلن‌بلو با رادیکال‌های فعال فراهم می‌شود و در نتیجه باعث افزایش راندمان حذف اسیدگرین ۳ و متیلن‌بلو می‌گردد. البته سرعت حذف با افزایش زمان کاهش یافت که علت آن می‌تواند کاهش بخش قابل توجهی از آلاینده و رادیکال‌های فعال در اثر واکنش سریع در زمان‌های ابتدایی فرآیند (۲۰ دقیقه اول واکنش) باشد. در نتیجه با کاهش غلظت آلاینده و دوز S_2O_8 در زمان‌های بالاتر، سرعت واکنش کاهش خواهد یافت. مرادی و همکاران در مطالعه خود در حذف رنگ آزو دایرکت-بلو ۷۱ (DB71) با روش nano- $\text{ZrO}_2/\text{UV}/\text{Persulfate}$ مشاهده نمودند که پارامتر

زمان با درصد اثر ۴۵/۵ از ۱۰۰ درصد، موثرترین عامل در حذف بود (۳۷). تأثیر غلظت اولیه رنگ‌های اسیدگرین ۳ و متیلن‌بلو در کارایی فرآیند UV/PS طبق شکل ۳ (c) نشان می‌دهد که در این فرآیند و برای هر دو رنگ کارایی فرآیند دارای رابطه معکوس با غلظت رنگ‌ها می‌باشد به این صورت که با افزایش غلظت آلاینده، راندمان حذف آن کاهش می‌یابد. این نتیجه را می‌توان به این گونه تفسیر نمود که با افزایش غلظت رنگ، با ثابت ماندن تابش UV و ثابت ماندن غلظت S_2O_8 و در نتیجه ثابت ماندن رادیکال‌های تولیدی، توانایی فرآیند برای غلظت‌های بالاتر رنگ کاهش می‌یابد و یک کاهش راندمان در پی خواهد داشت. در مطالعات مختلف به بررسی تأثیر این پارامتر پرداخته شده است و علت این رابطه معکوس تا حدودی مشخص شده است (۳۸).

در برخی مطالعات دلیل کاهش کارایی به این صورت بیان شده است که با افزایش غلظت آلاینده و با ثابت بودن غلظت پارامترهای مؤثر در واکنش، به دلیل کاهش نسبت اکسیده‌کننده به غلظت آلاینده، کارایی کاهش می‌یابد. در برخی مطالعات دیگر دلیل کاهش کارایی را به تولید مواد مداخله‌گر، جانبی و حد واسط تولیدشده از تجزیه آلاینده نسبت می‌دهند، به این ترتیب که با ثابت در نظر گرفتن غلظت اکسیدان، در طول فرآیند، مواد حاصل از تجزیه به مرور زیاد شده که خود این مواد می‌توانند مصرف‌کننده مواد اکسیدان در توده محلول باشند (۱،۳۸).

نتایج تغییرات غلظت پرسولفات در فرآیند UV/PS در زمان‌های مختلف نشان داد که با افزایش غلظت پرسولفات کارایی فرآیند در حذف رنگ‌های اسیدگرین ۳ و متیلن‌بلو افزایش می‌یابد. همان‌گونه که در شکل ۳ (d) نیز مشهود است، با افزایش غلظت پرسولفات کارایی فرایند افزایش می‌یابد. بیشترین کارایی حذف این دو رنگ در غلظت پرسولفات بین

۳-۱ میلی‌مول در لیتر اتفاق افتاده و با افزایش پرسولفات به بیش از ۳ میلی‌مول در لیتر راندمان افت پیدا می‌کند. افزایش میزان پرسولفات با افزایش رادیکال پرسولفات همراه بوده لذا باعث بهبود راندمان حذف می‌گردد. دلیل افت راندمان در غلظت‌های بیشتر از ۳ میلی‌مول در لیتر به این دلیل است که رادیکال $SO_4^{\cdot-}$ طبق معادله‌های ۶ و ۷ بعنوان روباینده رادیکال عمل می‌کند و رادیکال پرسولفات را تبدیل به سولفات می‌نماید. در نتیجه با افزایش غلظت پرسولفات، میزان بهینه راندمان حذف کاهش می‌یابد. مطالعات دیگر نیز این موضوع را تایید می‌نماید (۳۲، ۳۴).



کاهش غلظت یک آلاینده و مشخص نمودن سرنوشت آن امری ضروری می‌باشد. چرا که صرفاً تجزیه یک ترکیب آلی در فاضلاب مهم نیست و آگاهی از میزان معدنی‌سازی اهمیت زیادی دارد. نتایج طبق شکل ۴ نشان داد که میزان حذف COD نسبت به تخریب اسیدگryn حدود ۲۶/۵۶ درصد و نسبت به تخریب متیلن‌بلو حدود ۲۴/۷ درصد کمتر می‌باشد. در نتیجه می‌توان نتیجه گرفت که بخشی از رنگ‌های اسیدگryn ۳ و متیلن‌بلو معدنی شده و تبدیل به H_2O و CO_2 شده است و قسمتی از این رنگ‌ها تبدیل به ترکیبات واسطه آلی شده است.

کارایی حذف TOC فرایند استفاده شده در مطالعه حاضر برای اسیدگryn ۳ و متیلن‌بلو به ترتیب برابر ۵۳/۳۰ و ۵۶/۹۹ درصد می‌باشد. از شرایط بهینه بدست آمده در آزمایشگاه و بر روی فاضلاب سنتتیک، استفاده شد و طبق شکل ۵ میزان حذف رنگ‌های اسیدگryn ۳ و متیلن‌بلو در زمان بهینه ۲۰ دقیقه در فاضلاب واقعی نساجی مورد بررسی قرار

گرفت. در مطالعه حاضر در فاضلاب واقعی راندمان حذف برای اسیدگryn ۳ برابر ۷۲/۵۱ درصد و برای متیلن‌بلو برابر ۷۶/۱۱ درصد می‌باشد. همان‌طوری که ملاحظه می‌گردد راندمان حذف در فاضلاب واقعی کمتر از فاضلاب سنتتیک می‌باشد که دلیل این امر احتمالاً به‌خاطر حضور ترکیبات آلی دیگر و همچنین وجود ترکیبات مداخله‌گر در فاضلاب واقعی می‌باشد که رادیکال سولفات را مصرف نموده‌اند. مطابق شکل ۶ طیف جذبی فاضلاب واقعی در ناحیه مرئی طی ۲۰ دقیقه کاهش یافته و در ۹۰ دقیقه واکنش تقریباً حذف گردیده است و نشان می‌دهد فرآیند مذکور در تخریب رنگ‌های موجود در فاضلاب واقعی از توانایی لازم برخوردار است.

در مطالعه مشابهی که توسط راجکومار^۱ و همکاران انجام گرفت در شرایط حذف کامل رنگ راکتیو به حذف ۷۳/۵ درصدی COD و ۳۲/۸ درصدی حذف TOC دست یافتند (۳۹) که در مقایسه، نتایج تحقیق حاضر نیز قابل توجه می‌باشد. در جدول ۴ موارد دیگری از مطالعات مشابه نشان داده شده و نتایج آنها با مطالعه حاضر مورد مقایسه قرار گرفته است.

به طور کلی نتایج نشان داد که پارامترهای زمان، pH، غلظت رنگ و دوز S_2O_8 پارامترهای موثر بر راندمان حذف می‌باشند. با توجه به سطوح بهینه متغیرهای مورد مطالعه، بالاترین راندمان UV/S_2O_8 برای حذف رنگ و کاهش COD برای اسیدگryn ۳ مقادیر ۹۳/۹۱ و ۶۷/۳۵ درصد و برای متیلن‌بلو مقادیر ۹۵/۴۴ و ۷۰/۷۴ درصد به‌دست آمد که مقادیر قابل توجهی می‌باشند، بنابراین می‌توان از این روش برای حذف این دو رنگ و سایر آلاینده‌های مشابه در فاضلاب صنایع استفاده نمود.

¹ Rajkumar

جدول ۴. مقایسه شرایط بهینه مطالعات مشابه و مطالعه حاضر

آلاینده	غلظت آلاینده	فرایند	غلظت پرسولفات	pH	زمان	راندمان حذف (%)	رفرنس
میکروسیستیک آئروژینوزا	۱۰۶×۱ Cel/mL	UV/PS	۱۵۰۰ mg/L	۷	۲ ساعت	(۴۰)	
اسید رد ۷۷	۲۰ mg/L	Fe-Ag/GAC/PS	۰/۵g/L	۷	۶۰min	۹۹	(۱۹)
رنگ نارنجی مستقیم ۲۶	۱۰ mg/L	UVC-LEDs/US/PMS	۱/۵mM/L	۷	۱۲min	۱۰۰	(۳۲)
دی اتیل فتالات	۵mg/L	UV/PS/Fe ²⁺	۰/۴mM/L	۱۱	۹۰min	۹۵	(۴۱)
متیلن بلو	۱۰ mg/L	UV/PS	۰/۵mM/L	۳	۶۰min	۹۵	(۲۷)
اسیدگرین ۳	۵۰ mg/L	UV/PS	۱ mM/L	۷	۲۰min	۹۳/۹۱	مطالعه حاضر
متیلن بلو	۵۰ mg/L	UV/PS	۱ mM/L	۷	۲۰min	۹۵/۴۴	مطالعه حاضر

نتیجه گیری

در این مطالعه به بررسی پتانسیل روش فتوکاتالیستی UV/ S₂O₈ در حذف رنگ‌زاهای اسیدگرین ۳ و متیلن بلو پرداخته شده و اثر متغیرهای موثر بر کارایی راندمان حذف این دو رنگ شامل pH محیط، زمان واکنش، غلظت آنیون پرسولفات و غلظت آلاینده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد علیرغم کارایی بسیار خوب فرآیند در حذف رنگ‌های مورد مطالعه در محدوده وسیعی از pH، بیشترین میزان حذف هر دو نوع رنگ در pH خنثی اتفاق افتاده و نیازی به تنظیم آن وجود ندارد.

در این پژوهش مشخص شد افزایش غلظت اولیه هر دو رنگ سبب کاهش راندمان حذف در شرایط بهینه بهره‌برداری می‌شود این در صورتی است که افزایش زمان ماند و مقدار پرسولفات باعث افزایش راندمان حذف می‌گردد اما به دلیل خاصیت اسکاونجری پرسولفات در تبدیل رادیکال پرسولفات به عوامل با اکسیدکنندگی کم، مقدار پرسولفات مورد استفاده باید بهینه گردد. نتایج بررسی حذف COD و TOC محلول‌های حاوی این رنگ‌ها نشان داد که حذف این پارامترها کمتر از مقدار حذف رنگ بوده و برای معدنی‌سازی کامل محلول نیاز به فرایندهای تکمیلی

می‌باشد. ترکیبات واسط حاصل از تجزیه رنگ‌های متیلن بلو و اسیدگرین ۳ تحت شرایط بهینه توسط دستگاه GC/MS مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج نشان داد پس از تخریب این رنگ‌ها ترکیبات واسطی در محیط تولید می‌شوند که در مقایسه با ترکیب رنگ‌های اصلی ساختار ساده‌تری داشته و غلظت‌های اندازه‌گیری شده آنها نیز پائین می‌باشد. ضمن اینکه در حالت بهینه کلیه متغیرها، از این فرایند برای تصفیه فاضلاب نساجی (فاضلاب واقعی) استفاده شد و راندمان قابل قبولی در تصفیه فاضلاب واقعی نیز بدست آمد و می‌تواند استانداردهای مربوط به تخلیه پساب این صنایع را برآورده نماید.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان نامه به شماره ۹۶۰۳۲۳۱۷۸۳ در مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط می‌باشد. بدین وسیله نویسندگان مقاله از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان به‌منظور حمایت از انجام پژوهش حاضر قدردانی می‌نمایند. ضمن اینکه انجام این پایان نامه در کمیته اخلاق دانشگاه با کد IR.UMSHA.REC.1396.165 مورد تأیید قرار گرفته است.

References

- 1-Ghodbane H, Hamdaouia O, Merouania S. Degradation of CI Acid Blue 25 in water using UV/K. Desalination and Water Treatment. 2017; 74:395-401.
- 1-Wu Z, Zhong H, Yuan X, Wang H, Wang L, Chen X, et al. Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. Water research. 2014; 67:330-44
- 2-Liu H, Guo W, Li Y, He S, He C. Photocatalytic degradation of sixteen organic dyes by TiO₂/WO₃-coated magnetic nanoparticles under simulated visible light and solar light. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2018; 6:59-67.
- 3-Bilal M, Asgher M, Parra-Saldivar R, Hu H, Wang W, Zhang X, et al. Immobilized ligninolytic enzymes: an innovative and environmental responsive technology to tackle dye-based industrial pollutants—a review. Science of The Total Environment. 2017; 576:646-59.
- 4-Jiang F, Dinh DM, Hsieh YL. Adsorption and desorption of cationic malachite green dye on cellulose nanofibril aerogels. Carbohydrate polymers. 2017; 173:286-94.
- 5-Fayazi M, Taher MA, Afzali D, Mostafavi A. Enhanced Fenton-like degradation of methylene blue by magnetically activated carbon/hydrogen peroxide with hydroxylamine as Fenton enhancer. Journal of Molecular Liquids. 2016; 216:781-7.
- 6-Bassyouni D, Hamad H, El-Ashtoukhy EZ, Amin N, El-Latif MA. Comparative performance of anodic oxidation and electrocoagulation as clean processes for electrocatalytic degradation of diazo dye Acid Brown 14 in aqueous medium. Journal of hazardous materials. 2017; 335:178-87.
- 7-Mirzaei N, Ghaffari HR, Sharafi K, Velayati A, Hoseindoost G, Rezaei S, et al. Modified natural zeolite using ammonium quaternary based material for Acid red 18 removal from aqueous solution. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2017; 5:3151-60.
- 8-Teh CY, Budiman PM, Shak KPY, Wu TY. Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2016; 55:4363-89
- 9-Mano T, Nishimoto S, Kameshima Y, Miyake M. Water treatment efficacy of various metal oxide semiconductors for photocatalytic ozonation under UV and visible light irradiation. Chemical Engineering Journal. 2015; 264:221-9.
- 10-Aguilar ZG, Brillas E, Salazar M, Nava JL, Sirés I. Evidence of Fenton-like reaction with active chlorine during the electrocatalytic oxidation of Acid Yellow 36 azo dye with Ir-Sn-Sb oxide anode in the presence of iron ion. Applied Catalysis B: Environmental. 2017; 206:44-52.
- 11-Rahmani AR, Nematollahi D, Azarian G, Godini K, Berizi Z. Activated sludge treatment by electro-Fenton process: Parameter optimization and degradation mechanism. Korean Journal of Chemical Engineering. 2015; 32:1570-7.
- 12-Rahmani AR, Godini K, Nematollahi D, Azarian G, Maleki S. Degradation of azo dye CI Acid Red 18 using an eco-friendly and continuous electrochemical process. Korean Journal of Chemical Engineering. 2016; 33:532-8.
- 13-Rahmani AR, Nematollahi D, Samarghandi MR, Samadi MT, Azarian G. A Central Composite Design to Optimize In-Situ Electrochemically Produced Ozone for Removal of Reactive Red 198. Journal of The Electrochemical Society. 2018; 165: E121-E8.
- 14-Punzi M, Anbalagan A, Börner RA, Svensson BM, Jonstrup M, Mattiasson B. Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: evaluation of toxicity and microbial community structure. Chemical Engineering Journal. 2015; 270:290-9.
- 15-Peydayesh M, Mohammadi T, Bakhtiari O. Effective treatment of dye wastewater via positively charged TETA-MWCNT/PES hybrid nanofiltration membranes. Separation and Purification Technology. 2018; 194:488-502.
- 16-Ahmadi M, Rahmani H, Takdastan A, Jaafarzadeh N, Mostoufi A. A novel catalytic process for degradation of bisphenol A from aqueous solutions: A synergistic effect of nano-e₃O₄@Alg-Fe on O₃/H₂O₂ Process Safety and Environmental Protection. 2016; 104:413-21.
- 17-Rahmani H, Gholami M, Mahvi A, Alimohammadi M, Azarian G, Esrafil A, et al. Tinidazole removal from aqueous solution by sonolysis in the presence of hydrogen peroxide. Bulletin of environmental contamination and toxicology. 2014; 92:341-6.
- 18-Wang J, Ding Y, Tong S. Fe-Ag/GAC catalytic persulfate to degrade Acid Red 73. Separation and Purification Technology. 2017; 184:365-73.

- 19-Jorfi S, Barzegar G, Ahmadi M, Darvishi-Cheshmeh-Soltani R, Jafarzadeh-Haghighifard N, Takdastan A, et al. Enhanced coagulation-photocatalytic treatment of Acid red 73 dye and real textile wastewater using UVA/synthesized MgO nanoparticles. *Journal of Environmental Management*. 2016; 177:111e8.
- 20-Ismail L, Ferronato C, Fine L, Jaber F, Chovelon JM. Elimination of sulfaclozine from water with SO_4^{4-} radicals: evaluation of different persulfate activation methods. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017; 201:573-81.
- 21-Oh SY, Kang SG, Kim DW, Chiu PC. Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 172:641-6.
- 22-Silveira JE, Claro EMT, Paz WS, Oliveira AS, Zazo JA, Casas JA. Optimization of Disperse Blue 3 mineralization by UV-LED/ FeTiO_3 activated persulfate using response surface methodology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2018; 85:66-73.
- 23-Matzek LW, Carter KE. Activated persulfate for organic chemical degradation: a review. *Chemosphere*. 2016; 151:178-88.
- 24-Sizykh M, Batoeva A, Tsydenova O. UV-Activated Persulfate Oxidation of Orange III Dye Using KrCl Excilamp. *CLEAN-Soil, Air, Water*. 2018; 46:1700187.
- 25-Xing J, Wang H, Cheng X, Tang X, Luo X, Wang J, et al. Application of low-dosage UV/chlorine pre-oxidation for mitigating ultrafiltration (UF) membrane fouling in natural surface water treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2018; 344:62-70.
- 26-zhang X, Zhang L, Hou L, Xu Y, Dong L. Persulfate-enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Advances in Engineering Research*. 2016; 63:607-13.
- 27-Poormand H, Leili M, Khazaei M. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions using water treatment sludge modified with sodium alginate as a low cost adsorbent. *Water Science and Technology*. 2017; 75:281-95.
- 28-Balarak D, Bazrafshan E, Kord Mostafapour F. Equilibrium, kinetic studies on the adsorption of acid green 3 (Ag3) dye onto *Azolla filiculoides* as adosorbent. *American Chemical Science Journal*. 2016; 11,1-10.
- 29-Rahmani AR, Asgari G, Leili M, Aazami-Gilan R. Degradation of Methylene Blue Dye Using Fenton/PhotoFenton/Peracetic Acid ($\text{UV/Fe}^{3+}\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}_2$) Processes from Aqueous Solutions. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2017; 27:95-111.
- 30-Eaton A, Franson M. American Public Health A, American Water Works A, Water Environment F. Standard methods for the examination of water & wastewater 21th ed Washington DC: American Public Health Association; 2005.
- 31-Ahmadi M, Ghanbari F. Combination of UVC-LEDs and ultrasound for peroxymonosulfate activation to degrade synthetic dye: influence of promotional and inhibitory agents and application for real wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018; 25:6003-14.
- 32-Sharma J, Mishra I, Kumar V. Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV/S}_2\text{O}_8^{2-}$ oxidation systems. *Journal of environmental management*. 2015; 156:266-75.
- 33-Gao Yq, Gao Ny, Deng Y, Yin Dq, Zhang Ys. Degradation of florfenicol in water by $\text{UV/Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ process. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015; 22:8693-701.
- 34-Hafezi F, Karami M, Kamarehie B, Jafari A, Ghaderpoori M, Bazdar M, et al. Study of Efficiency of Photochemical Oxidation Process with UV/Peroxidisulfate for Removal of Alizarin Red S from Aqueous Solutions. *Journal of Health Research in Community*. 2016; 2:12-22.
- 35-Zhang T, Zhu H, Croué J. Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable CuFe_2O_4 spinel in water: efficiency, stability, and mechanism.. *Environ Sci Technol*. 2013; 47:2781-91.
- 36-Moradi M, Ghanbari F, Manshouri M, Angali K. Photocatalytic degradation of azo dye using nano- ZrO_2 /UV/Persulfate: response surface modeling and optimization. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2016; 33:539-46.
- 37-Jorfi S, Barzegar G, Ahmadi M, Soltani RDC, Takdastan A, Saeedi R, et al. Enhanced coagulation-photocatalytic treatment of Acid red 73 dye and real textile wastewater using UVA/synthesized MgO nanoparticles. *Journal of environmental management*. 2016; 177:111-8

- 38-Rajkumar D, Kim JG. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2006; 136:203-12.
- 39-Wang Z, Chen Y, Xie P, Shang R, Ma J. Removal of *Microcystis aeruginosa* by UV-activated persulfate: performance and characteristics. *Chemical Engineering Journal*. 2016; 300:245-53
- 40-Esrafil A, Rezaei Kalantary R, Azari A, Ahmadi E, Gholami M. Removal of diethyl phthalate from aqueous solution using persulfate-based (UV/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$) advanced oxidation process. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2016; 25:122-35.