



رنگزدایی پساب‌های رنگی رنگزاهای راکتیو و اسیدی با استفاده از پرتوهای الکترونی در حضور آب اکسیژنه و مقایسه آنها

محمد رضا پارسائیان^{۱*}، علی محمد حاجی شعبانی^۳، عباس بهجت^۳، محسن طبسی^۱، فاطمه انوری^۱، منیره خیرخواه^۱

پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده کاربرد پرتوها، صندوق پستی - ۳۸۹-۱۹۱۷۵، یزد

^۲ دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی صفائیه، یزد

^۳ دانشکده شیمی، دانشگاه یزد، صفائیه، یزد

چکیده

در این تحقیق تخریب پذیری و رنگزدایی دو نوع رنگ تجاری پر مصرف اسیدی و راکتیو آزو *C. I. Reactive Black 5 (RB5)* و *C. I. Acid Red 151 (AR151)* تحت تابش پرتوهای الکترونی مورد بررسی قرار گرفته است. محلول آبی هر دو رنگ با غلظت ۱۰۰ ppm در حضور و غیاب آب اکسیژنه در دزهای مختلف ۱، ۳، ۶ و ۹ کیلوگری پرتودهی گردید و سپس تغییرات طیف جذبی، pH و COD آن‌ها اندازه گیری شد. نتایج آزمایشات نشان داد که رنگ‌های راکتیو و اسیدی به صورت محلول در آب به طور موثری با پرتودهی الکترونی تخریب و رنگزدایی می‌شوند. نوار جذبی رنگ‌های RB5 و AR151 بعد از پرتودهی در دز (۱ kGy) به شدت کاهش یافت. میزان کاهش شدت جذب در ناحیه مرئی در دز بهینه ۳ kGy برای هر دو رنگ به ۹۲٪ رسید. علاوه بر این اثر پرتوهای الکترونی با افزودن آب اکسیژنه به عنوان اکسید کننده کمکی بر روی نمونه رنگ RB5 مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه غلظت آب اکسیژنه و دز پرتو، رنگ مورد اشاره کاملاً بیرنگ و در شرایط معمولی و حضور هوا درصد رنگزدایی به ۹۷٪ رسید. همچنین pH رنگهای مورد آزمایش به دلیل تولید اسیدهای آلی و معدنی کاهش یافت.

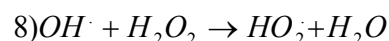
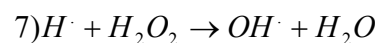
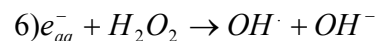
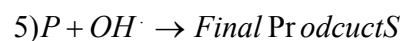
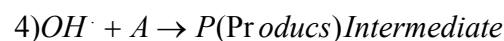
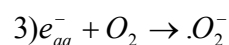
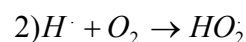
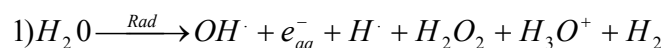


مقدمه

آب یکی از مواهب بزرگ الهی است که بنیان هر چیزی بر آن نهاده شده است. همزمان با گسترش سریع صنعت و رشد فزاینده جمعیت، نیاز به آب (صنعتی، کشاورزی و آشامیدنی) نیز به شدت افزایش یافته است. تامین آب به طرق مختلف از جمله تصفیه پساب‌های شهری و صنعتی به منظور استفاده مجدد در کشاورزی و صنعت از راهکارهایی است که مورد توجه عموم کشورها قرار گرفته است [۱]. نگرانی‌های زیست محیطی در این رابطه هنگامی بروز می‌نماید که بخش زیادی از آب‌های مصرف شده به پساب‌های مقاوم و مضر با تخریب پذیری کم تبدیل می‌گردد. پساب‌های نساجی با رنگ، جامدهای معلق، مواد آلی کلرینه شده، تعلیق کننده‌ها، بعضی از فلزات سنگین، pH، COD و دمای متغیرشان شناخته می‌شوند. این پساب‌ها که از واحدهای رنگرزی و فرایندهای پایانی صنعت نساجی حاصل می‌گردد می‌تواند برای زندگی موجودات ریز زنده (میکرواورگانیزم‌ها) که وظیفه تخریب‌پذیری را بر عهده دارند، خطر ساز باشد. اغلب رنگزاهای مورد استفاده ساختار پلیمری بلند دارند. رنگ‌های راکتیو به دلیل نوع ساختمان و محصولات حاصل از تخریبشان مانند آمین‌های آروماتیک، سرطانزایی بالایی دارند [۲]. مطالعات نشان داده است که رنگهای آزو تمایلی به زیست تخریب پذیری تحت شرایط هوایی ندارند. این موضوع می‌تواند اکوسیستم رودخانه‌ها را به طور جدی تحت تاثیر قرار دهد. در نتیجه اینگونه آلاینده‌ها قبل از تخلیه در محیط زیست می‌بایست از جریان پساب‌ها حذف گردد. در گذشته نهرهای حاوی رنگ‌های آزو با جذب روی کربن فعال یا انعقادسازی شیمیایی تصفیه می‌شدند لیکن این گونه روش‌های سنتی اساساً آلاینده‌ها را از فاز آبی به فاز جامد انتقال می‌دهند و مشکلات بعدی و دفع رنگ و مواد شیمیایی همچنان باقی خواهد ماند. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) نوع دیگری از روش‌های تصفیه هستند که اخیراً توسعه یافته است. این روش عموماً شامل تولید و استفاده از



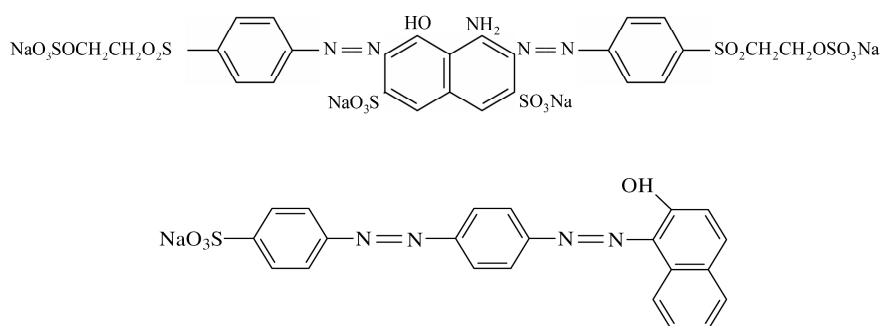
گونه‌های اکسید کننده قوی، به ویژه رادیکال هیدروکسیل (OH^\cdot) می‌شود. رادیکال هیدروکسیل تولید شده در مقایسه با سایر اکسید کننده‌ها، از پتانسیل اکسیداسیون بالاتری برخوردار بوده و قادر است با حمله به آلاینده‌های آلی آن‌ها را تجزیه و متلاشی کند [۳]. در بعضی از موارد اکسیداسیون از طریق رادیکال هیدروکسیل، پایین بوده و استفاده از رادیکال‌های کاهنده مانند الکترون آب پوشیده (e_{aq}^-) یا اتم هیدروژن (H^\cdot) سودمندتر خواهد بود. یک منبع بسیار عالی از هر دو گونه رادیکال‌های اکسایشی، کاهش‌ی برای تصفیه آب پرتوهای یونیزه کننده می‌باشد [۴]. رادیکال هیدروکسیل (OH^\cdot) را می‌توان با روش‌های فتوشیمیایی (مانند پرتو ماوراء بنفش در ترکیب با ازن، آب اکسیژنه) و غیر فتوشیمیایی (برای مثال پرتو دهی باریکه الکترونی، ازن در ترکیب با آب اکسیژنه، یا معرف فنتون) نیز تولید کرد. پرتو دهی به آب با پرتوهای الکترونی یا اشعه گاما سبب تشکیل گونه‌های پراکنجسته، رادیکال‌های آزاد و یون‌ها می‌شود [۵ و ۶]:



۱- روش کار

۲- مواد و تجهیزات

۱-۲- از محلول آب اکسیژنه ۳۰٪ مرکب آلمان و آب یونزدایی شده برای محلول‌سازی استفاده شد. رنگ‌راهی تجاری آزو اسیدی و راکتیو C. I. Acid Red 151 و C. I. Reactive Black 5 از کارخانجات یزدباف تهیه گردید. پرتودهی با استفاده از دستگاه شتاب دهنده الکترون مدل TT200 ساخت شرکت IBM بلژیک و در ظروف پلی استایرنی به حجم ۲۰۰ میلی لیتر انجام گرفت. طیف جذبی نمونه‌ها توسط طیف سنج UV-vis مدل Shimadzu 1201 ساخت ژاپن و pH آن‌ها توسط pH متر Hanna مدل HI 9812 ساخت ایتالیا اندازه گیری شد. اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) با روش کرومیک اسید تعیین گردید.



شکل ۱- ساختار رنگ‌های آزو راکتیو و اسیدی C. I. Reactive Black 5 و C. I. Acid Red 151

۲-۲- کارهای تجربی

با استفاده از آب یونزدایی شده، محلول‌هایی با غلظت 100 mg/l از هر دو رنگ RB5 و AR151 تهیه و در دزهای مختلف ۱، ۳، ۶ و ۹ کیلوگری پرتودهی گردید. طیف جذبی، pH و COD نمونه‌ها در شرایط قبل و بعد از پرتودهی اندازه‌گیری شد. برای کاهش مصرف انرژی و دز پرتو، محلول‌هایی حاوی ۱ تا ۸ میلی مول بر



لیتر آب اکسیژنه و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ RB5 نیز پرتو دهی شد و اثر تشدید کنندگی آن مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات رنگزدایی و حذف COD محلول‌های رنگی طبق روابط (۱) و (۲) انجام شده است:

$$(1) \quad \text{درصد رنگزدایی} = (A_0 - A_i) / A_0 \times 100$$

A_0 و A_i جذب بیشینه محلول قبل و بعد از پرتو دهی است.

$$(2) \quad \text{درصد حذف COD} = (COD_0 - COD_i) / COD_0 \times 100$$

COD_0 و COD_i مقادیر COD قبل و بعد از پرتو دهی است.

۳-۲- بحث و نتایج

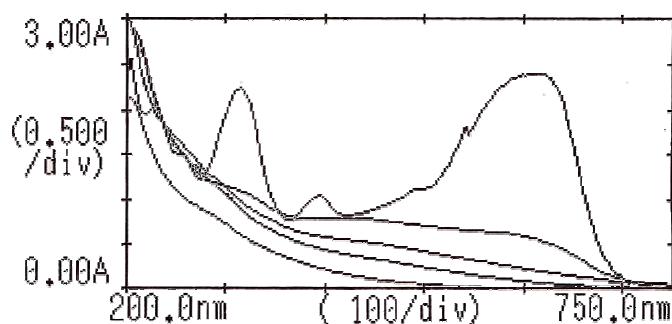
اثر دز جذبی

طیف جذبی محلول‌های آبی هر دو رنگ RB5 و AR151 در دزهای مختلف ۱، ۳، ۶ و ۹ کیلوگری در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. جذب‌های مشاهده شده در نواحی طول موجی ۵۹۷، ۳۸۴، ۳۰۹ و ۲۳۱ مربوط به رنگ RB5 و نوارهای ۵۰۸ و ۳۱۷ متعلق به AR151 است که بعد از پرتو دهی در دز ۱ kGy به شدت کاهش یافته و ناپدید شدند. با افزایش دز جذبی به ۳ kGy میزان کاهش جذب در ناحیه مرئی برای هر دو رنگ به ۹۲٪ رسید به این ترتیب می‌توان دز بهینه را ۳ kGy در نظر گرفت. ناپایداری کروموفورهای آزو ($-N=N-$) در برابر پرتوهای الکترونی، علت کاهش رنگ و قله‌های جذبی موجود در نواحی مرئی است به همین سبب رنگ‌های آزو در دزهای پایین سریع رنگزدایی می‌شوند. رنگزدایی یک شاخص مهم برای تصفیه پساب‌های نساجی است. شکل ۴ و ۵ درصد رنگزدایی رنگهای RB5 و AR151 را نشان می‌دهد. رنگ‌های راکتیو و اسیدی در دز ۱ کیلوگری به ترتیب ۷۷/۴٪ و ۸۶/۲۲٪ و در دز ۹ کیلوگری ۹۸/۸۴٪ و ۹۵/۴۷٪ رنگزدایی شده‌اند. همچنین در شکل ۴ مقایسه‌ای بین درصد رنگزدایی محلول RB5 در حضور مقدار بهینه آب اکسیژنه و بدون این ماده اکسیدکننده به عمل آمده است که به آن اشاره خواهد شد. کاهش تدریجی مقادیر COD بعد از پرتو دهی بیانگر حذف مواد آلی موجود در هر دو محلول و تبدیل آنها به مواد غیر آلی می‌باشد. با توجه به شکل ۶، راندمان حذف COD محلول رنگ‌های RB5 و AR151 به ترتیب ۸۶٪ و ۸۱٪ محاسبه گردید. شکل‌های ۷ و ۸ روند کاهش pH را نشان می‌دهند. با شروع پرتو دهی مولکول‌های بزرگ رنگ شکسته و به ترکیبات آلی متوسط و کوچکتر تبدیل می‌شوند. اسیدهای آلی یکی از انواع اصلی محصولات واسطه موقتی است که در طول پرتو دهی به وجود می‌آید و کاهش pH را به دنبال دارد. pH رنگ‌های RB5 و AR151 در دز ۱ کیلوگری به ترتیب ۴/۳ و ۳/۵ و در دز ۹ کیلوگری به ترتیب ۳/۷ و ۳/۳ می‌شود. در دزهای بالا محصولات واسطه در یک فرایند تخریب اکسیداسیونی به یون‌های معدنی و اسیدهای مربوطه/شان تبدیل می‌گردند.

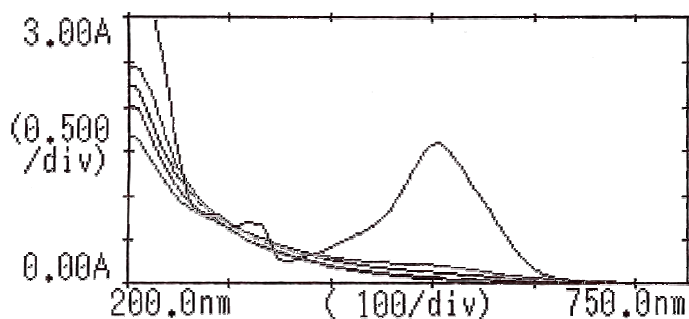


اثر آب اکسیژنه

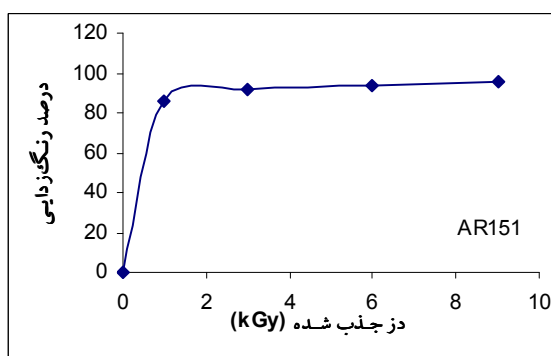
منحنی شکل ۹ جذب‌های بیشینه محلول RB5 را در ناحیه مرئی نشان می‌دهد که بر حسب مقادیر مختلف آب اکسیژنه و دز ثابت ۱ کیلوگری رسم شده است. با توجه به منحنی، کمترین جذب طیفی مربوط به محلول رنگی حاوی 5 mmol/L آب اکسیژنه است که میزان رنگزدایی را به بیشترین مقدار ممکن ($99/78\%$) افزایش داده است از اینرو مقدار 5 mmol/L به‌عنوان مقدار بهینه آب اکسیژنه در نظر گرفته می‌شود که بیشترین راندمان را در رنگزدایی ایجاد نموده است. نتایج آزمایشات ارتباط بین درصد رنگزدایی و مقدار آب اکسیژنه موجود در محلول را نشان می‌دهد ضمن اینکه مقادیر جزئی از آب اکسیژنه می‌تواند تاثیر مثبتی در رنگزدایی داشته باشد. (معادلات ۵ و ۶ و ۷). محلول RB5 در دز ۱ کیلوگری بدون آب اکسیژنه $77/4\%$ و در حضور 1 mmol/L از این ماده اکسیدکننده $98/84\%$ رنگزدایی شده است. این مقدار با نتیجه حاصل از پرتودهی در دز ۹ کیلوگری و بدون آب اکسیژنه برابر است. بنابراین با به‌کارگیری اکسیدکننده کمکی می‌توان دز پرتودهی را تا ۸ کیلوگری کاهش داد. افزایش آب اکسیژنه به بیش از مقدار بهینه 5 mmol/L ، نتایج بهتری را به دنبال نخواهد داشت. طبق معادله ۸، آب اکسیژنه اضافی می‌تواند رادیکالهای بسیار قوی OH^\cdot را از محیط مصرف و به رادیکالهای ضعیف‌تر پرهیدروکسیل (HO_2^\cdot) تبدیل نماید و به این ترتیب راندمان رنگزدایی را کاهش دهد.



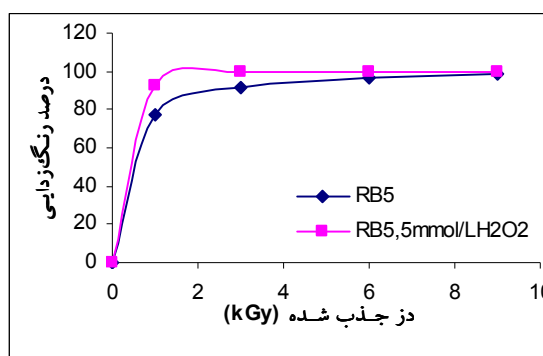
در دزهای مختلف ۱، ۳، ۶ و ۹ کیلوگری RB5 شکل ۲- طیف جذبی محلول آبی رنگ



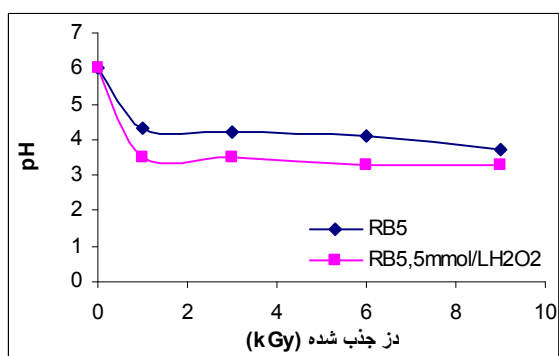
در دزهای مختلف ۱، ۳، ۶ و ۹ کیلوگری AR151 شکل ۳- طیف جذبی محلول آبی رنگ



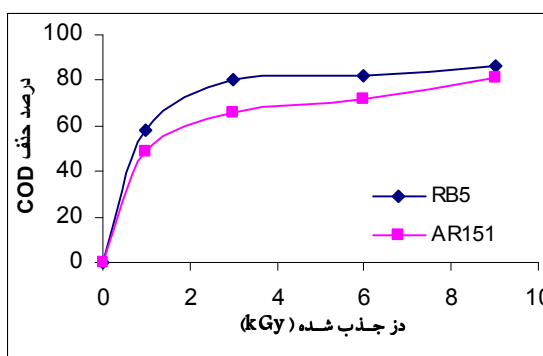
AR151 شکل ۵- درصد رنگ‌زدایی محلول آبی رنگ



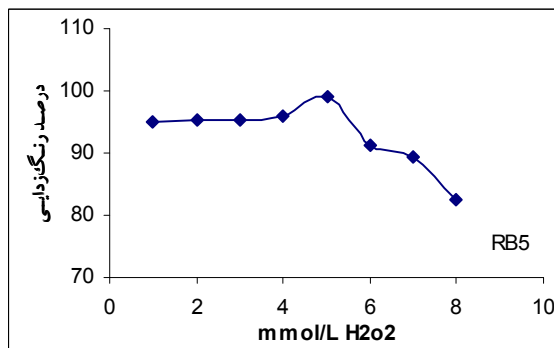
در حضور و غیاب RB5 شکل ۴- درصد رنگ‌زدایی محلول آبی رنگ آب اکسیژنه



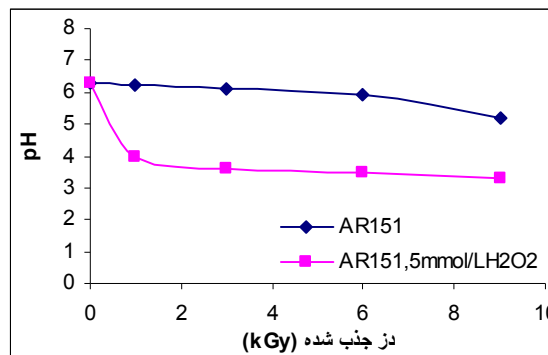
بر حسب دز پرتودهی در RB5 رنگ pH شکل ۷- منحنی کاهش حضور و غیاب آب اکسیژنه



RB5 و AR151 محلول‌های آبی COD شکل ۶- رانده‌مان حذف



بر حسب مقادیر مختلف آب 5 RB شکل 9- درصد رنگ‌زدایی محلول اکسیژنه و دز ثابت 1 کیلوگری



بر حسب دز پرتودهی در AR151 رنگ pH شکل 8- منحنی کاهش حضور و غیاب آب اکسیژنه

منابع

- [۱] Getoff N, *Radiation Chemistry of Wastewater Treatment*, IAEA Regional coordination meeting, July 25-28 2005, Vienna Austria.
- [۲] Neamtu M., Ilie S., Ayfer Y. and Antonius K. 2002, *Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation*, *Dyes and Pigments*, 53, 93-99.
- [۳] Getoff N. *Radiation Induced degradation of water pollutants- State of the Art. Radiation Physics and Chemistry*. Vol. 47, No. 4, 1997 pp. 581-593.
- [۴] W.J. Cooper, P. Gehringer, A.K. Pikaev, C.N. Kurucz and B.J. Mincher. *Radiation Processes*.
- [۵] P. Gehringer. *Advances in Radiation Processing of Wastewater- Basics of the process*. ARC Seibersdorf Reserch GmbH, Seibersdorf, Austria.
- [۶] Min Wang, Ruiyuan Yang, Wenfeng Wang, Zhongqun Shen, Shaowei Bian, Zhiyuan Zhu. *Radiation-induced decomposition and decoloration of reactive dyes in the presence of H₂O₂*.