



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

بررسی کارایی فرآیند فنتون (Fenton Process) در حذف ماده رنگزای اسید آبی ۱۱۳ از آبهای آلوده و بهینه سازی شرایط فرآیند رنگزدایی

علیرضا ختائی^۱، کامبیز سیدی^{۲*}

۱. دانشگاه تبریز - دانشکده شیمی - گروه شیمی کاربردی - آزمایشگاه پژوهشی تصفیه آب

و پسابهای صنعتی

۲. دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز - دانشکده علوم - گروه شیمی کاربردی

Seyyedi_kambiz@iaushiraz.ac.ir

a.khataee@tabrizu.ac.ir

مواد رنگزای موجود در پساب صنایع رنگرزی و نساجی از جمله منابع آلوده کننده محیط زیست بشمار می روند. یکی از رنگهای آزو که به طور گسترده ای در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می گیرد، رنگ اسید آبی ۱۱۳ می باشد. روشهای مختلفی مانند روشهای تصفیه بیولوژیکی، جذب سطحی بوسیله کربن فعال و ازناسیون جهت حذف مواد رنگزا از پسابهای صنعتی پیشنهاد شده است. یکی از روشهای موثر در حذف مواد رنگزا از آبهای آلوده اکسایش شیمیایی به روش فنتون ($\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$) می باشد. در این پروژه حذف رنگ اسید آبی ۱۱۳ موجود در آب آلوده با استفاده از فرآیند فنتون مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تاثیر پارامترهای موثر بر فرآیند حذف، نظیر غلظت اولیه رنگ، pH اولیه محلول، غلظت اولیه H_2O_2 و Fe(II) مطالعه گردید و در نهایت شرایط بهینه ($\text{pH} = 3$ ، $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$ و $[\text{Fe(II)}] = 0.2 \text{ mM}$) به منظور رنگزدایی از محلولی با غلظت ۴۰ ppm از رنگ مشخص گردید.

چکیده

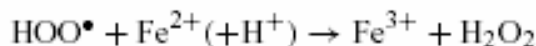
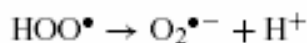
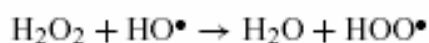
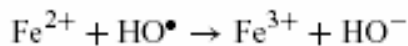
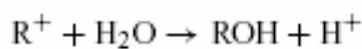
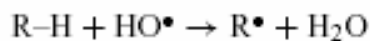
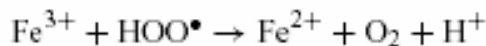
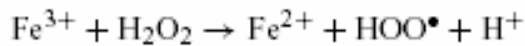
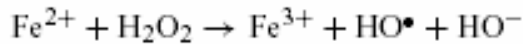
کلمات کلیدی: اکسایش شیمیایی، فرآیند فنتون، رنگهای آزو، اسید آبی ۱۱۳

مقدمه

مواد رنگزا در بسیاری از صنایع همچون کاغذ، پلاستیک، مواد غذایی، مواد آرایشی، نساجی و رنگرزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. با توجه به کاهش منابع آب و بروز مشکلات زیست محیطی در سالهای اخیر صنایع و موسسات، عملیات تصفیه را جزء مهمترین مسائل خود قرار داده اند، بطوری که بتوانند با ایجاد فرآیند مناسب برای تصفیه، کیفیت پساب خروجی را در سطح استاندارد تنظیم نمایند و حتی بخشی از پساب تصفیه شده را دوباره مورد استفاده قرار دهند. صنایع رنگرزی و نساجی از بزرگترین مصرف کنندگان آب به شمار می‌روند، از اینرو مقدار قابل توجهی پساب نیز در مراحل مختلف فرآیند، در این صنایع تولید می‌شود. پساب اغلب واحدهای رنگرزی و نساجی حاوی مقادیر قابل توجهی از مواد آلی و سمی هستند، از جمله این ترکیبات، رنگهای آلی می‌باشند (۱). در صورتیکه پسابهای رنگی بدون تصفیه به محیط زیست تخلیه شوند می‌توانند به طرق مختلف اکوسیستم آبی را بطور نامطلوبی تحت تأثیر قرار دهند. وجود مواد رنگی در آب به علت کاهش نفوذ نور به درون آب، فتوسنتز گیاهان را کاهش می‌دهد و به علت سمی بودن این ترکیبات، باعث مرگ و میر موجودات آبی شده و نهایتاً رودخانه‌ها و جویبارهایی که محل جاری شدن این پسابها در آنها هستند در طولانی مدت به باتلاق تبدیل می‌گردند. بنابراین تصفیه پسابهای رنگی قبل از تخلیه آنها به محیط زیست ضروری است. به منظور حذف این گونه مواد سمی که در برابر تصفیه بیولوژیکی مقاومت می‌کنند، فرآیندهای دیگری غیر از روشهای بیولوژیکی مورد توجه قرار گرفته‌اند. از جمله این روشها می‌توان به فرآیندهای انعقاد - لخته سازی، جذب سطحی، ازوناسیون و انعقاد الکتریکی اشاره کرد (۳ و ۲). با این وجود، این روشهای معمول تصفیه در عمل دارای محدودیتهایی هستند، بعنوان مثال در اغلب روشهای جداسازی، مواد آلاینده فقط از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌شوند. با این حال در این میان اکسایش شیمیایی به روش فنتون به عنوان یک تکنولوژی موثر و کارا در حذف رنگ و سایر آلاینده های آلی از آب کاربرد فراوانی دارد (۴).

روش اکسایش شیمیایی به دلیل سادگی عمل عمومی‌ترین روش شیمیایی حذف رنگ می‌باشد و به مفهوم اکسید کردن رنگ آلی به سایر ترکیبات مانند دی اکسید کربن، آب و دیگر ترکیبات بی ضرر است. این عمل می‌تواند با اکسیدکننده‌های مختلفی مانند معرف فنتون (پراکسید هیدروژن فعال شده با نمکهای آهن (II))، ازون یا کلرین انجام گیرد. کلرین از قدرت اکسیدکنندگی بالایی برخوردار است اما می‌تواند به دلیل تولید محصولات جانبی هالوژنه سمی، مضر باشد. ازون به علت ناپایداریش، یک عامل اکسیدکننده بسیار قوی می‌باشد و پتانسیل اکسیداسیون آن $2/07 \text{ eV}$ است (در مقایسه با کلرین که $1/36 \text{ eV}$ می‌باشد). اگر چه هدف اصلی اکسایش با ازون ضد عفونی آبهای آشامیدنی است ولی می‌تواند برای حذف مواد شیمیایی بسیار سمی مانند دترجنت‌ها، هیدروکربنهای کلرینه شده، فنول‌ها و هیدروکربنهای آروماتیکی و غیره به کار رود (۳ و ۴). در اکثر موارد عامل اکسید کننده، پراکسید هیدروژن می‌باشد که به علت پایداری آن در شکل خالص نیاز به فعال شدن دارد. مواد مختلفی مانند نمکهای آهن (II)، ازون و اشعه UV می‌توانند به این منظور به کار روند. مطالعات اخیر نشان می‌دهد که روش فنتون (پراکسید هیدروژن فعال شده با نمکهای آهن (II)) برای اکسایش پسابهایی که تصفیه بیولوژیکی آنها مشکل است، بسیار مناسب می‌باشد. در این روش در نتیجه

واکنش H_2O_2 با یون‌های فرو و فریک رادیکال‌های فعال هیدروکسیل (OH^\bullet) به صورت زیر تولید می‌شوند (۴):



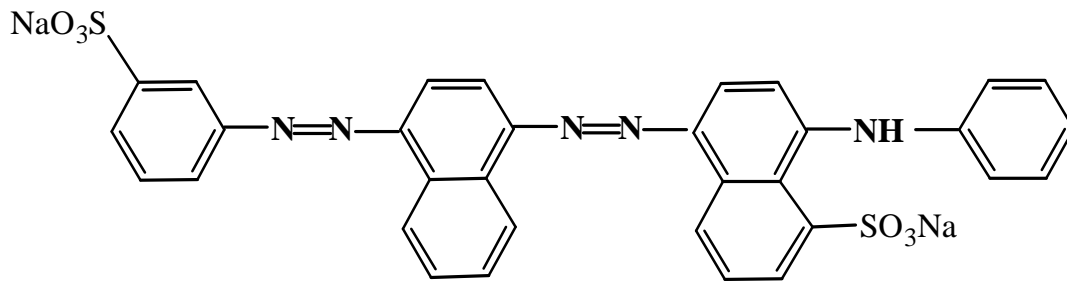
مواد و روشها

رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده قادرند تقریباً تمام ترکیبات آلی را به واسطه پتانسیل اکسیداسیون بالایی که دارند ($E=2.80 \text{ eV}$) تجزیه کنند. در این فرآیند، آلاینده‌های آلی بطور کامل تجزیه می‌شوند و به H_2O ، CO_2 و سایر مواد غیر سمی تبدیل می‌گردند (۳ و ۱).

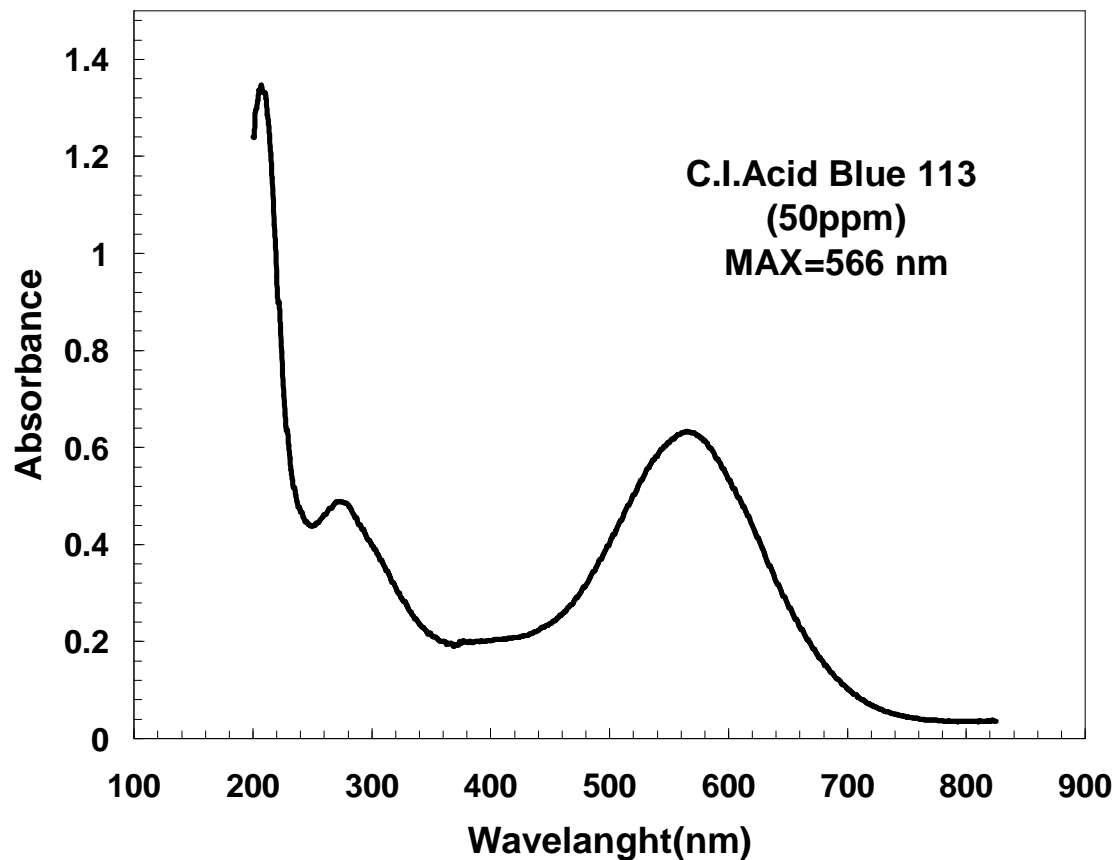
هدف از این کار پژوهشی بررسی کارایی فرآیند فنتون ($Fe(II)/H_2O_2$) در حذف رنگ اسید آبی ۱۱۳ از آبهای آلوده می‌باشد. همچنین پارامترهای مختلف موثر بر فرآیند فوق به منظور معرفی شرایط بهینه، مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

سولفات آهن (II) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) و آب اکسیژنه (۳۰ w/w) از شرکت Fluka، دستگاه اسپکتروفوتومتر WPA مدل S2000، ماده رنگزای اسید آبی ۱۱۳ (از محصولات شرکت الوان ثابت) جزء گروه رنگهای اسیدی و دی آزو محلول در آب می‌باشد که فرمول شیمیایی آن در شکل (۱) نشان داده شده است. این ماده یکی از مهمترین و پرمصرفترین مواد رنگزای اسیدی مورد استفاده در صنایع رنگرزی برای تهیه لیاف آبی رنگ می‌باشد.

به منظور اندازه‌گیری غلظت رنگ اسید آبی ۱۱۳ در این پروژه از مشخصات جذبی آن در ناحیه UV-Vis استفاده شده است. بدین منظور در ابتدا جهت تعیین طول موج ماکزیمم (I_{max})، طیف جذبی محلولی از اسید آبی ۱۱۳ به غلظت تقریبی ۵۰ میلی گرم در لیتر در محدوده ۸۵۰-۲۰۰ نانومتر به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر رسم شد. به طوریکه در شکل (۲) نیز مشاهده می‌شود، طیف محلولی از اسید آبی ۱۱۳ در ناحیه مرئی پیک جذبی قوی در طول موج ۵۶۶ نانومتر نشان می‌دهد.



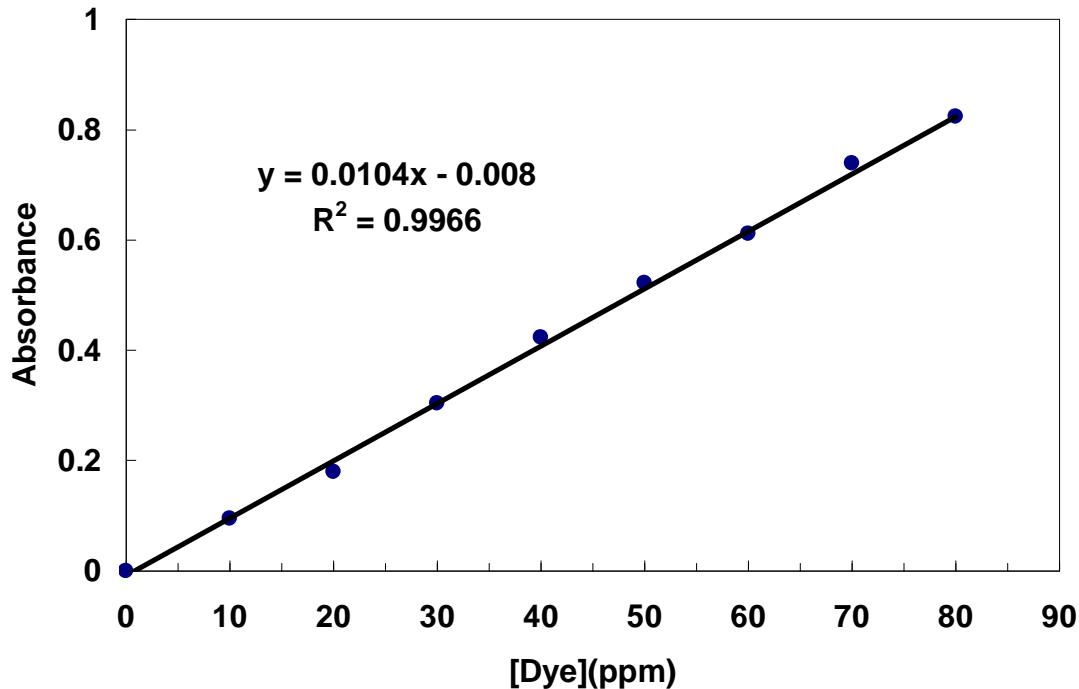
شکل ۱- ساختمان اسید آبی ۱۱۳



شکل ۲- طیف جذبی محلولی از اسید آبی ۱۱۳ به غلظت تقریبی ۵۰ میلی گرم در لیتر در محدوده ۸۵۰-۲۰۰ nm

پس از تعیین طول موج ماکزیمم ($I_{max} = 566\text{nm}$)، محلولهایی با غلظتهای متفاوت از اسید آبی ۱۱۳ تهیه گردید و جذب آنها در طول موج ۵۶۶nm اندازه گیری شد و منحنی کالیبراسیون رسم گردید (شکل ۳). در این پروژه غلظت رنگ اسید آبی ۱۱۳ در مراحل مختلف به وسیله این نمودار بدست آمده و میزان حذف رنگ ($R(\%)$) با استفاده از معادله (۱) محاسبه گردیده است. که در آن C_0 غلظت اولیه رنگ و C غلظت رنگ در هر لحظه می باشد.

$$R(\%) = \left[\frac{C_0 - C}{C_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

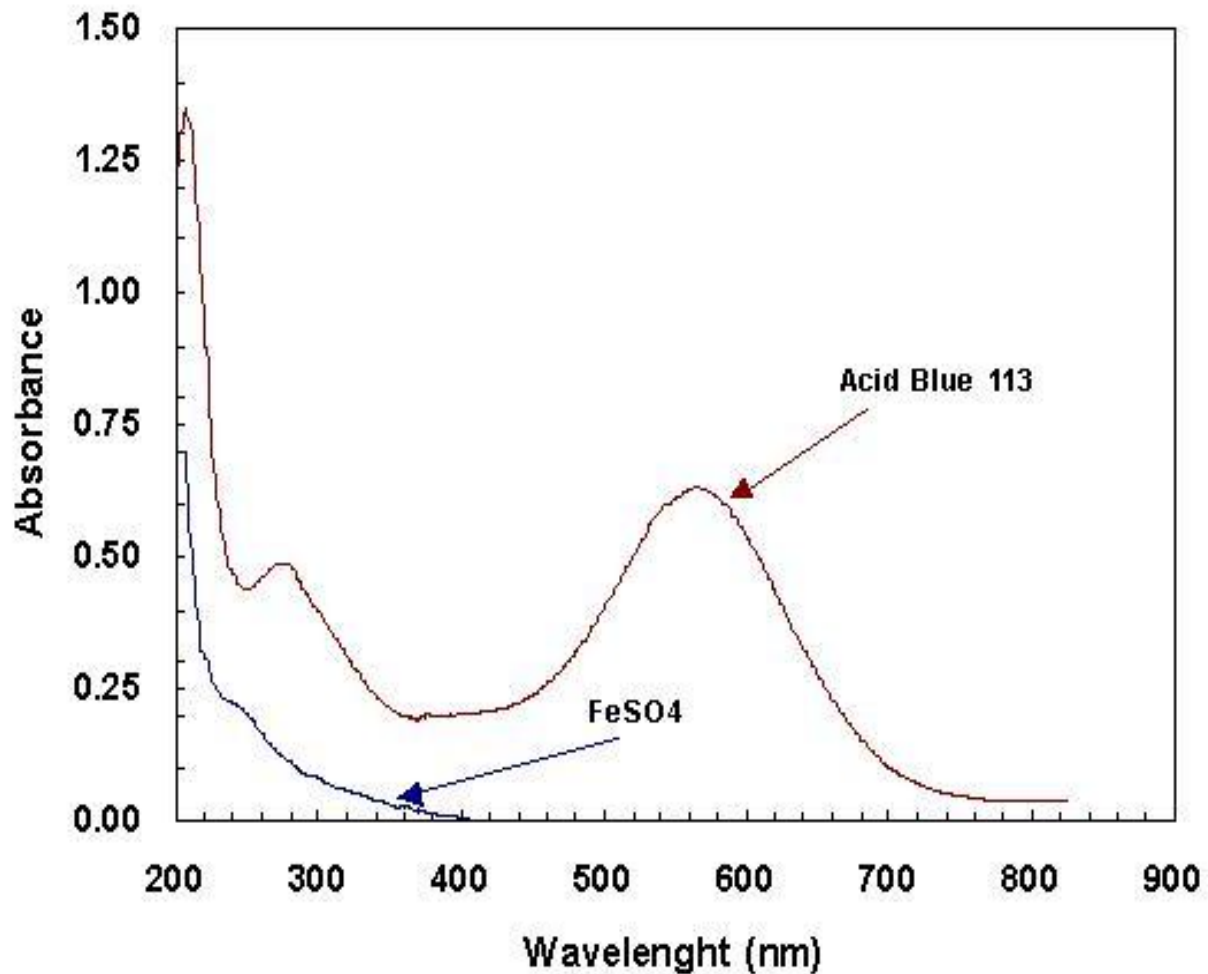


شکل ۳- نمودار کالیبراسیون برای اندازه‌گیری غلظت رنگ اسید آبی ۱۱۳ در نمونه‌های مجهول
($I_{\max} = 566\text{nm}$)

نتایج و بحث نتایج

۱- اندازه‌گیری رنگ اسید آبی ۱۱۳ در حضور سولفات آهن (II)

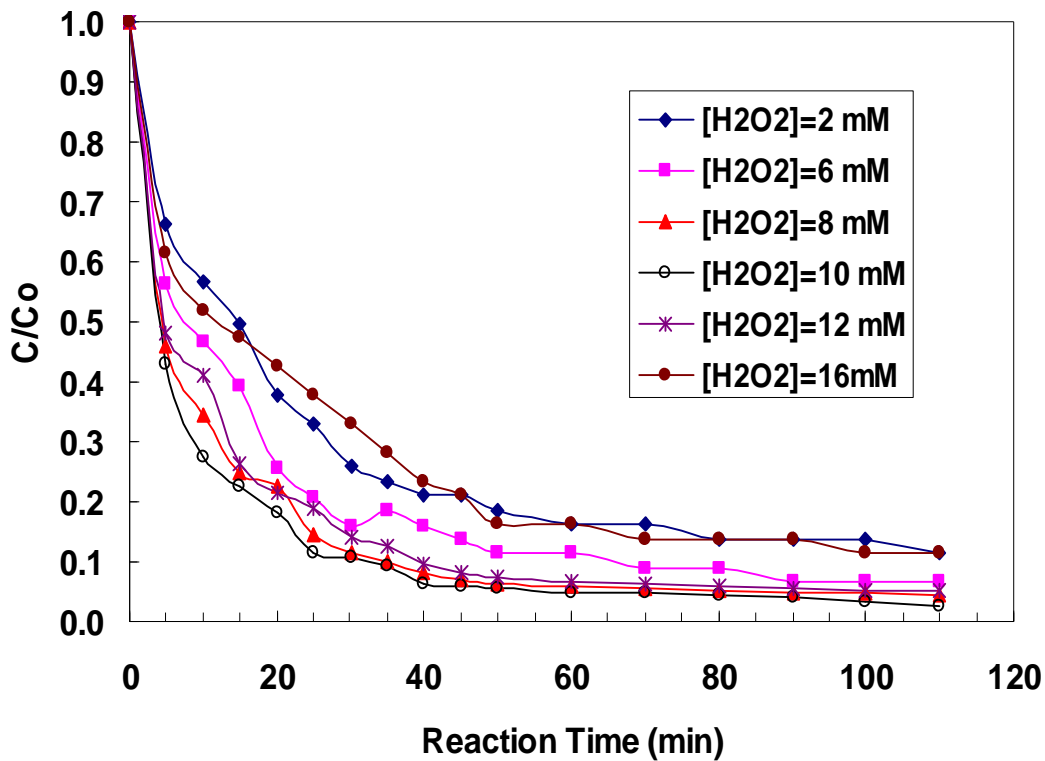
فرآیند حذف رنگ اسید آبی ۱۱۳ از آب با استفاده از معرف فنتون، در حضور مقادیر مشخصی از آهن (II) که به محلول حاوی رنگ افزوده می‌گردد، انجام می‌گیرد. به منظور تعیین میزان حذف رنگ، اندازه‌گیری غلظت رنگ در مراحل مختلف فرآیند الزامی است. بدین منظور در این کار پژوهشی طیف رنگ اسید آبی ۱۱۳ در محلول حاوی سولفات آهن (II) در ناحیه UV-Vis در محدوده ۲۰۰-۸۵۰ نانومتر بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتر رسم گردید (شکل ۴). بطوریکه در این شکل مشاهده می‌شود، محلول سولفات آهن (II) در طول موج ۵۶۶ نانومتر جذبی نشان نمی‌دهد. با توجه به نتایج این بررسی مشخص می‌شود که امکان اندازه‌گیری رنگ اسید آبی ۱۱۳ در حضور سولفات آهن (II) امکان‌پذیر است.



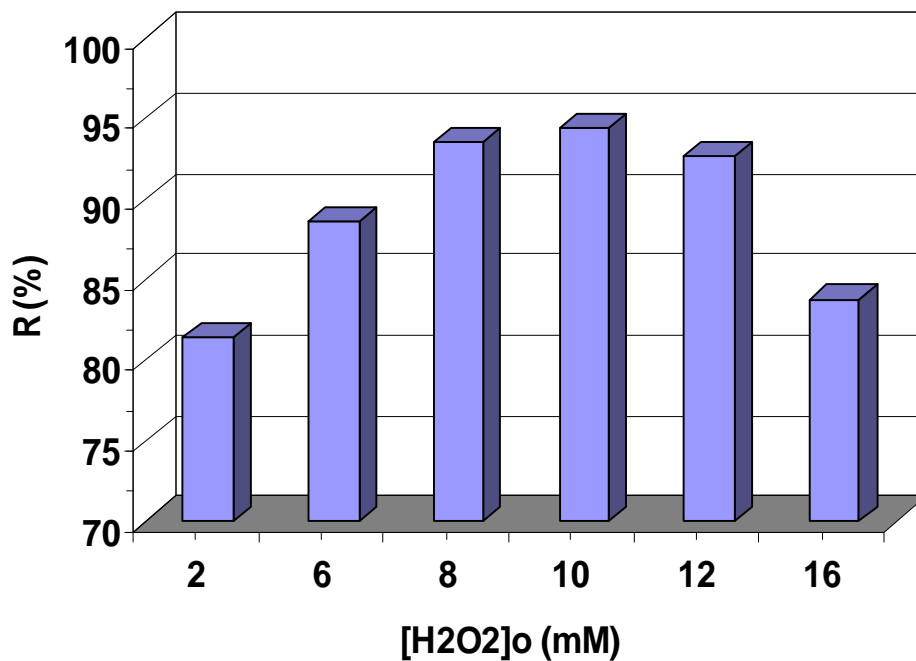
شکل ۴- طیف جذبی محلولی از اسید آبی ۱۱۳ به غلظت تقریبی ۵۰ میلی گرم در لیتر و سولفات آهن (II) به غلظت ۲ میلی مول در لیتر در محدوده ۲۰۰-۸۵۰nm

۲- بررسی اثر غلظت‌های مختلف H_2O_2 در تجزیه رنگ

با توجه به شکل (۵) ملاحظه می‌شود که با افزایش مقدار H_2O_2 میزان حذف رنگ افزایش می‌یابد. بطوریکه در عرض ۵۰ دقیقه در حضور ۱۰ mmol/l از H_2O_2 ۹۵٪ از رنگ حذف می‌شود. این افزایش تجزیه رنگ در واقع به علت افزایش شدید رادیکال‌های هیدروکسیل در اثر افزایش غلظت H_2O_2 می‌باشد، ولی افزایش غلظت H_2O_2 بیش از ۱۰ mmol/l تأثیر چندانی در کسر تبدیل رنگ اسید آبی ۱۱۳ ندارد که علت آن به ترکیب مجدد رادیکال‌های هیدروکسیل مربوط می‌شود (۵و۴). شکل (۶) نیز میزان درصد تبدیل رنگ اسید آبی ۱۱۳ را در مدت ۵۰ دقیقه از واکنش در محلول‌هایی حاوی مقادیر مختلف از H_2O_2 نشان می‌دهد.



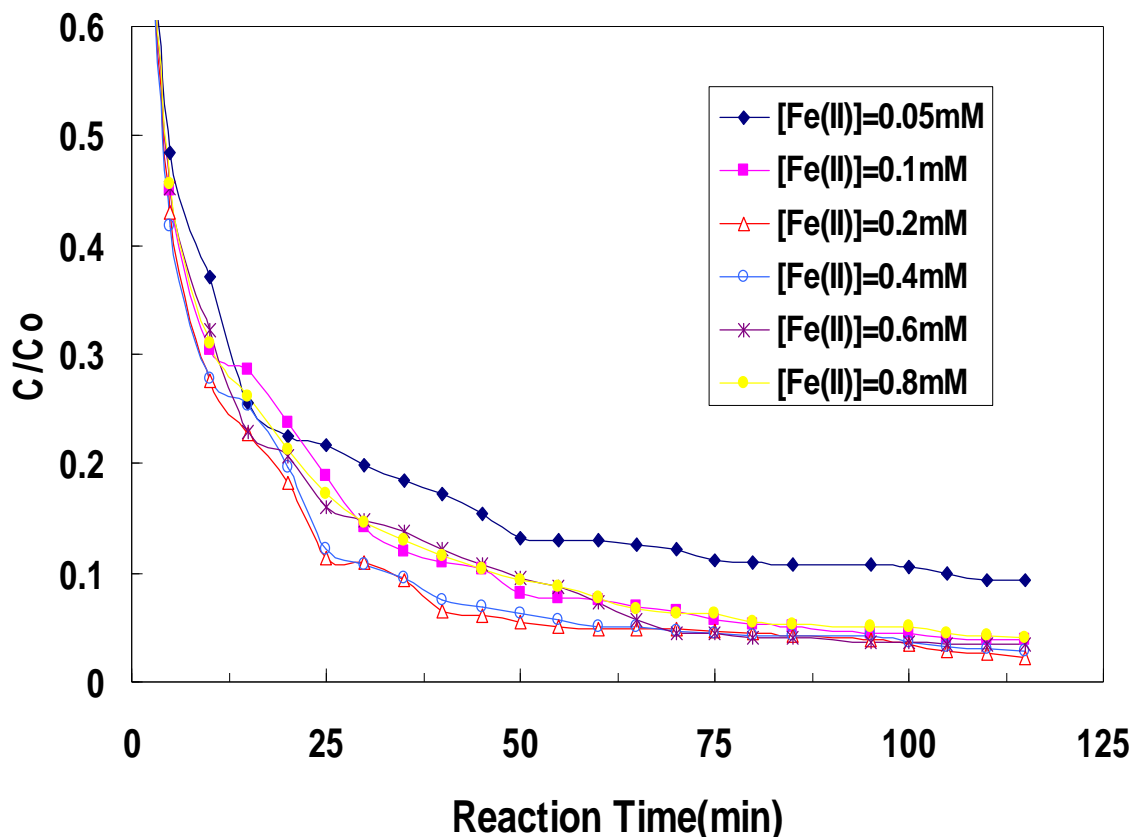
شکل ۵- اثر مقادیر مختلف H₂O₂ در میزان تجزیه رنگ اسید آبی ۱۱۳ در فرآیند فنتون شرایط عمل: [اسید آبی ۱۱۳] = ۴۰ ppm، pH = ۳، [Fe(II)] = ۰/۲ mM و تحت همزدن مناسب



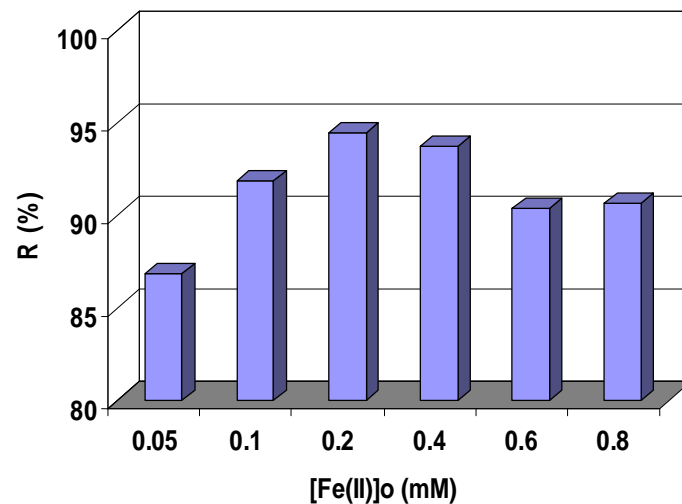
شکل ۶- اثر مقادیر مختلف H₂O₂ در میزان تجزیه رنگ اسید آبی ۱۱۳ در فرآیند فنتون بعد از ۵۰ دقیقه از واکنش، شرایط عمل: [اسید آبی ۱۱۳] = ۴۰ ppm، pH = ۳، [Fe(II)] = ۰/۲ mM و تحت همزدن مناسب

۳- بررسی اثر غلظت‌های اولیه مختلف Fe(II) در تجزیه رنگ

شکل‌های (۷) و (۸) تاثیر غلظت اولیه Fe(II) را در تجزیه اسید آبی ۱۱۳ نشان می‌دهند، بطوریکه مشاهده می‌شود با افزایش مقدار Fe(II)، میزان حذف رنگ افزایش می‌یابد، اما با افزایش یونهای Fe(II) از یک حد معین میزان حذف رنگ افزایش نیافته و ثابت می‌ماند. این مساله بدین شکل قابل توجیه می‌باشد که با افزایش مقدار Fe(II) مطابق واکنش (۱) مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد، در نتیجه میزان حذف رنگ نیز افزایش پیدا می‌کند. ولی با افزایش یونهای Fe(II) از یک حد معین، مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده نیز بسیار افزایش می‌یابد. واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده با H_2O_2 موجود در محلول باعث ثابت ماندن و حتی کاهش میزان حذف می‌گردد (۴). بطوریکه در شکل (۸) مشاهده می‌شود مقدار بهینه Fe(II)، ۰/۲ mM می‌باشد.



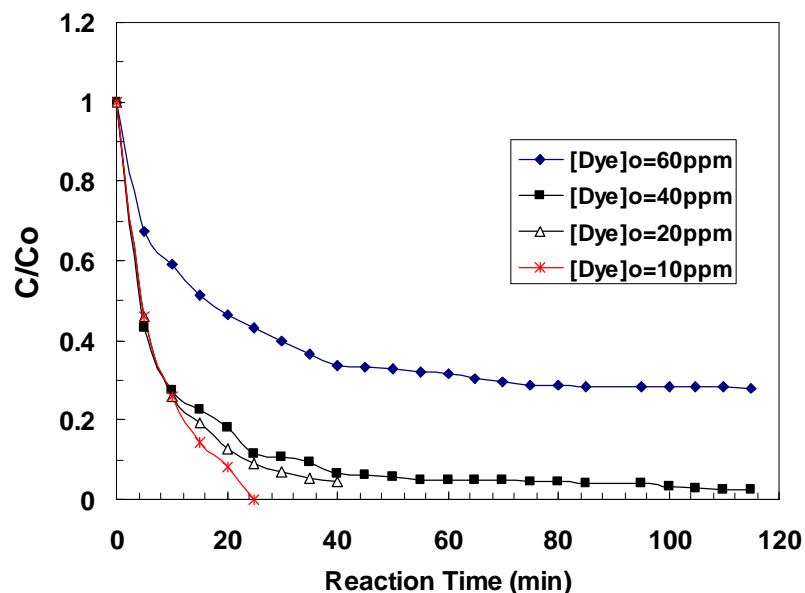
شکل ۷- اثر غلظت‌های اولیه مختلف از Fe(II) در میزان تجزیه رنگ اسید آبی ۱۱۳ در فرآیند فنتون، شرایط عمل: pH=۳، $[H_2O_2]=10\text{ mM}$ ، $[O_3]_0 \cong 40\text{ ppm}$ و تحت همزدن مناسب



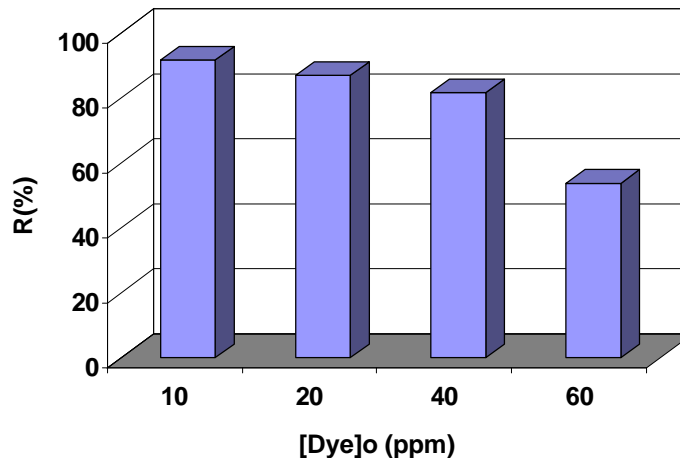
شکل ۸- اثر غلظت‌های اولیه مختلف از Fe(II) در میزان تجزیه رنگ اسید آبی ۱۱۳ در فرآیند فنتون بعد از ۲۰ دقیقه از واکنش، شرایط عمل: pH=۳, [H₂O₂]=۱۰mM, [Fe(II)]₀ ≅ ۴۰ ppm و تحت همزدن مناسب

۴- بررسی اثر غلظت‌های اولیه مختلف از رنگ در تجزیه رنگ

با توجه به شکل‌های (۹) و (۱۰) مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت رنگ میزان حذف رنگ با ثابت ماندن مقدار Fe(II) و سایر شرایط بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. علت این امر بدین ترتیب توجیه می‌شود که چون در تمامی محلولها مقدار H₂O₂, Fe(II) و pH یکسان است، در نتیجه تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده نیز در تمام نمونه‌ها یکسان خواهد بود. بنابراین سرعت تجزیه در نمونه‌ای با غلظت کم از آلاینده، بیشتر خواهد بود (۷۶).



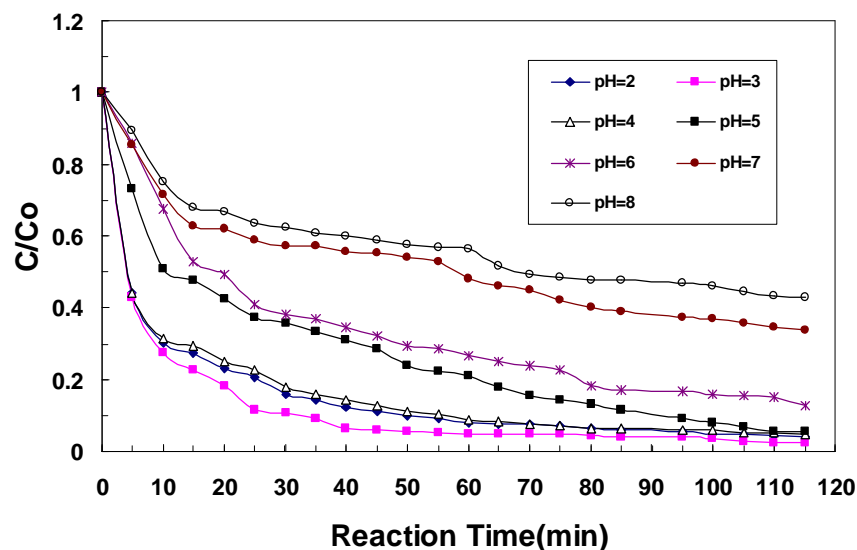
شکل ۹- اثر غلظت‌های اولیه مختلف از رنگ در میزان تجزیه رنگ اسید آبی ۱۱۳ در فرآیند فنتون، شرایط عمل: pH=۳, [H₂O₂]=۱۰mM, [Fe(II)]=۰/۲mM و تحت همزدن مناسب



شکل ۱۰- اثر غلظتهای اولیه مختلف از رنگ در میزان تجزیه رنگ اسید آبی ۱۱۳ در فرآیند فنتون بعد از ۲۰ دقیقه از واکنش، شرایط عمل: $\text{pH}=3$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=10\text{mM}$, $[\text{Fe(II)}]=0.2\text{mM}$ و تحت همزدن مناسب

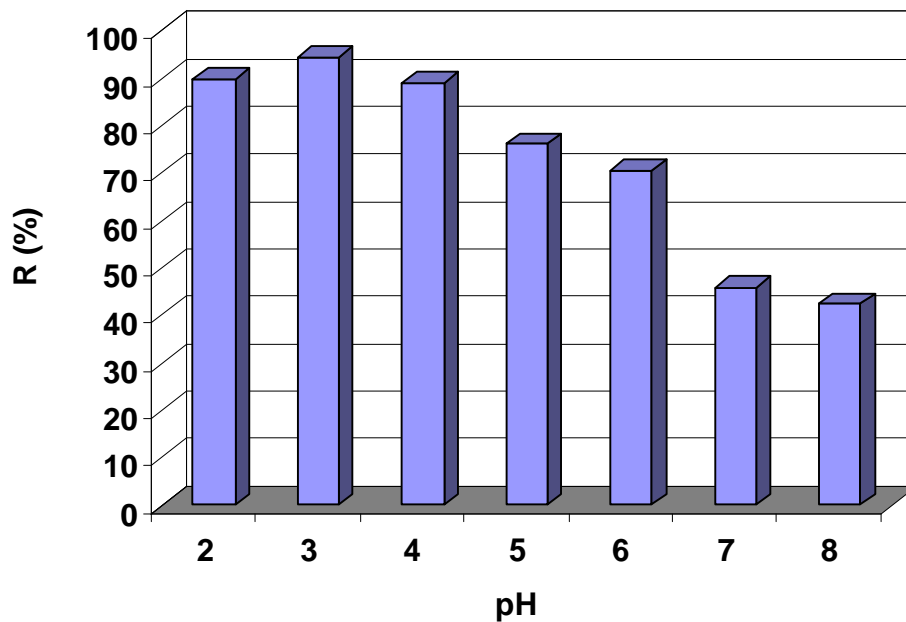
۴- بررسی اثر pH در تجزیه رنگ

شکل‌های (۱۱) و (۱۲) تاثیر pH محلول در تجزیه رنگ اسید آبی ۱۱۳ را نشان می‌دهند. بطوریکه مشاهده می‌شود با کاهش pH محلول تا $\text{pH}=3$ میزان حذف رنگ افزایش می‌یابد و همانطوری که در شکل ۱۲ دیده می‌شود pH بهینه برای فرآیند حذف رنگ اسید آبی ۱۱۳، $\text{pH}=3$ می‌باشد. نتایج گزارش شده در این بخش با نتایج گزارش شده در مقالات مطابقت دارد (۴). پایین بودن میزان حذف رنگ در pH های بالاتر از ۳ بدلیل ته نشین شدن Fe(OH)_3 است. هم چنین در $\text{pH}=3$ یونهای آهن (II) به صورت Fe(OH)^+ در می‌آیند که محلول بوده و فعالیت بیشتری در فرآیند فنتون از خود نشان می‌دهد (۴ و ۷).



شکل ۱۱- اثر pH محلول در میزان تجزیه رنگ اسید آبی ۱۱۳ در فرآیند فنتون،

شرایط عمل: $[\text{Fe(II)}]=0.2\text{mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=10\text{mM}$, $[\text{اسید آبی } 113]_0 \cong 40\text{ ppm}$ و تحت همزدن مناسب



شکل ۱۲- اثر pH محلول در میزان تجزیه رنگ اسید آبی ۱۱۳ در فرآیند فنتون بعد از ۵۰ دقیقه از واکنش، شرایط عمل: $40 \text{ ppm} \cong [\text{اسید آبی } 113]$ ، $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$ ، $[\text{Fe(II)}] = 0.2 \text{ mM}$ و تحت همزدن مناسب

نتیجه گیری

نتایج آزمایشها نشان می دهد که رنگ اسید آبی ۱۱۳ که یکی از رنگهای مورد استفاده در صنایع رنگرزی است، در یک محلول حاوی H_2O_2 و Fe(II) قابل تجزیه می باشد. میزان تجزیه رنگ تحت تأثیر مقدار H_2O_2 ، مقدار Fe(II) ، غلظت اولیه رنگ، و مدت زمان واکنش می باشد. مقدار بهینه H_2O_2 و Fe(II) در فرآیند فنتون به دو عامل مخالف یعنی تولید رادیکالهای هیدروکسیل و واکنش رادیکالهای هیدروکسیل تولید شده با H_2O_2 بستگی دارد، بطوریکه برای 40 ppm از رنگ، مقدار بهینه H_2O_2 و Fe(II) به ترتیب برابر با 10 mM و 0.2 mM می باشد. همچنین نتایج آزمایشات نشان داد که با افزایش غلظت رنگ میزان حذف رنگ با ثابت ماندن سایر شرایط بطور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد.

منابع و مراجع

1. Daneshvar, N.; Salari, D.; Khataee, A.R., Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: Investigation of the effect of operational parameteres, J. Photochem. Photobiol., Vol 157, P111-116, 2003.
2. Daneshvar, N.; Salari, D.; Khataee, A.R., The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 by UV/ZnO Process, J. Photochem. Photobiol., Vol 157, P111-116, 2003.
3. Daneshvar, N.; Hejazi, M.J.; Khataee, A.R., Rangarany, B., Photocatalytic Degradation of an Organophosphorus Pesticide Phosalone in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide, Journal of Environmental Science and Health, Part B Vol 39, P285-295, 2004.
۴. نظام الدین دانشور، علیرضا ختائی، محمد حسین رسولی فرد، سارا فرجی، کاربرد فرآیندهای $UV/H_2O_2/Fe(III)$ و $UV/H_2O_2/Fe(II)$ در رنگبری ماده رنگزای ردآمین B از آبهای آلوده، اولین سمینار تخصصی محیط زیست و رنگ، بهمن ۱۳۸۲.
۵. نظام الدین دانشور، مریم عیدی، علیرضا ختائی، اکسایش فتوکاتالیزی فنل موجود در آبهای آلوده طی فرآیندهای UV/TiO_2 و UV/H_2O_2 توسط لامپ جیوه فرابنفش (UV-C) و مقایسه سرعت تجزیه آنها، هفتمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، صفحه ۴۳۰-۴۲۶، آبان ۱۳۸۱.
۶. نظام الدین دانشور، علیرضا ختائی، محمد حسین رسولی فرد، سحر جمشیدی، پروانه انصاری، اکسایش فتوکاتالیزی ماده رنگزای ردآمین B (Rhodamine B) موجود در آبهای آلوده طی فرآیندهای UV/TiO_2 و UV/ZnO و مقایسه سرعتهای تجزیه آنها، هشتمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، صفحه ۸۶، آبان ۱۳۸۲.
۷. نظام الدین دانشور، علیرضا ختائی، Removal of the Textile Dye Acid Red 14 in Contaminated Water by UV/H_2O_2 Process، دومین سمینار ملی شیمی و محیط زیست، بهمن ۱۳۸۲.