بررسی عملکرد ازن زنی کاتالیستی با استفاده از زئولیت اصلاح شده با مس در حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۸ از محلول های آبی

علی رضا رحمانی[۱]، قربان عسگری[۲]، فاطمه برجسته عسکری[۳*]، محمدتقی صمدی[۲]، کاظم گودینی[۳]

۱) مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

۲) گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

۳) گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایلام

تاریخ دریافت: ۹۰/۱۲/۲۲ تاریخ پذیرش: ۹۱/۶/۱۵

چکیده

مقدمه: حذف رنگ ها از پساب صنایع یکی از مسائل اساسی زیست محیطی می باشد. اخیراً، از روش های جدیدی مانند ازن زنی کاتالیستی به منظور افزایش راندمان حذف رنگ استفاده می شود. این مطالعه با هدف بررسی عملکرد ازن زنی کاتالیستی با استفاده از زئولیت کلینوپتیلولایت اصلاح شده با مس در حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۸ از محلول های آبی انجام شده است.

مواد و روش ها: ابتدا زئولیت با سولفات مس اصلاح گردید. سپس پارامترهای pH، غلظت اولیه رنگ، دوز کاتالیزور، زمان تماس و دوز رباینده رادیکال در فرایند ازن زنی کاتالیزوری حذف رنگ مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات ازن زنی کاتالیزوری در راکتور نیمه منقطع انجام گرفت. مشخصات ساختاری، ترکیب شیمیایی، سطح ویژه زئولیت و هم چنین خصوصیات ظاهری زئولیت با استفاده از تکنیک های XRF، BET، XRD تعیین شد. از آنالیز COD برای بررسی میزان تجزیه پذیری رنگ استفاده شد.

یافته های پژوهش: نتایج حاصل از بررسی pH، دوز کاتالیزور، زمان تماس نشان داد کارایی حذف رنگ افزایش می یابد و با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۱۰۰ به ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر کارایی حذف از ۹۲ درصد به ۶۸ درصد کاهش می یابد. تجزیه پذیری رنگ در فرایند ازن زنی ساده ۲۰ درصد و ازن زنی کاتالیزوری ۴۵ درصد افزایش یافته است.

بحث و نتیجه گیری: با توجه به هزینه کم، تهیه آسان و در دسترس بودن زئولیت و از طرفی با توجه به عملکرد زئولیت اصلاح شده به عنوان کاتالیزور، استفاده از آن برای حذف آلاینده های مختلف از محیط توصیه می شود.

واژه های کلیدی: ازن زنی کاتالیزوری، زئولیت، رباینده رادیکال، مس

***نویسنده مسئول:** گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایلام

Email: Fatemeh.barjasteh@gmail.com

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-07-09]

مقدمه

گسترش رو به رشد صنایع و افزایش تولید فاضلاب و در نتیجه خطر آلودگی منابع آبی سبب شده تا بیش از پیش به تصفیه فاضلاب ها توجه شـود. رنگ ها ترکیبات آلی سنتتیکی هستند که برای رنگ آمیزی ترکیبات مختلف در صنایعی مانند صنایع نساجی، داروسازی، تهیه کاغذ، صنایع غذایی، صنعت چرم سازی و تحقیقات کشاورزی، مورد استفاده قرار می گیرند،(۱). به طور کلی، حجم بالایی از رنگ های مصرفی به پساب این صنایع راه می یابند.

بیشتر مولکول های رنگ، سمی و دارای ساختار پیچیده حلقوی بوده و از نظر شیمیایی و فوتو شیمیایی نیز پایدار می باشد. روش های فیزیکی-شیمیایی متداول نظیر تصفیه الکتروشیمیایی، انعقاد و لخته سازی، رسوب دهی شیمیایی، جذب سطحی جهت حذف رنگ از فاضلاب نساجی استفاده شده اند که با توجه به نوسانات کیفی زیاد در فاضلاب این صنایع، اغلب روش های متداول فاقد عملکرد مطلوب می باشند،(۴-۲). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته(ازن، ازن/پراکسید هیدروژن، ازن/اشعه ماوراء بنفش، پراکسید هیدروژن/اشعه ماوراء بنفش) برای تجزیه آلاینده های آلی غیر قابل تجزیه بیولوژیک از پساب های صنعتی گزینه ای مناسب در مقایسه با روش های متداول تصفیه می باشند،(۵،۶). فرایند اکسیداسیون پیشرفته دارای مزایای قابل توجهی(نظیر عدم تولید مقادیر زیاد لجن) در مقایسه با روش های تصفیه متداول است. در این روش معمولاً در دمای محیط رادیکال های هیدروکسیل تولید شده که به طور غیر انتخابی کلیه آلاینده های آلی و معدنی فاضلاب را مورد حمله قرار می دهد.

از آن جایی که فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته گران قیمت بوده و دارای هزینه بهره برداری بالایی است، در طی سال های اخیر، رویکرد جدیدی از این فرایندها تحت عنوان فرایند ازن زنی کاتالیزور(COP) مورد توجه قرار گرفته است.(۷)

امروزه ازن زنی کاتالیستی به دلیل توانایی اکسیداسیون و کارایی بالاتر در تجزیه آلاینده های آلی به طور وسیعی مورد توجه قرار گرفته است. اخیراً، از فلزات مختلفی مانند آهن، آلومینیوم، روی، کروم و مس به عنوان کاتالیست به منظور افزایش کارایی فرایند ازن زنی متداول(SOP) بهره گرفته شده است،(۸). ولی از آن جا که استفاده از این عناصر و ترکیبات به صورت همگن مستلزم به کارگیری راهکارهای جداسازی بوده و بعضی از این عناصر مشکلات زیست محیطی مختلفی را باعث می شوند، استفاده از پایه برای برای تثبیت کاتالیست ها نقش مهمی را در کارایی آن ها ایفا می کند. تحقیقات نشان داده است که مواد پایه ای باعث افزایش پایداری شیمیایی و هیدرولیتیکی و حرارتی کاتالیست ها می گردند و از این طریق عمر مفید کاتالیست ها را افزایش می دهند.(۸)

کلینوپتی لولایت یک زئولیت طبیعی با فرمول شیمیایی $(Na, K)_6Si_{30}Al_6O_{72}nH_2O$ می باشد که از نقطه نظر ساختمانی و توپولوژیکی در زیر مجموعه گروه هیولاندیت قرار دارد. به دلیل دسترسی آسان به ذخایر قابل توجه این نوع زئولیت که با قیمت ارزان قابل استحصال است کاربردهای زیاد و متعددی تاکنون گزارش شده است. هم چنین به دلیل سطح بسیار متخلخل و حجم روزنه ای بالای ذرات زئولیت، توانایی تثبیت کاتالیست های مختلف روی سطح افزایش یافته و از این طریق می توان نقاط واکنش بیشتری را بر روی ذرات زئولیت ایجاد کرد و در نتیجه باعث افزایش سرعت واکنش و کاهش زمان مورد نیاز برای انجام واکنش گردید،(۹). کیتیس و همکاران(۲۰۰۵)، تاثیر پراکسید هیدروژن را در حضور پامیس باردار شده با مس در حذف سیانید مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق سنگ معدنی پامیس به عنوان یک پایه سبک، ارزان، طبیعی و در عین حال کارا در فرایندهای کاتالیستی ناهمگن معرفی گردید،(۱۰). هی و همکاران (۲۰۰۸)، اثر ازن زنی کاتالیستی با سنگ های معدنی بروسیت و مگنزیا در حذف فنل را مورد بررسی قرار دادند که نتایج نشان دهنده افزایش قابل ملاحظه تجزیه فنل و حذف COD در حضور این دو سنگ معدنی بوده است.(۱۱)

لذا از آن جائی که در کشور ایران معادن زئولیت کلینوپتی لولایت به وفور وجود دارد و از طرفی امکان تهیه آن آسان و ارزان می باشد، در این تحقیق سنگ

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-07-09]

زئولیت به عنوان پایه تثبیت استفاده شده است و در ادامه قابلیت کاتالیزوری زئولیت اصلاح شده با مس به منظور تصفیه فاضلاب های صنایع نساجی در حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۸ مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش ها

در این تحقیق کارایی ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از زئولیت اصلاح شده با مس در حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۸ از محلول های آبی مورد بررسی قرار گرفته و تاثیر پارامترهای مختلفی از جمله غلظت اولیه رنگ(mg/L ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰)، زمان تماس(۲/۵، ۵، ۷/۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ دقیقه)، pH (۲،۸،۱۰)، دوز زئولیت اصلاح شده(۲،۵، ۱۰ و ۱۵ گرم) و تاثیر اسید استیک به عنوان رباینده رادیکال مورد مطالعه قرار گرفت. رنگ مورد استفاده(درجه خلوص ۹۷ درصد) در این آزمایش از شرکت الوان ثابت واقع در شهر همدان تهیه گردید. ساختار مولکولی و مشخصات رنگ مورد استفاده در شکل شماره ۱ آورده شده است. در این آزمایش از ژنراتور ازن(ARDA مدل COG-1A) با ظرفیت ۵ گرم بر ساعت ازن استفاده گردید. هم چنین آزمایشات در یک راکتور ازن زنی به حجم ۵۰۰ میلی لیتر(DURAN) صورت گرفت. دوز ازن در کلیه آزمایشات به طور ثابت ۰/۵۴ میلی گرم بر دقیقه بود. کلیه روش های آزمایش به کار رفته در این مطالعه بر پایه روش های موجود در کتاب روش های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب صورت گرفته است،(۱۲). جهت انجام آزمایشات، ابتدا محلول استوک با غلظت mg/L ۱۰۰۰ از رنگ تهیه گردید و سپس محلول های کاربردی با غلظت های ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر به صورت روزانه از محلول استوک تهیه شد. هم چنین به منظور تعیین حداکثر طول موج جذب، ابتدا محلول رنگ با غلظت mg/L ۲ از رنگ ساخته شد و سپس نمونه ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV/VIS(مدل Hatch-DR 5000) در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر اسکن گردید و به این ترتیب حداکثر طول موج جذب تعیین شد. با این روش حداکثر طول موج جذب برابر با ۵۱۸ نانومتر به دست آمد. سنجش غلظت رنگ در نمونه های استاندارد و مجهول با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر و رسم منحنی کالیبراسیون در طول موج nm ۵۱۸ انجام شد.(جدول شماره ۱)

تهیه، آماده سازی و تعیین مشخصات ساختاری زئولیت:

نمونه زئولیت مورد استفاده در این تحقیق توسط شرکت افرند توسکا و از معادن زئولیت شهرستان سمنان تهیه گردید. این نمونه ها ابتدا خرد شده و با استفاده از الک های استاندارد ASTM با اندازه ی مش ۲۰-۴۰ (۰/۴ تا ۰/۸ میلی متر) دانه بندی گردید. نمونه های حاصل با آب مقطر چندین بار به خوبی شسته شدند و پس از خشک شدن در اسید هیدروکلریدریک غلیظ به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. در مرحله بعدی، نمونه ها چندین بار با آب مقطر شستشو داده شدند و در آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت خیسانده شدند. سپس با استون شسته شده و به مدت ۱۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه خشک گردیدند. پس از انجام این مراحل، محلول ۱ نرمال سولفات مس تهیه شد و توسط هیدروکسید سدیم ۳ نرمال، pH محلول در محدوده ی ۹/۵ تنظیم گردید. سپس نمونه ها اضافه شده و مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه جوشانده شد. در مرحله بعدی مخلوط را به مدت ۷۲ ساعت ساکن گذاشته و پس از آن در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۱۴ ساعت خشک گردید. در مرحله آخر، مخلوط حاصل با آب مقطر چندین بار شسته و پس از خشک کردن در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۴ ساعت، جهت استفاده های بعدی در ظرف در بسته نگهداری شد،(۱۰). هم چنین pHZPC به عنوان یکی از مهم ترین خصوصیات کاتالیزور تعیین شد،(۱۳). مقدار ۳۰ میلی لیتر از محلول نمک طعام ۰/۰۱ مولار را در ۶ عدد ارلن ۵۰ میلی لیتری ریخته و pH محلول ها در محدوده ۲ تا ۱۲ با استفاده از اسید و سود ۰/۱ مولار تنظیم گردید. میزان جرمی ۰/۵ گرم از زئولیت خام و اصلاح شده در مراحل جداگانه آماده شده و به هر کدام از ارلن ها اضافه گردید. ارلن ها را به مدت ۴۸ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار داده و بعد از سپری شدن زمان فوق pH نهایی محتویات ارلن ها پس از صاف سازی با استفاده دستگاه pH متر قرائت گردید. نقطه pHZPC زئولیت از رسم نمودار مقادیر اولیه pH در برابر pH نهایی

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-07-09]

تعیین شد. جهت تعیین خصوصیات ساختاری، ظاهری و هم چنین ترکیب شیمیایی زئولیت اولیه و اصلاح شده، از تکنیک های پراکنش پرتو ایکس(XRF) و(XRD)، SEM مجهز به سیستم آنالیز EDS و BET استفاده شد.

یافته های پژوهش

مشخصات ساختاری زئولیت:

نتایج حاصل از XRD نشان می دهد که قسمت عمده ساختار زئولیت از کوارتز با فرمول شیمیایی SiO2 تشکیل شده است که این ساختار بر مبنای آزمایش و مقایسه پیک موجود در منحنی با استفاده از کارت های استاندارد تعین گردیده است. هم چنین نتایج حاصل از XRF نمونه نیز ترکیب شیمیایی زئولیت را سیلیکا(۶۶/۵ درصد)، آلومینا(۱۱/۸۱ درصد)، اکسیدهای پتاسیم، سدیم، آهن و غیره نشان می دهد. هم چنین در این مطالعه pHZPC زئولیت اصلاح شده برابر با ۷/۵ محاسبه گردید. میزان سطح قابل دسترس و حجم کل روزنه ای بر اساس محاسبات انجام شده با استفاده از آنالیز BET، در مورد زئولیت خام به ترتیب برابر با ۱۳/۷ متر مربع بر گرم و ۰/۰۳ سانتی متر مربع بر گرم و در مورد زئولیت اصلاح شده به ترتیب برابر با ۲۱ متر مربع بر گرم و ۰/۰۶ سانتی متر مربع بر گرم تعیین شد.(شکل شماره ۱ و ۲)

تعیین تاثیر pH و زمان تماس بر کارایی حذف رنگ:

نتایج حاصل از تاثیر pH ،(۲،۸،۱۰)، در فرایند ازن زنی به تنهایی و ازنی کاتالیزوری در نمودار شماره ۱ نشان داد شده است. همان طور که مشاهده می شود پس از ۳۰ دقیقه، در فرایند ازن زنی متداول، با افزایش pH راندمان حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۸ از ۳۰ درصد به ۵۲/۶ درصد و در ازن زنی کاتالیستی بعد از ۳۰ دقیقه ازن زنی، راندمان حذف رنگ از ۶۰ درصد تا ۹۲ درصد افزایش یافته است. با توجه به نتایج، فرایند ازن زنی کاتالیستی در مقایسه با ازن زنی ساده، در زمان تماس ۱۵ دقیقه عملکرد بهتری داشته است. هم چنین نتایج نشان می دهد که در کلیه pH ها فرایند ازن زنی کاتالیزوری عملکرد بهتری در مقایسه با فرایند ازن زنی تنها دارد.(نمودار شماره ۱)

تعیین تاثیر دوز کاتالیست بر کارایی حذف رنگ:

نتایج تعیین تاثیر دوز کاتالیست در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است، همان طورکه نتایج نشان می دهد در زمان تماس ۱۵ دقیقه، با افزایش دوز کاتالیست از ۲ گرم به ۱۵ گرم کارایی حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۸ از ۵۰ درصد به ۸۱ درصد افزایش می یابد. هم چنین دوز بهینه کاتالیست برابر با ۱۰ گرم تعیین شد.(نمودار شماره ۲)

تعیین تاثیر غلظت اولیه رنگ بر کارایی حذف آن:

نتایج تعیین تاثیر غلظت اولیه رنگ در نمودار شماره ۳ نشان داده شده است، همان طورکه نمودار نشان می دهد در زمان تماس ۳۰ دقیقه، با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۱۰۰ به ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر، کارایی حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۸ در ازن زنی ساده از ۴۵ درصد به ۲۵ درصد و در ازن زنی کاتالیستی از ۹۲ درصد به ۶۸ درصد کاهش می یابد. غلظت بهینه رنگ برابر با ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر تعیین شد.(نمودار شماره ۳)

تعیین تاثیر اسید استیک بر کارایی حذف رنگ:

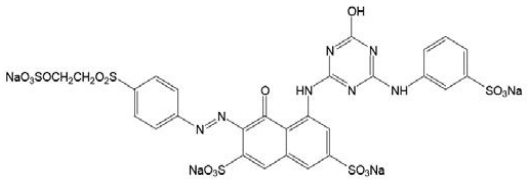
نتایج تاثیر اسیداستیک به عنوان رباینده رادیکال در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است، در فرایند ازن زنی ساده، حضور اسید استیک کارایی حذف را از ۴۵ درصد به ۲۷ درصد و در ازن زنی کاتالیستی از ۹۲ درصد به ۹۰ درصد کاهش می دهد.(نمودار شماره ۴)

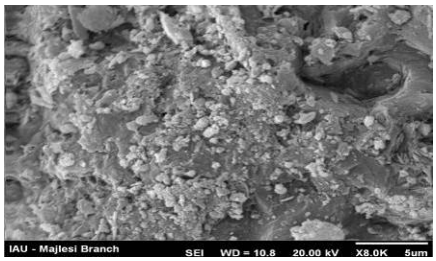
بررسی تاثیر فرایند ازن زنی ساده و کاتالیستی در حذف COD:

نتایج حاصل از تاثیر فرایند ازن زنی ساده و کاتالیستی در حذف COD در نمودار شماره ۵ نشان داده شده است، همان طور که نتایج نشان می دهد کارایی حذف COD در فرایند ازن زنی ساده ۲۰ درصد و ازن زنی کاتالیزوری ۴۵ درصد کاهش یافته است. (نمودار شماره ۵)

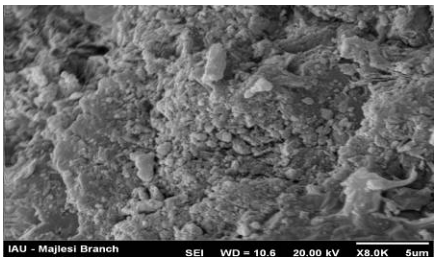
[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-07-09]

جدول شماره ۱. ساختار مولکولی و مشخصات رنگ راکتیو رد ۱۹۸

فرمول شیمیایی	$C_{27}H_{18}C_1N_7Na_4O_{15}S_5$
گروه	آزو
وزن مولکولی (گرم بر مول)	۹۶۷/۵
طول موج بهینه (λ_{max})	۵۱۸
ساختار مولکولی	

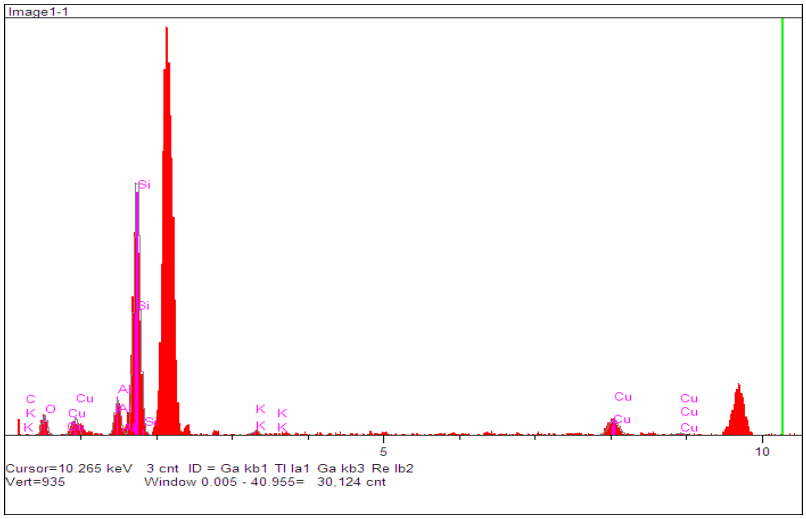


(الف)



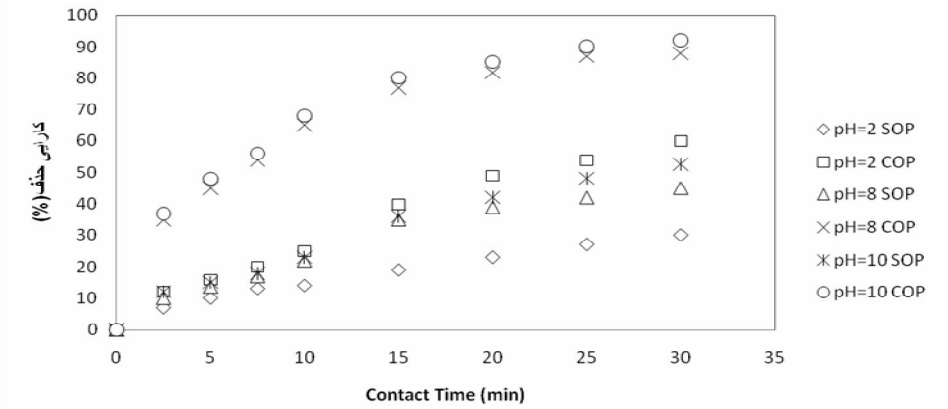
(ب)

شکل شماره ۱. SEM زئولیت قبل از اصلاح(الف) و زئولیت بعد از اصلاح(ب)

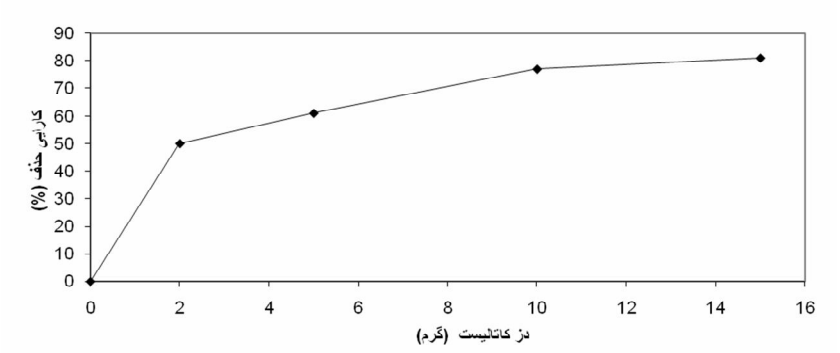


شکل شماره ۲. EDX زئولیت اصلاح شده با مس

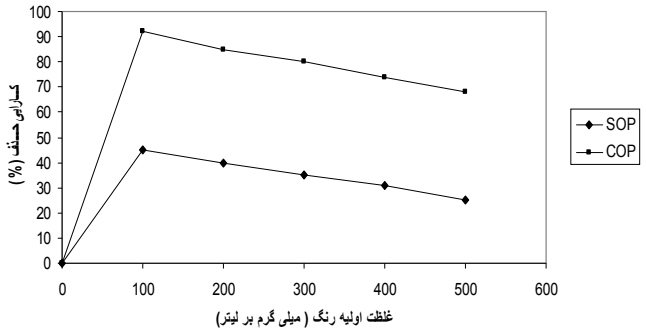
[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-07-09]



نمودار شماره ۱. تاثیر pH و زمان تماس بر کارایی حذف رنگ RR198 در فرایند ازن زنی ساده و کاتالیستی: غلظت رنگ ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۳۰ دقیقه، دوز کاتالیست ۱۰ گرم در ۵۰۰ میلی لیتر

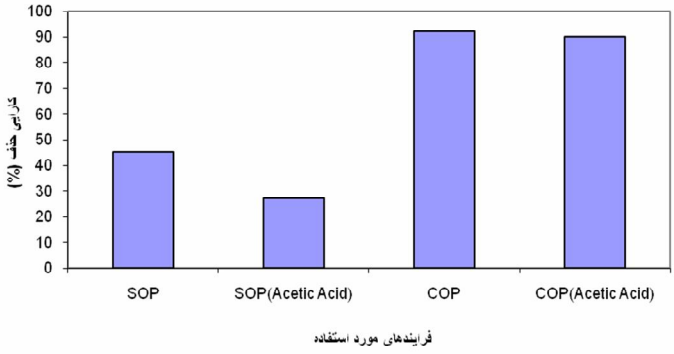


نمودار شماره ۲. تاثیر دوز کاتالیست در حذف رنگ RR198 در فرایند ازن زنی کاتالیستی : غلظت رنگ ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۱۵ دقیقه، pH= ۸، حجم محلول ۵۰۰ میلی لیتر

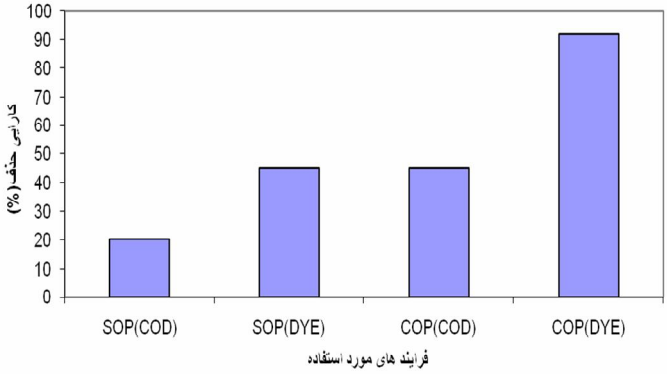


نمودار شماره ۳. تاثیر غلظت اولیه رنگ بر کارایی حذف آن در فرایند ازن زنی و ازن زنی کاتالیستی: زمان تماس ۳۰ دقیقه، دوز کاتالیست ۱۰ گرم در ۵۰۰ میلی لیتر ، pH= ۸ ، دوز ازن ۰/۵٤ میلی گرم بر دقیقه

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-07-09]



نمودار شماره ٤. تاثیر اسید استیک بر کارایی حذف رنگ RR198 در فرایند ازن زنی و ازن زنی کاتالیستی: غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۳۰ دقیقه، دوز کاتالیست۱۰ گرم در ۵۰۰ میلی لیتر ، pH= ۸، دوز ازن ۰/٥٤ میلی گرم بر دقیقه



نمودار شماره ۵. تاثیر فرایند ازن زنی در حذف COD رنگ RR198، غلظت اولیه رنگ ۱۰۰ mg/l، pH=۸ ، دوز زئولیت اصلاح شده ۱۰ گرم در ۵۰۰ میلی لیتر، زمان تماس ۳۰ دقیقه، دوز ازن ۰/٥٤ میلی گرم بر دقیقه

بحث و نتیجه گیری

اخیراً، استفاده از فرایندهای ازن زنی کاتالیزوری در تجزیه آلاینده های آلی غیر قابل تجزیه بیولوژیک از پساب های صنعتی بسیار مورد توجه قرار گرفته است.(۱،۲)

نتایج حاصل از تاثیر pH ،(۲،۸،۱۰)، در فرایند ازن زنی متداول و کاتالیزوری در حذف رنگ نشان دهنده این نکته می باشد که با افزایش pH روند حذف رنگ افزایش می یابد. علت این پدیده به ساختار رنگ و هم چنین به ساختار زئولیت و pHZPC زئولیت استفاده شده بر می گردد. از آن جا که pHZPC زئولیت اصلاح شده در این تحقیق به ترتیب برابر با ۷/۵ می باشد، بررسی ها نشان می دهد در pH بالاتر از pHZPC، گروه های عاملی در سطح زئولیت تجزیه شده و خاصیت هسته دوستی این گروه های عامل افزایش می یابد، تحت این شرایط گروه های عاملی تجزیه شده در سطح زئولیت باعث افزایش سرعت واکنش ازن می شوند،(۲). هم چنین راندمان حذف در فرایند ازن زنی کاتالیزوری در همه pH ها بیشتر از فرایند ازن زنی متداول است. در فرایندهای ازن زنی کاتالیزوری در شرایط اسیدی فرایند جذب، اکسیداسیون مستقیم و غیرمستقیم در حذف رنگ دخالت دارند. در pH کمتر از ۳، رادیکال هیدروکسیل تولید نمی شود و تاثیر در فرایند تجزیه ازن و آلاینده ها ندارد. برخی محققین، این افزایش راندمان در شرایط اسیدی در

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-07-09]

فرایند ازن زنی کاتالیستی را به تولید رادیکال های فعال غیر هیدروکسیل نسبت می دهند،(۱،۱۴،۱۵). موسوی و همکاران(۲۰۰۹)، ازن زنی کاتالیستی با نانوکریستال های اکسید منیزیوم را در حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۸ مورد مطالعه قرار دادند، نتایج نشان داد که راندمان حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۸ با فرایند ازن زنی کاتالیزوری با افزایش pH، افزایش می یابد. در این تحقیق، دلیل این موضوع افزایش سرعت تجزیه ازن در pH های بالا و تبدیل آن به رادیکال های فعال بیان شده است و اعلام گردیده که تجزیه مولکول رنگ در نتیجه اکسیداسیون غیر مستقیم به وسیله رادیکال های فعال صورت می گیرد،(۱). والدز و همکاران(۲۰۰۸)، تاثیر فرایند ازن زنی کاتالیزوری با سنگ آتشفشانی را در حذف بنزوتیازول مورد بررسی قرار دادند. نتایج این تحقیق نشان داد که با افزایش pH از ۲ به ۷ راندمان حذف افزایش یافته است. هم چنین pHZPC سنگ آتشفشانی را برابر با ۶/۸ تعیین کردند. در این مطالعه، دلیل افزایش راندمان در pH=۷، بالاتر بودن pH مورد مطالعه ازpHZPC و تمایل شدید ازن به واکنش با اسیدهای لوئیس اکسیدهای فلزی موجود در سنگ آتشفشانی ذکر گردیده است،(۱۴). هم چنین ارول و همکاران(۲۰۰۸) تاثیر ازن زنی کاتالیستی با استفاده از آلومینای باند شده غیر قطبی جهت حذف رنگ از محلول های آبی را مورد بررسی قرار دادند و گزارش نمودند که کارایی حذف رنگ در pH های قلیایی(۱۳ pH) بالاتر از pH های اسیدی(۲/۵ pH) بوده است. دلیل این پدیده، تشکیل رادیکال های هیدروکسیل در pH های بالا گزارش شد.(۱۵)

هم چنین با توجه به نتایج، فرایند ازن زنی کاتالیستی در مقایسه با ازن زنی ساده، در زمان تماس ۱۵ دقیقه عملکرد بهتری داشته است. از آن جا که در فرایندهای ازن زنی کاتالیزوری فرایند جذب، اکسیداسیون مستقیم و غیرمستقیم در حذف رنگ دخالت دارند، بنا بر این فرایند ازن زنی کاتالیزوری نسبت به ازن زنی متداول در مدت زمان کوتاه تری به راندمان بالاتری منجر خواهد شد.(۱۶)

بررسی تاثیر دوز کاتالیست در حذف رنگ در فرایند ازن زنی متداول و کاتالیستی نشان داد که با افزایش دوز کاتالیزور کارایی حذف رنگ افزایش می یابد. این افزایش تجزیه رنگ در فرایند ازن زنی کاتالیستی در نتیجه افزایش تجزیه ازن که در سطح زئولیت اتفاق می افتد می باشد که منجر به افزایش غلظت رادیکال ها در سطح و در حجم مایع می شود،(۱۶). افزایش دوز کاتالیزور باعث افزایش مساحت سطحی و سایت های فعال که منجر به افزایش جذب ازن در سطح می شود، می گردد. این افزایش جذب، واکنش های سطحی و تولید رادیکال را در فرایند ازن زنی کاتالیستی افزایش می دهد. در مطالعه انجام شده توسط والدز و همکاران(۲۰۰۹) تاثیر استفاده از سنگ آتشفشانی و زئولیت طبیعی در تسریع تجزیه ازن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این مطالعه نشان داد که سرعت تجزیه ازن بر روی سطح سنگ آتشفشانی بالاتر از زئولیت طبیعی است. هم چنین با توجه به تعیین ثابت سرعت واکنش، مشخص گردید که به دلیل مناسب بودن سطح کاتالیست ها برای جذب ازن و تبدیل آن به رادیکال های سطحی، واکنش ها بیشتر به صورت ناهمگن و با شدت بیشتری بر روی سطح کاتالیزور نسبت به محیط محلول صورت می گیرد،(۱۷)، موسوی و همکاران در سال ۲۰۰۹ مطالعه ای را در زمینه مقایسه کارایی فرایند ازن زنی کاتالیستی با کربن فعال با ازن زنی کاتالیستی توام با فرایند بیولوژیکی جهت حذف فنل از فاضلاب های شور انجام دادند، نتایج مطالعه نشان داد که کارایی حذف فنل در مدت ۵ دقیقه، در حضور دوزهای ۲/۵ تا ۲۰ گرم بر لیتر از کاتالیست کربن فعال، از ۵۰ درصد به ۹۷ درصد افزایش یافته است. در این مطالعه دوز بهینه کاتالیست برابر با ۲۰ گرم بر لیتر تعیین شد.(۱۸)

نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه رنگ، کارایی حذف کاهش می یابد. با افزایش غلظت رنگ، مولکول های رنگ در محیط واکنش افزایش می یابد، از طرفی به دلیل ثابت بودن میزان رادیکال های هیدروکسیل که در نتیجه تجزیه ازن در سطح کاتالیزور تولید می شوند، تجزیه مولکول های رنگ در غلظت های بالا به کندی صورت می گیرد، این مشکل با افزایش دوز ازن زنی چه از طریق افزایش دبی ازن زنی و چه از طریق افزایش زمان ازن زنی مرتفع

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-07-09]

می گردد،(۱). یکی از مشکلات فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته وجود عوامل مداخله گر در واکنش است. این عوامل مداخله گر یا عوامل مصرف کننده رادیکال از قبیل سولفات، کربنات، کلراید و نیترات می باشند که در آب های طبیعی وجود دارند و باعث کاهش شدید راندمان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می شوند. توانایی اسید استیک(که در این آزمایش به عنوان رباینده رادیکال مورد استفاده قرار گرفت) برای واکنش با رادیکال هیدروکسیل(۱۰۷× ۱/۷ یک بر مول ثانیه) بالاتر از توانایی آن برای واکنش با مولکول ازن(۵-۱۰×۳ یک بر مول ثانیه) می باشد،(۱۷). نمودار شماره ۴ تاثیر اسیداستیک را در حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۸ نشان می دهد، همان طور که نتایج نشان می دهد، راندمان ازن زنی کاتالیزوری در مقایسه با ازن زنی ساده کمتر تحت تاثیر عوامل مداخله گر قرار می گیرد. تجزیه گروه های عاملی در سطح زئولیت باعث خاصیت هسته دوستی این گروه های عاملی سطحی می شود. این گروه های عاملی تجزیه شده در نقش اسید لوئیس عمل می کنند. مولکول ازن به دلیل ساختار رزونانسی تمایل شدیدی برای واکنش با سایت های فعال در سطح کاتالیزور دارد. با افزایش pH به بالاتر از pHZPC، ازن با گروه های عاملی اسیدی که در نقش اسید لوئیس عمل می کنند، واکنش داده و سرعت تجزیه آن و نیز تولید رادیکال افزایش می یابد. عوامل مداخله گر در نقش باز لوئیس عمل کرده و در واکنش با گروه های عاملی سطحی که در نقش اسید لوئیس هستند با ازن رقابت می کنند. بنا بر این با توجه به مفهوم اسید لوئیس و ساختار ویژه ازن، ازن در رقابت با عوامل بازدارنده بهتر عمل کرده و با سایت های فعال واکنش می دهد و فرایند ازن زنی کاتالیزوری تحت تاثیر این عوامل قرار نمی گیرد.(۱۷،۱۸)

هم چنین با توجه به نتایج مشاهده می گردد ازن زنی کاتالیزوری با زئولیت اصلاح شده باعث تجزیه بیشتر رنگ و در واقع باعث معدنی شدن بیشتر آن می گردد. این نتایج نشان می دهد اصلاح زئولیت باعث افزایش خاصیت کاتالیزوری زئولیت می شود. از آن جایی که COD شاخصی برای تجزیه ترکیبات آلی می باشد، این نتایج نشان می دهد که فرایند ازن زنی کاتالیزوری به جای تجزیه جزئی باعث تجزیه کامل بخش عمده ای از رنگ می شود. در حالی که اکسیدکننده های متداول مانند ازن باعث تجزیه جزئی و یا در برخی از موارد باعث افزایش COD می گردند. از آن جایی که استاندارد تخلیه پساب بر اساس COD در فاضلاب های صنعتی می باشد، بنا بر این در صورت تلفیق این فرایند با فرایندهای بیولوژیکی می تواند استانداردهای تامین شده از طرف موسسات را تامین نماید. یومینگ دانگ و همکاران(۲۰۰۷)، مطالعه ای را با استفاده از ازن زنی کاتالیستی با ماده معدنی بروسیت جهت حذف رنگ Brilliant red X-3B انجام دادند. نتایج این مطالعه نشان داد که ازن زنی کاتالیستی با ماده معدنی بروسیت قادر است بعد از ۱۵ دقیقه ازن زنی کاتالیستی رنگ را به میزان ۸۹ درصد و COD را به میزان ۳۲/۵ درصد حذف کند.(۱۹)

این مطالعه نشان داد که زئولیت اصلاح شده با مس در فرایند ازن زنی به عنوان کاتالیزور، عملکرد خوبی در حذف رنگ دارد. نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که با افزایش pH محلول، کارایی حذف رنگ افزایش می یابد و عمل تجزیه رنگ از طریق اکسیداسیون غیرمستقیم و تولید رادیکال های هیدروکسیل در محیط انجام می گیرد. هم چنین کارایی حذف رنگ با افزایش زمان تماس و دوز کاتالیزور نسبت مستقیم و با افزایش غلظت اولیه رنگ نسبت عکس دارد. از طرفی با توجه به نتایج، ازن زنی کاتالیزوری کمتر از ازن زنی متداول تحت تاثیر عوامل مداخله گر قرار می گیرد. نتایج نشان داد که فرایند ازن زنی کاتالیزوری با زئولیت اصلاح شده باعث تجزیه بیشتر رنگ و در واقع باعث معدنی شدن بیشتر آن می گردد. بنا بر این با توجه به ارزان بودن و در دسترس بودن سنگ زئولیت و از طرفی به دلیل قابلیت کاتالیزوری بالای مس، می توان از زئولیت اصلاح شده با مس در فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب استفاده کرد.

سپاسگزاری

این مطالعه با حمایت مالی و فنی دانشگاه علوم پزشکی همدان صورت پذیرفت. نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند که از

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-07-09]

سرکار خانم فاطمه ناظمی کارشناس آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت به دلیل فراهم نمودن شرایط کار سپاسگزاری نمایند.

References

1-Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. Chem Engineer 2009;152:1-7.

2-Azbar N, Yonar T, Kestioglu K, Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. Chemosphere 2004;55:35-43.

3-Kobya M, Can OT, Bayramoglu M. Treatment of textile wastewaters by electro coagulation using iron and aluminum electrods. Hazardous Materials, 2003;B100:163-78.

4-Tsui LS, Roy WR, Cole MA. Removal of dissolved textile dyes from wastewater by compost sorbent. Color Technol 2002;119: 14-8.

5-Arslan I, Balciglu IA, Bahnemann DW. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-fenton/UV-A and TiO2/UV-A processes. Dyes and Pigments 2000;47: 207-18.

6-Al-Momani F, Touraud E, Degorce-Dumas JR. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by UV photolysis. Photochemical Photobiol 2002; 153:191-7.

7-Neppolian B, Choi HC, Sakthivel S. Solar light induced and TiO2 assisted degradation of textile dye reactive blue 4. Chemosphere 2002;46:1173-81.

8-Pirkanniemi k, Sillanpaa M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. Chemosphere 2002;48:1047-60.

9-Nimwattanakul W, Luengnaruemitchai A, Jitkarnka S. Potential of Ni supported on clinoptilolite catalysts for carbon dioxide reforming of methane. Hydrogen Energy 2006;31:93-100.

10-Kitis M, Karakaya E. Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide. Water Res 2005;39:1652-62.

11-He K, Dong Y. Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesia. Hazard Mater 2008;159:587-92.

12-Glesceria LA, Greenberg E, Eaton AD. Standards method for the examination of water and wastewater. 20th ed. Elsevier Publishing groups; 1998.

13-Dastgheib SA, Karanfil T, Cheng W. Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters. Carbon 2003;42:547-57.

14-Valdes H, Murillo FA, Manoli JA, Zaror CA. Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand. Hazard Mater 2008; 153:1036-42.

15-Erol F, Ozbelge TA. Catalytic ozonation with non-polar bonded alumina phases for treatment of aqueous dye solutions in a semi-batch reactor. Chem Engineer 2008; 139:272-83.

16-Mortazavi SB, Asgari G, Hashemian SJ, Moussavi G. Degradation of humic acids through heterogeneous catalytic ozonation with bone charcoal. React Kinet Mech Catal 2010;100:471-85.

17-Valdes H, Farfan VJ. Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand. Hazard Mater 2009;165:915-22.

18-Moussavi G, Khavanin A, Alizadeh R. The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic ozonation/biological processes for the removal of phenol from saline wastewaters. Hazard Mater 2009; 171:175-81.

19-Dong Y, He K. Catalytic ozonation of azo dye active red X-3B in water with with natural mineral brucite. Catal Comm 2007; 8:1599-603.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-07-09]

Investigation of the Catalytic Ozonation Performance Using Copper Coated Zeolite in the Removal of Reactive Red 198 From Aqueous Solutions

Rahmani A.R[1], Asgari Gh[2], Barjasteh Askari F[3], Samadi M.T[2], Godini K[3]*

(Received:12 March .2012 Accepted:5 Sept .2012)

Abstract

Introduction: Dye removal from industrial wastewater has been considered as one of the most environmental issues. Recently, new methods of treatment such as catalytic ozonation have been used to increase dye removal efficiency. So, the efficiency of catalytic ozonation by copper coated zeolite as a catalyst in the removal of Reactive Red 198 was investigated.

Materials & Methods: In order to remove dye, the zeolite granules were modified by CuSO4. The heterogenous catalytic ozonation experiments were carried out to determine the effect of pH, contact time, initial dye concentration, catalyst dose and radical scavengering in a semi-batch reactor. Scanning Electron Microscope (SEM), X-ray Diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (XRF), Adsorption/Desorption Porosimetry (BET) analyses were used to determine the structural properties, chemical compounds, specific surface area and morphological characteristic of zeolite and copper coated zeolite. Also catalytic ozonation process (COP) removal in both catalytic and sole ozonation was measured.

Findings: The results showed that in catalytic ozonation, the removal efficiency of the dye increased in proportion to the increasing of pH, contact time, catalyst dose. Conversely, with the increasing of the initial concentrations of dye from 100 to 500 mg/L, removal efficiency decreased from 92% to 68% in catalytic ozonation. Furthermore, in the presence of radical scavenger, no considerable decrease was observed in catalytic ozonation. Also COD experiments showed 20% and 45% increases in the sole ozonation and catalytic ozonation, respectively.

Discussion & Conclusion: Due to the low cost, availability and high performance of zeolite as a catalyst support, and also with regard to the advantages of heterogenous systems compared with homogenous system, using of copper coated zeolite in catalytic ozonation processes for the removal of different pollutants is suggested.

Keywords: catalytic ozonation, zeolite, radical scavenger, copper

1. Research Center for Health Sciences, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
2. Dept of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
3. Dept of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran
**(corresponding author)*

Scientific Journal of Ilam University of Medical Sciences

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-07-09]