علوم و تکنولوژی محیط زیست ، دوره چهاردهم، شماره سه، پاییز ۹۱

ارزیابی کاربرد آهن عنصری در حذف رنگ های آزو از پساب صنایع

منیره مجلسی[۱]

احمد رضا یزدا نبخش[۱]

امیر شیخ محمدی[۲*]

Amir.sheikh123@yahoo.com

مهدیه سردار[۳]

تاریخ دریافت:۸۸/۷/۱۸ **تاریخ پذیرش:۸۸/۱۱/۱۵**

چکیده

رنگ زاهای آزو به عنوان دسته ای از رنگ زاها، کاربردهای گوناگونی در صنایع مختلف دارند که پتانسیل جهش زایی و سرطان زایی برخی ازاین نوع رنگزاها در مطالعات اولیه معلوم شده است. مواد رنگزای آزو نه تنها رنگ نا مطلوبی به آب می دهد، بلکه این رنگ زاها دارای پتا نسیل جهش زایی و سر طان زایی در افراد بوده و سبب تولید محصو لات جانبی سمی در محیط های آبی می گردد. هدف از این تحقیق کاربرد آهن عنصری به عنوان یک روشی موثر برای حذف رنگ آزوی اسید زرد۳۶ از محلول های آبی بوده است. این آزمایش در یک مقیاس آزمایشگاهی انجام یافته است. در این آزمایش یک محلول سنتتیک از رنگ مورد نظر ساخته شد و کارایی حذف پودر آهن در حذف رنگ اسید زرد ۳۶ از محلول های آبی بررسی شده و تاثیر پارامترهای مختلف از قبیل زمان تماس، pH و میزان پودر آهن در کارایی حذف به وسیله پودر آهن بررسی گردید. نتایج آزمایش ها نشان داد که pH محلول در دستیابی به حداکثر حذف بسیار موثر می باشد. همچنین از نتایج آزمایش ها می توان دریافت که زمان حلالیت پودر آهن در شرایط اسیدی به عنوان یک عامل بسیار مهم در دستیابی به حداکثرحذف رنگ موثر است. به طوری که با افزایش زمان حلا لیت پودر آهن، زمان رنگبری کاهش می یابد. نتایج آزمایش ها نشان داد که pH نقش بسیار مهمی در کارایی حذف رنگ داردو بیشترین کارایی حذف رنگ در

۱- دکترای بهداشت محیط، عضو هیئت علمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

۲- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، عضو هیئت علمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی لرستان *(مسئول مکاتبات)

۳- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت و عضو گروه بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی لرستان

pHهای پایین مشاهده شد. به طوری که با افزایش pH از ۳ به ۱۱با پودر آهن ۳/۳۳ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۰۰ دقیقه درصد حذف از حدود۹۴.۸۴٪ به ۱۶.۲۴٪ کاهش می یابد. در مجموع با توجه به سهولت روش و کارایی مناسب این سیستم، استفاده از این روش جهت حذف رنگ های آزو از محیط های آبی تو صیه می شود.

واژه های کلیدی: حذف رنگ، پودرآهن، رنگ آزو، محلول سنتتیک.

مقدمه

یکی از عمده ترین صنایع آلاینده محیط زیست پساب های صنعتی می باشد. صنایع نساجی و رنگرزی یکی از صنایع مهم و پایه بوده و یکی از شاخصه های توسعه هر کشوری محسوب می شود. علاوه بر صنایع نساجی و رنگرزی، سایر صنایع از قبیل صنایع تولید مواد آرایشی، چرم سازی، داروسازی، کاغذ سازی و کارخانه های تولید رنگ نیز پساب رنگی تولید می کنند(۱). ترکیبات آزو، از بزرگ ترین گروه رنگ های آلی سنتزی را تشکیل می دهد. در نمایه رنگ ها، بیش از ۲۰۰۰ ترکیب آزو قید شده است (۲). بر اساس تعریف اتحادیه اروپا برای طبقه بندی مواد خطرناک، بروز سمیت حاد ناشی از رنگ زاهای آزو پدیده شایعی نیست. حساسیت شغلی به رنگ زاهای آزو از سال ۱۹۳۰ میلادی در بین کارگران صنعت نساجی مشاهده شده است. اولین مشاهدات به صورت بروز اگزمای شغلی در ۲۰٪ کارگران رنگرز پنبه با رنگ آزوی قرمز بود. بیشتر رنگ های حساسیت زای موجود در البسه از گروه رنگ های دیسپرس می باشد که برای رنگرزی الیاف پلی استر به کار می رود (۳و۴) . در سال های اخیر، صنایع، تحت فشار شدید مسؤولان و افکارعمومی قرار دارند تا پساب های خود را قبل از تخلیه به محیط های طبیعی، به نحو مطلوبی تصفیه نمایند. از این رو یافتن روش های مؤثر تصفیه امری ضروری و اجتناب ناپذیر است(۵). به همین دلیل استانداردهای بین المللی زیست محیطی (ایزو ۱۴۰۰۰، ۱۹۹۶) در مورد تخلیه پساب های رنگی از نظر قانونی بسیار شدیدتر و سخت ترشده است(۶). رنگ ها در فاضلاب صنایع تحت شرایط تغییرات شیمیایی و بیو لوژیکی اکسیژن منابع آبی را مصرف نموده و به علت سمیتشان زندگی آب زیان را به خطر می اندازد (۷). کاربرد مواد رنگی به علت توسعه صنعتی و تقاضای روزافزون، در حال افزایش است. امروزه حدود ۱۰ هزار ماده رنگی در صنایع مختلف استفاده می گردد که تولید سالانه آن ها بالغ بر ۷×۱۰^{۵} تن بوده و حدود ۵۰٪ از آن ها رنگ زا های آزو می باشد (۸). تخمین زده شده است که۱تا ۱۵٪ مواد رنگ زا در طی فرآیندهای رنگرزی و پرداخت، از بین می رود و به صورت پساب وارد محیط زیست می شود. بنابراین، لزوم حذف این آلاینده ها ضروری به نظر می رسد. فرایند های بیو لوژیکی برای تصفیه پساب های حاوی این رنگ ها تاثیر چندانی نداشته و فرایندهای تصفیه متداول از قبیل جذب سطحی، انعقاد و لخته سازی نیز روش مناسبی نمی باشد، زیرا این روش ها به طور عمده پسماند های جامدی تو لید می کند که متعاقبا مشکلات زیست محیطی دیگری به دنبال خواهد داشت(۹). روش های مختلف فیزیکی – شیمیایی نظیر اولترا فیلتراسیون،اسمز معکوس، تبادل یونی و جذب روی مواد مختلف نظیر کربن فعال، زغال، تراشه های چوب،و سیلیکاژل، به منظور حذف رنگ و COD از پساب به کار گرفته شده که در حوضه کاربری بودن، ازموفقیت نسبی برخوردار بوده است. ولی از آن جا که روش های مذکور، تنها آلودگی را از فاز آبی به شبکه جامد منتقل می کند و فرایند های تخریبی نیست، تکنیک های فراگیر به حساب نمی آید(۱۰). در سال های اخیر کاربرد آهن صفربه عنوان یک عامل احیا کننده در حذف ترکیباتی نظیر حلال های کلرینه، آلیفاتیک های ها لوژنه(VOCS)، آرو ماتیک های پلی هالوژنه نظیر PCBS،DDT و حتی آرسنیک مورد مطالعه زیادی قرار

گرفته است (۱۲- ۱۰). آهن صفر ظرفیتی در سال های اخیر به دلیل فراوانی ، کاهش سمیت،کاهش هزینه ها و موثر بودن در کاهش هزینه ها، به عنوان فلز مهم ترین معمول برای کاهش آلاینده ها به کار می رود(۱۳). در حالی که بیشتر مطالعات کاربرد آهن صفر ظرفیتی را برای کاهش مـواد آلی پیشنهاد می نمایند ،ولی گزارش شده است که بیشتر انواع براده های فولاد را می توان جانشین آهن صفرظرفیتی نمود . البته این عمل با تفاوت در عملکرد واکنش خواهد بود.(۱۳و۱۴)کاهش میزان آلاینده ها توسط آهن صفر ظرفیتی به صورت زیر امکان پذیر است.

۱. انتقال مستقیم الکترون ازآهن صفر ظرفیتی درسطح فلز آهنی

۲. و اکنش با Fe^{2+}و H_2 که در اثر خوردگی و اکسید شـدن آهن رخ می دهدکه در شکل ۱ به وضـوح نمایـان شـده است. با مصرف آهن صفر ظرفیتـی دو الکتـرون تولیـد می شود که این دو الکترون برای کـاهش آلاینـده هـای موجود به کار می رود. سازه کـار کلـی کـاهش رنـگ در شکل۲ در چند مرحله زیر انجام می گیرد:

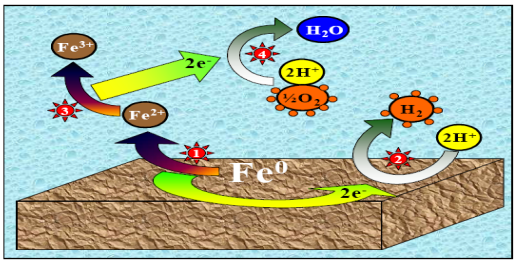
۱-انتشار آلاینده ازمیان محلول به سطح فلز

۲-جذب شدن بر سطح فلز

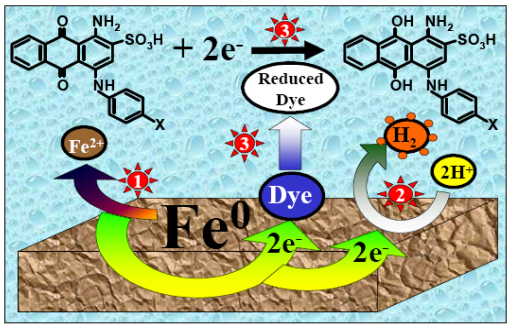
۳-انتقال الکترون از آهن صفر ظرفیتی بـه آلاینـده در نتیجـه واکنش شیمیایی

۴- تو لید یک محصول واسطه

۵-واجذبی محصول جامد و انتشار به محلول(۱۵و۱۶)



شکل۱- سازه کار خوردگی آهن،۳و۴ در حضور اکسیژن رخ می دهد(۱۷)



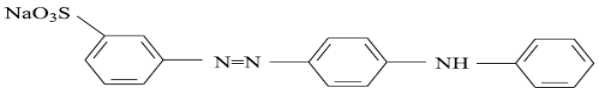
شکل۲-تغییر شکل آهن برای واکنش با رنگ، واکنش۲و۳در رقابت برای الکترون رخ می دهد(۱۷)

مواد و روش ها

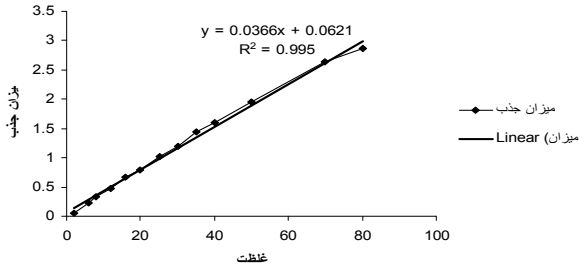
این روش یک روش آزمایشـگاهی مـی باشـد کـه در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت نا پیوسته انجام گرفته اسـت. آزمایش ها در ظـروف شیشـه ای بـا عمـل اخـتلاط تـو سـط دستگاه جارتست صورت گرفت. پارامترهای ما در این آزمایش شـامل پـنج محـدودهpH (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱)، زمـان تمـاس (۸۰،۱۰۰،۲۰،۴۰،۶۰دقیقـه) وپـودر آهـن (۰/۶۶ ، ۲/۱،۳۳ ۲/۶۶، ۳/۳۳گرم در لیتر) بود . در این جا محلول سنتتیک با غلظت ۶۰ میلی گرم در لیتر از رنگ مورد نظـر سـاخته شـد. سپس در پنج ظـرف شیشـه ای بـه طـور جداگانـه بـه مقـدار ۱۵۰میلی لیتر از رنگ آزو اضافه گردید. سـپس توسـط اسـید سـولفوریک و هیدروکسـید سـدیم pH در محـدوده دلخـواه تنظیم شد. در ایـن جـا بـرای انـدازه گیـری pH از pH متـر مدلsartorius PP-50 استفاده شد.سپس بـه هـر یـک از ظروف به طور جداگانه مقادیر متفـاوتی از پـودر آهـن اضـافه گردید. بعد از افزودن پودر آهن مورد نظـر، عمـل اخـتلاط در ظروف توسط دستگاه جارتست صورت گرفت و در زمان هـای مختلف نمونه هایی از تمامی ظروف برداشـته شـد. در نهایـت غلظت رنگ با قی مانده توسط دستگاه اسپکترو فتو متر UV-Visibleدر طول موج غالب ۴۳۵ نا نـو متـر تعیـین گردیـد. نمودار کالیبراسیون رنگ اسـید زرد ۳۶ در شـکل ۳ مشـخص شده است.مشخصات ماده رنگی آزوی اسید زرد۳۶ در جـدول ۱ ارایه شده است. ساختار شـیمیایی رنـگ زا نیـز در شـکل۳ آمده شده است.

جدول۱-مشخصات رنگ آزوی اسید زرد۳۶

نام تجاری	فرمول شیمیایی	طول موج ماکزیمم (نا نو متر)	تعداد پیوند آزو	MW
Acid yellow 36	(AY36 $C_{18}H_{14}N_3NaO_3S$)	۴۳۵ نا نو متر	مو نو آزو	۳۷۵/۴



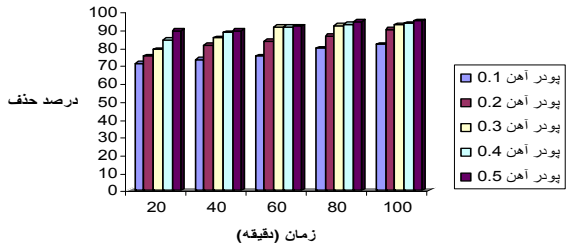
شکل۳- ساختار شیمیایی اسید زرد ۳۶



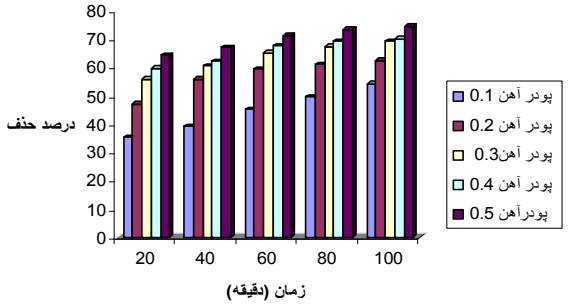
شکل۴- منحنی کالیبراسیون جهت اندازه گیری غلظت محلول رنگی اسید زرد ۳۶ در طول موج غالب ۴۳۵ نا نو متر

نتایج

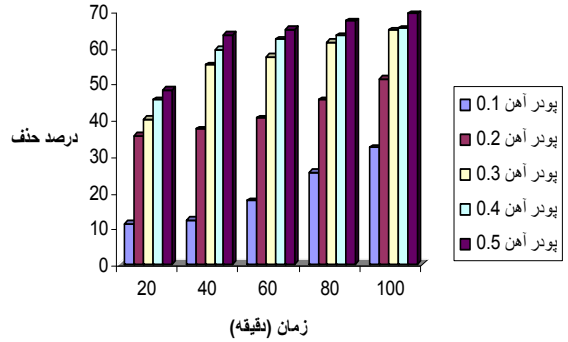
نتایج حاصل از آزمایش های تحقیق حاضر در شکل های زیر نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان داد که با افزایش غلظت اولیه پودر آهن و زمان تماس کارایی فرآیند افزایش می یابد. همچنین مشخص گردید که با کاهش pH کارایی فرآیندبه طور چشم گیری افزایش می یابد.



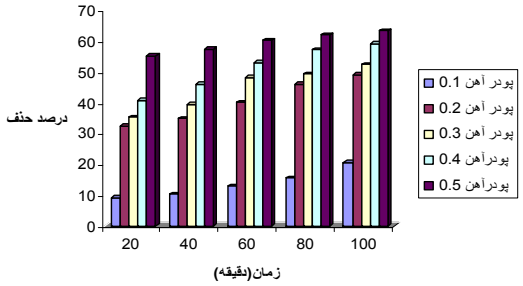
شکل۵-بررسی تاثیر pH=۳ بر کارایی فرآیند(غلظت رنگ: ۶۰mg/L ، پودر آهن: ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵گرم در ۱۵۰ میلی لیتر)



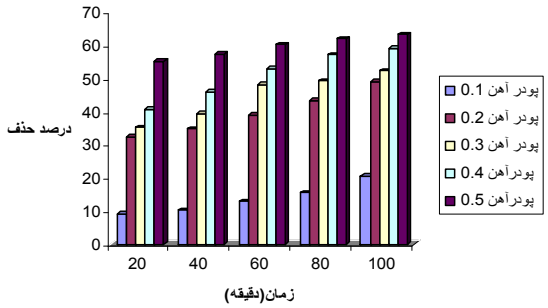
شکل۶-بررسی تاثیر pH=۵ بر کارایی فرآیند(غلظت رنگ: ۶۰mg/L ،
پودر آهن: ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵گرم در ۱۵۰ میلی لیتر)



شکل۷-بررسی تاثیر pH=7 بر کارایی فرآیند(غلظت رنگ: ۶۰mg/L ،
پودر آهن: ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ گرم در ۱۵۰ میلی لیتر)



شکل۸-بررسی تاثیر pH=9 بر کارایی فرآیند(غلظت رنگ: ۶۰mg/L ،
پودر آهن: ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵گرم در ۱۵۰ میلی لیتر)



شکل۹- بررسی تاثیر pH=۱۱ بر کارایی فرآیند(غلظت رنگ: ۶۰mg/L ، پودر آهن: ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ گرم در ۱۵۰ میلی لیتر)

بحث ونتیجه گیری

استفاده از پـــودر آهـــن برای حذف موادآلی از محلول های آبی امروزه جایگاه ویژه ای را کسب نموده است. پودر آهن می تواند به عنوان منبعی از یون های آهن(به عنوان کا تا لیست) در فرایند حذف رنگ به کار رود. پودر آهن به عنوان یک کاتالیست هتروژنوس برای فعال سازی فرایندحذف رنگ می باشد. پودر آهن برای حذف رنگ از فاضلاب صنایع حاوی رنگ اسید زرد ۳۶ بسیار موثر می باشد. نتایج آزمایش ها نشان داد که استفاده از پودر آهن دارای مزیت هایی می باشد. زیرا می توان آن را از براده فلزات دور انداخته شده تهیه نمود که از لحاظ اقتصادی این امر بسیار حایز اهمیت است. استفاده از پودر آهن از لحاظ بهره برداری آسان بوده و به براده های آهن اجازه باقی ماندن در محیط را می دهدو با این حال کاتالیست(براده های آهن) می تواند به طور مداوم به کار رود(۱۸). مطا لعات انجام شده در این تحقیق نشان داد که pH محلول در دست یابی به حداکثر حذف رنگ موثر می باشدو کاهش رنگ محلول یک فرایند کاملا هدایت شده است که در حضور پودر آهن و شرایط اسیدی با شدت فراوانی انجام می گیرد. یکی از اشکالات عمده این روش نیاز به اسیدی کردن محیط می باشد. در محلول های آبی تحت شرایط اسیدی، پودر آهن یون های Fe^{2+}را در محلول رها می کند. کاملا مشخص است که پودر آهن در pH پایین تر نسبت بهpH بالاتر حلا لیت بیشتری دارد (۱۹). با بررسی نتایج مشخص گردید که در pH پایین تر از ۳ به علت واکنش بسیار آهسته آهن با رنگ سبب کاهش بازدهی فرایند می شود. همچنین در pH قلیایی در حدود ۱۱نیز آهن به سرعت به آهن سه ظرفیتی تبدیل شده ورسوب نموده و از چرخه فرایند خارج می شود که این عمل به نوبه خود سبب کاهش کارایی فرایند می گردد. در نهایت بهترین pH برای حذف رنگ pH=3 انتخاب شد. نتایج آزمایش ها نشان داد که با افزایش pH درصد حذف رنگ کاهش می یابد، به طوری که (همان طوری که از شکل های ۵ و۹ نیز مشخص است) در غلظت رنگ ۶۰ میلی گرم در لیتروزمان ۶۰ دقیقه با افزایش pH ازحدود pH=3 به pH=۱۱ درصـــد حـــذف رنگ از ۹۲/۱۱٪ به ۱۴/۲۱٪ کاهش می یابد که این نشان دهنده نقش مهم pH در فرایند حذف رنگ می باشد. در نهایت مشخص شـــد که یک رابطه خطی بین pH و مقدار پودر آهن مصرفی وجود دارد، به طوری که با افزایش pH میزان پودر آهن مصرفی افزایش خواهد یافت. یعنی در میزان pH بالا ما به پودر آهن زیادی نیاز خواهیم داشت. همچنین به طور و ضوح مشخص شد که زمان انحلال پودر آهن درشرایطpH اسیدی یک عامل بسیار مهم در میـزان زمان رنگ زدایی می باشد. زمان افزایش طولانی در انحلال پودر آهن سبب ازدیاد تو لید یون های آهن دو ظرفیتی است که این به نوبه خود سبب افـــزایش کارایی حـــذف رنگ می شود. بنابراین در پایان می توان به طور وضوح در یافت که افزایش پودر آهن وزمان واکنش، همراه با pH در شرایط اسیدی در حذف رنگ اسید زرد ۳۶ بسیار مو ثر می باشد. در مقایسه ای که در مورد حذف رنگ اسید زرد ۳۶ با استفاده از فرایند الکترو کواگولاسیون با کاربرد الکترودهای آهن انجام یافته است، مشخص

گردید که این فرایند قادر به حذف ۸۵٪ از رنگ اسید زرد ۳۶ می باشد که این نشان می دهد که در مقایسه با فرایند پودر آهن، این فرایند دارای کارایی حذف کم تری می باشد.(۲۰). آقای بار بینوسکی نیز فرایند فنتون اصلاح شده در حضور پودر آهن را به جای یون های آهن برای رنگ زدایی فاضلاب حاوی رنگ اسید قرمز۱۸ به کار بردو در نهایت دریافت که کاربرد فرایند فنتون اصلاحی به عنوان یک روش کارامد در حذف رنگ آزوی اسیدی مطرح است(۲۱).

منابع

1. Andre B., Santos D., Francisco J., Jules B., Lier V., 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. Bioresource Technology, 98, 2369–2385.
2. Christie R. M., (2001). Colour chemistry, Royal Society of Chemistry Cambridge, 206,180-190
3. Bajaj A. K., Pandey R. K., Misra K., Chatterji A. K., Tiwari A., Basu S., 1998. Contact depigmentation caused by an azo dye in alta. Contact Dermatitis, 38, 189-93.
4. Ancona A., Serviere L., Trejo A., Monroy F., 1982. Dermatitis from an azo-dye in industrial leather protective shoes. Contact Dermatitis, 8, 220-1.
5. Mahmoodi N. M., Arami M., Gharanjig K., Nourmohammadian F., 2007. Decolorization and Mineralization of Basic Dye using Nanophotocatalysis: Pilot Scale Study. J. Color Sci. Tech, 1, 1-6.
6. Caliman F., Cojocarru C., Antoniadis A., Poulios L., 2007. Optimized photocatalytic degradation of Alcian Blue 8 GX in the peresence of TiO2 suspensions. J. Hazard. Mater, 144, 265-273
7. Ahmed M. N and Ram R. N., 1992. Removal of basic dye from wastewater using silica as adsorbent. Environ. Pollut, 77, 79-85
8. Zhu C., Wang L., Kong L., Yang X., Wang S., Zheng F., Chen F., Maizhi H., 2000. Photocatalytic degradation of azo dyes by supported TiO2+UV in aqueous solution. Chemosphere, 41, 303-309.
9. Mohan S. V., Roa C. N., Prasad K. K., Karthikeyan J., 2002. Treatment of simulated reactive yellow 22 (azo) dye effluents using Spirogyra species. Waste Manage, 22, 575-582.
10. Zawaideh L. L and Zhang T. C., 1998. "The effect of pH and addition of an organic buffer (HEPES) on nitrate transformation in Fe0-water system." J. Wat. Sci. Tech, 38, 107-115
11. Matheson L. J and Tratnyek P. G. 1994. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. J. Environ. Sci. Technol, 28, 2045-2053.
12. Sun H., Wang L., Zhang R., Sui J and Xu G. 2006. Treatment of groundwater polluted by arsenic compounds by zero valent iron. J. Hazard Mater., 129, 297-303.
13. Bigg T and Judd S. J., 2000. Zero-valent iron for water treatment. Environmental Technology, 21, 661-670.
14. Gould J. P., 1982. The kinetics of hexavalent chromium reduction by metabolic iron.Water Research., 16, 871-877.
15. Chen J. L., Al-Abed S. R., Ryan J. A., and Li Z., 2001. Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by

zero- valent iron. Journal of Hazardous Materials, 83, 243-254.

16. Matheson L. J and Tratnyek P. G., 1994. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. Environmental Science & Technology, 28, 2045-2053.
17. Epolito, W. J. et al., 2005. Decolorization kinetics of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4 (In preparation).
18. Barbusiński K.، 2004. The Modified Fenton Process for Decolorization of Dye Wastewater. Polish Journal of Environmental Studies, 14, 281-285
19. TANG W. Z., CHEN R. Z., 1996. Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H2O2/iron powder system. Chemosphere. 32, 947
20. Kashefialasl M., Khosravi M., Marandi R ., 2006. Treatment of dye solution containing colored index acid yellow 36 by electrocoagulation using iron electrodes-Int. J. Environ. Sci. Tech, 2, 365-73
21. Barbusiński K., 2005. The modified Fenton Process for Decolorization of Dye Wastewater. Polish Journal of Environmental Studies, 14, 281-285