

بررسی اثر حضور همزمان یون برماید در حذف رنگ از فاضلاب نساجی توسط فرایند UV/Cl

سبحان قنبری^۱، علی فاتحی زاده^۲، فروزان همای^۳، انسبه طاهری^{۳*}

^۱ کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

^۲ دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

^۳ مرکز تحقیقات محیط زیست، پژوهشکده پیشگیری اولیه از بیماریهای غیرواگیر، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۴/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۵/۱۲

چکیده

زمینه و هدف: فرایندهای UV و کلرزنی به طور گسترده ای برای گندزدایی فاضلاب و آب استفاده می شوند. در سال های اخیر، از آنها به صورت تلفیقی تحت عنوان روش اکسیداسیون پیشرفته (AOP) معروف به فرایند UV/chlorine استفاده شده است. در فرایند UV/Cl، رادیکال های Cl^* ، Cl_2^{*-} و HO^* در طی فرایند تولید می شوند و قادر به حذف آلاینده های سخت تجزیه پذیر می-باشند. در این مطالعه اثر حضور همزمان برماید در کاربرد فرایند UV/Cl، جهت حذف رنگ از فاضلاب نساجی و فاضلاب سنتتیک حاوی Direct Red 83:1 (DR83:1) مورد مطالعه و بررسی قرار می گیرد.

مواد و روش ها: فاضلاب بکار رفته در این مطالعه از یکی از واحدهای نساجی استان اصفهان تهیه گردیده است. پارامترهای عملیاتی موثر بر فرایند از جمله دوز کلرین (۰/۲، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ میلی مول)، دوز برماید (۰/۲۵، ۱، ۱/۲۵ و ۱/۵ میلی مول) و pH های مختلف اولیه فاضلاب کارخانه نساجی (۳، ۵، ۷، ۸/۳ و ۱۱) جهت تعیین مقادیر بهینه فرایند به منظور حذف رنگ مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین اثر حضور برماید در فرایند UV/Cl در تخریب DR83:1 از فاضلاب سنتتیک در pH های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱).

یافته ها: بر اساس آزمایشات، نتایج نشان داد در هر ۲ فاضلاب، فرایند UV/Cl/Br عملکرد بهتری در حذف رنگ نسبت به فرایند UV/Cl ایفا می کند. مطلوب ترین عملکرد فرایند UV/Cl/Br جهت تخریب رنگ از فاضلاب نساجی در شرایط دوز برماید برابر با ۱/۲۵ میلی مول، دوز کلرین برابر با ۱/۵ میلی مول و pH واقعی اولیه فاضلاب برابر با ۸/۳ (راندمان حذف رنگ برابر با ۹۲/۰۴٪) حاصل می شود. بهینه عملکرد فرایند UV/Cl/Br در تخریب DR83:1 از فاضلاب سنتتیک در شرایط دوز برماید برابر ۵ میلی مول، دوز کلرین برابر با ۰/۱ میلی مول و pH برابر ۳ حاصل شد. پارامتر pH در هر ۲ فاضلاب مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که عملکرد مطلوب فرایند UV/Cl/Br جهت حذف رنگ از فاضلاب نساجی در pH های قلیایی رخ میدهد درحالیکه عملکرد فرایند UV/Cl جهت حذف DR83:1 از فاضلاب سنتتیک در pH های اسیدی مطلوب تر می باشد. اثر دوزهای مختلف پارامترهای کلیدی مشخص کرد که با افزایش بیش از حد دوز برماید و کلرین، عملکرد سیستم در راندمان حذف رنگ بهبود نمی یابد.

نتیجه گیری: فرایند اکسیداسیون پیشرفته UV/Cl دارای پتانسیل بالای حذف رنگ از فاضلاب می باشد و حضور یون برماید سبب افزایش کارایی این سیستم می گردد که به عنوان یک سیستم پایدار و توانمند میتواند در تصفیه رنگ از فاضلاب های صنایع نساجی مورد استفاده قرار گیرد.

کلید واژه: ماوراء بنفش، کلرین، برماید، فاضلاب نساجی، Direct Red 83:1

مقدمه

امروزه، فاضلاب به یک نگرانی بزرگ برای جامعه علمی در سراسر جهان تبدیل شده است. رنگ‌های مصنوعی معمولاً در صنایع متعددی از جمله چاپ، مواد غذایی، نساجی، کارخانه‌های خمیر کاغذ، آرایشی و بهداشتی و غیره استفاده می‌شوند و محیط زیست و موجودات زنده را با مشکل جدی مواجه می‌کنند. از این رو، حذف این فاضلاب‌های سمی یک نیاز زیست محیطی برای نجات کره زمین می‌باشد.^۱

فاضلاب‌های صنایع نساجی و رنگرزی حاوی آلاینده‌های آلی و معدنی از جمله رنگ‌های پایدار مختلف، سورفاکتانت‌ها، ترکیبات فنلی و فلزات سنگین مختلف می‌باشند.^۲ تخلیه مستقیم فاضلاب صنعت نساجی به محیط‌های پذیرنده با ایجاد رنگ و سمیت شدید به محیط آبی باعث آلودگی جدی محیط زیست می‌شود.^۳ با افزایش تقاضا برای محصولات نساجی و مصرف مقدار زیادی آب برای فرآوری آنها، صنایع نساجی به عنوان قوی ترین منبع آلودگی زیست محیطی در سراسر جهان در نظر گرفته می‌شوند.^۴ فاضلاب تولید شده از رنگرزی نساجی و تولید پارچه حدود ۱۵ تا ۲۵ درصد از فاضلاب صنعت نساجی را تشکیل می‌دهد. یک کارخانه نساجی به ازای هر کیلوگرم پارچه حدود ۲۰۰ لیتر آب مصرف می‌کند و در فرآیند رنگرزی حدود ۳۰ تا ۵۰ لیتر آب به ازای هر کیلوگرم پارچه مصرف می‌شود.^۵ از این رو، رنگ‌های تخلیه شده بر خواص زیبایی اکوسیستم‌های آبی تأثیر منفی می‌گذارند، از نفوذ نور خورشید جلوگیری می‌کنند، اکسیژن محلول در آب را کاهش می‌دهند^۶، مانع از فتوسنتز می‌شوند، به شدت بر زندگی آبزیان تأثیر می‌گذارند، تشکیل آمین‌های آروماتیک سرطانزا و جهش‌زا را می‌دهند و در نتیجه خطر قابل توجهی را برای زنجیره غذایی ایجاد می‌کنند.^{۷،۸} رنگ‌های آزو متشکل از گروه آزو حاوی دو اتم نیتروژن (N=N) هستند که بزرگترین گروه رنگ‌های مورد استفاده در صنعت نساجی می‌باشند.^۹ Direct Red 83:1 (DR83:1) با فرمول مولکولی

$C_{33}H_{20}N_6Na_4O_{17}S_4$ و جرم مولی ۹۹۲۷۷g/mol یکی از رنگ‌های معلق به گروه آزو می‌باشد.^{۱۰} تصفیه فاضلاب رنگی به عنوان یکی از اهداف جهانی در کنترل آلودگی محیط زیست در نظر گرفته شده است.^{۱۱} روش‌های شناخته شده فیزیکی-شیمیایی و تصفیه بیولوژیکی دارای معایب قابل توجهی از جمله آلودگی ثانویه، راندمان ضعیف و/یا زمان واکنش طولانی تر رنج می‌برند.^{۱۲،۱۳} فرآیندهای اکسیداسیون معمولی برای حذف رنگ‌ها و ساختار پیچیده ترکیبات آلی با مشکل رو به رو است. به منظور حل این مشکلات، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) برای تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل ($HO^\bullet$) به عنوان اکسیدانت قوی برای از بین بردن ترکیباتی که نمی‌توانند توسط اکسیدانت‌های معمولی اکسید شوند، توسعه داده شده‌اند.^{۱۴} فرآیندهای UV و کلرزنی به طور گسترده‌ای برای گندزدایی فاضلاب و آب استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر، از آنها به صورت تلفیقی تحت عنوان روش AOP معروف به UV/chlorine استفاده شده است.^{۱۵}

بسیاری از مطالعات نشان داده‌اند که فرآیند UV/Cl حذف ریزآلاینده‌ها تأثیر بهتری نسبت به استفاده از هر یک از آنها به تنهایی دارد.^{۱۶-۱۹} در این روش، گونه‌های کلرین واکنشی (از جمله $Cl^\bullet$ و $Cl_2^{\bullet-}$) و $HO^\bullet$ به منظور تخریب آلاینده‌های آلی استفاده می‌شوند.^{۲۰،۲۱} با افزودن یون برماید به فرایند UV/Cl، برماید آزاد به سرعت تشکیل می‌شود و توسط اشعه ماوراء بنفش فتولیز می‌شود که سبب تولید گونه‌های برماید واکنشی از جمله $Br^\bullet$ و $Br_2^{\bullet-}$ می‌شود و در نتیجه، منجر به افزایش سرعت تخریب آلاینده در طول فرایند UV/Cl خواهد شد.^{۲۲-۲۴} Wu و همکاران گزارش کرده‌اند که با استفاده از تابش اشعه ماوراء بنفش در ۲۵۴ نانومتر و افزودن کلر آزاد میزان حذف بسیار بالاتری برای رنگ Reactive Red 2 (RR2) نسبت به زمانی که از تابش اشعه ماوراء بنفش یا کلر به تنهایی استفاده شود، به دست می‌آید. همچنین افزایش دوز کلر آزاد باعث افزایش راندمان حذف RR2 توسط فرایند

مخلوط بود. تمامی آزمایشات بر روی یک همزن مغناطیسی (LABINCO MODEL L-71) با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه (RPM) در دمای اتاق با استفاده از محلول ۱ لیتر از فاضلاب خام کارخانه نساجی در دوزهای مختلف برمایید و کلرین و همچنین مقادیر متفاوت pH اولیه محلول در مدت زمان ۱۵ دقیقه جهت دستیابی به شرایط بهینه فرایند UV/Cl/Br انجام شدند. اثر برمایید بر فرایند UV/Cl در تخریب رنگ DR83:1 از فاضلاب سنتتیک نیز در مدت زمان ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. پس از اتمام زمان واکنش، هر یک از نمونه‌های مورد نظر برداشت شدند و بلافاصله به منظور جلوگیری از واکنش‌های بیشتر کلرین در محلول واکنشی، به نمونه‌ها تیوسولفات سدیم اضافه شد. سپس نمونه‌ها از صافی غشایی ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شدند^{۲۶} و در نهایت میزان جذب نور آنها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۳۰ نانومتر خوانده شد^{۲۷}. راندمان حذف رنگ از فاضلاب توسط معادله ۱ اندازه گیری شد.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن، C_0 و C_t به ترتیب غلظت رنگ در زمان شروع (صفر دقیقه) و غلظت رنگ در زمان t (دقیقه) بعد از واکنش می‌باشند. همچنین، ثابت نرخ سینتیکی درجه شبه اول (k_{app}) واکنش‌های انجام شده با استفاده از معادله ۲ سنجیده شد.

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = k_{app} t \quad (2)$$

یافته‌ها

۱.۳. مقایسه عملکرد فرایندهای UV/Cl/Br،

برمایید تنها، کلرزی و پرتو ماوراء بنفش تنها در

فاضلاب سنتتیک و فاضلاب واقعی

عملکرد فرایندهای مختلف جهت حذف رنگ از فاضلاب کارخانه نساجی و فاضلاب سنتتیک برای هر یک از محیط‌های

UV/Cl می‌شود^{۲۵}. هدف از این مطالعه بررسی اثر حضور برمایید بر فرایند UV/Cl به منظور حذف رنگ از پساب کارخانه نساجی و مقایسه آن با فاضلاب سنتتیک حاوی رنگ DR83:1 بود. همچنین با تغییر پارامترهای اصلی از جمله pH، مقدار دوز کلرین و برمایید، بهینه فرایند تعیین شد.

روش اجرای پژوهش

۱.۲. مواد و وسایل مورد نیاز

سدیم هیپوکلریت و سدیم برمایید به ترتیب از مجتمع شیمیایی صنعتی دکتر مجللی و سیگما-آلد ریچ خریداری شدند. رنگ DR83:1 از شرکت بهارجین خریداری شد. تمامی آزمایش‌ها توسط ظرف شیشه‌ای به حجم خالص ۱ لیتری پوشیده شده توسط فویل آلومینیومی مجهز به لامپ UV-C (40 W, λ_{max} : 254 nm, 220-240V, E27, Philips) انجام شدند. همچنین از تیوسولفات سدیم به منظور جلوگیری از ادامه روند واکنش توسط کلرین پس از زمان واکنش مورد نظر استفاده شد. به منظور تنظیم pH اولیه محلول واکنشی نیز از هیدروژن کلراید (HCl) و هیدروکسید سدیم (NaOH) استفاده شد.

۲.۲. نمونه‌برداری از فاضلاب کارخانه نساجی

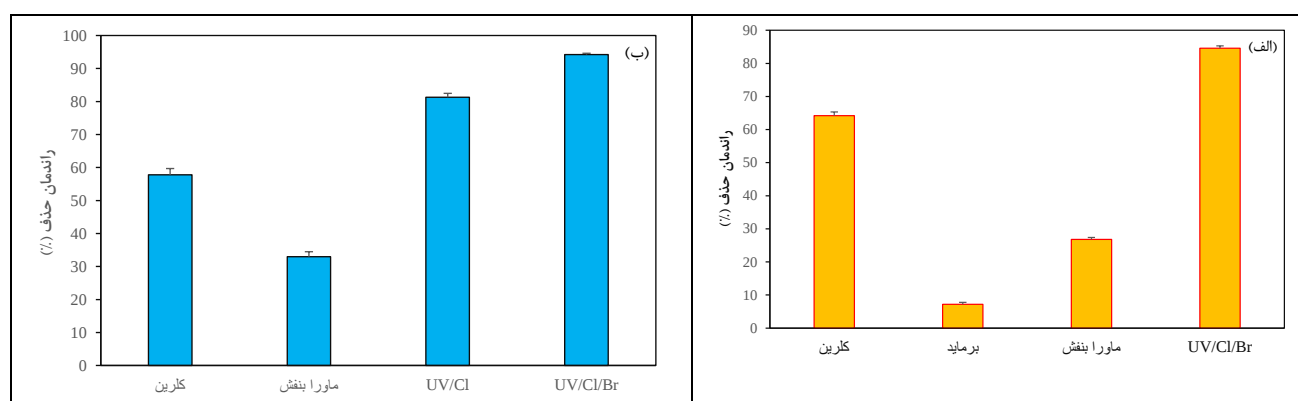
نمونه فاضلاب از یک واحد نساجی واقع در اصفهان، ایران برداشت شد که در تمامی طول مدت آزمایشات، در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شد تا خصوصیات آن تغییر نکند. مشخصات اصلی فاضلاب اندازه گیری شد و غلظت TDS آن برابر ۲۹۲۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت BOD برابر ۲۸۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت COD برابر ۱۲۹۵/۴ میلی گرم بر لیتر و pH برابر ۸/۳ بدست آمد.

۳.۲. روش انجام آزمایشات

سیستم UV/Cl/Br شامل یه لامپ اشعه ماوراء بنفش، یک ظرف شیشه‌ای و یک همزن مغناطیسی جهت یک دست شدن

آبی در شکل ۱ نمایش داده شده است. پس از گذشت ۱۵ دقیقه از زمان واکنش، راندمان حذف رنگ از فاضلاب نساجی توسط کلرین تنها، برماید تنها و پرتو ماورا بنفش تنها به ترتیب برابر با ۶۴/۲۱٪، ۷/۱۸٪ و ۲۶/۸٪ حاصل شد. در سیستم تلفیقی UV/Cl/Br راندمان حذف رنگ از فاضلاب نساجی افزایش یافت و به ۸۴/۵۶٪ رسید (شکل ۱الف)). در محیط فاضلاب سنتتیک، حذف رنگ DR83:1 با سرعت پایین تری انجام شد و زمان واکنش برای فرایند های مختلف ۶۰

دقیقه در نظر گرفته شد. پس از گذشت ۶۰ دقیقه از زمان واکنش، راندمان حذف رنگ DR83:1 از فاضلاب سنتتیک توسط کلرین تنها و پرتو ماورا بنفش تنها به ترتیب برابر با ۷۱/۷۳٪ و ۲/۹۲٪ حاصل شد. در فرایند تلفیقی UV/Cl راندمان حذف DR83:1 افزایش یافت و به ۸۷/۷۳٪ رسید. با افزودن یون برماید به فرایند UV/Cl، راندمان حذف DR83:1 به میزان ۱۲/۹٪ افزایش یافت (شکل ۱ب)).

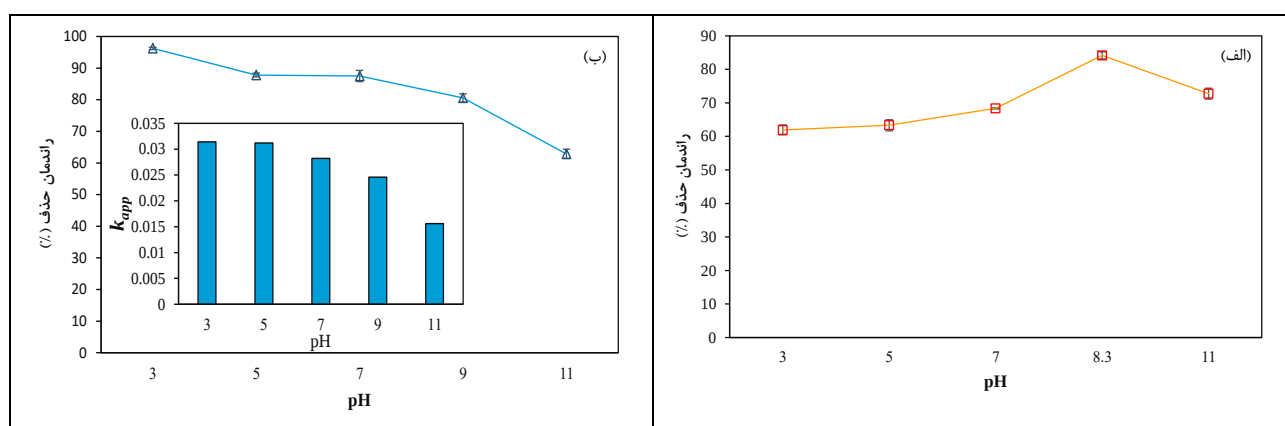


شکل ۱. عملکرد فرایند های مختلف جهت حذف رنگ از فاضلاب کارخانه نساجی. شرایط آزمایش: pH ۸/۳، دوز کلرین: ۱/۵ میلی مول، دوز برماید: ۱/۲۵ میلی مول، UV: ۴۰ وات، زمان واکنش: ۱۵ دقیقه. (ب) عملکرد فرایند های مختلف جهت حذف رنگ DR83:1 از فاضلاب سنتتیک. شرایط آزمایش: pH ۷، دوز کلرین: ۰/۱ میلی مول، دوز برماید: ۵ میلی مول، UV: ۴۰ وات، غلظت DR83:1: ۱۵ میلی گرم بر لیتر، زمان واکنش: ۶۰ دقیقه

۲.۳. اثر pH محلول بر عملکرد فرایند UV/Cl/Br در فاضلاب واقعی و فرایند UV/Cl در فاضلاب سنتتیک

شکل ۲الف)، اثر pH اولیه محلول بر راندمان حذف رنگ از فاضلاب کارخانه نساجی توسط فرایند UV/Cl/Br را نشان میدهد. همانطور که مشاهده می کنید، فرایند UV/Cl/Br در pH های اسیدی عملکرد ضعیف تری در مقایسه با pH های قلیایی در حذف رنگ فاضلاب کارخانه نساجی از خود نشان می دهد. همچنین، بهترین راندمان حذف نیز در pH واقعی فاضلاب (برابر با ۸/۳)، بدست آمد (راندمان ۸۴/۱۲٪ حاصل شد). در مقابل، نتایج متفاوتی در عملکرد فرایند UV/Cl در pH های مختلف جهت تخریب رنگ DR83:1 از فاضلاب

سنتتیک در مقایسه با فاضلاب نساجی مشاهده شد. در فرایند UV/Cl جهت تخریب رنگ DR83:1 از فاضلاب سنتتیک، راندمان حذف DR83:1 با افزایش pH، به طور مداوم کاهش یافت و از ۹۶/۲۴٪ در pH برابر با ۳ به ۶۲/۸۸٪ در pH برابر با ۱۱ رسید (شکل ۲ب)). مقدار k_{app} (محاسبه شده از شیب $\ln(C_t/C_0)$ -time) برای فرایند UV/Cl جهت تخریب DR83:1 در pH شدیداً قلیایی (pH برابر با ۱۱) نسبت به pH شدیداً اسیدی (pH برابر با ۳) به طور چشم گیری کاهش یافته و از ۰/۳۱۲ بر دقیقه به ۰/۰۱۵۶ بر دقیقه رسیده است. همچنین مشخص شد که به طور پیوسته با افزایش pH، مقدار k_{app} کاهش می یابد.

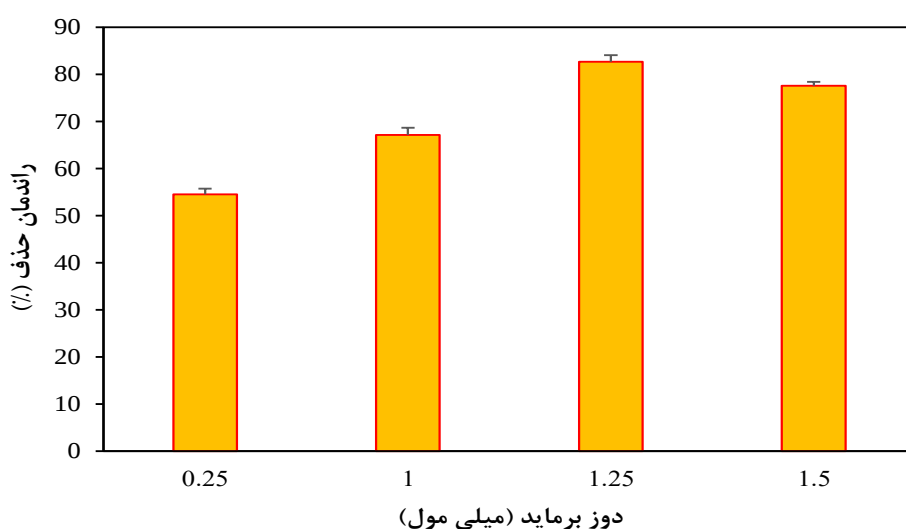


شکل ۲. (الف) راندمان حذف رنگ فاضلاب کارخانه نساجی توسط فرایند UV/Cl/Br در pH های مختلف. شرایط آزمایش: (دوز کلرین: ۰/۴ میلی مول، دوز برماید: ۱/۲۵ میلی مول، UV: ۴۰ وات، زمان واکنش: ۱۵ دقیقه). (ب) راندمان حذف DR83:1 از فاضلاب سنتتیک توسط فرایند UV/Cl در pH های مختلف (نمودار ستونی مقادیر k_{app} برای فرایند UV/Cl جهت تخریب DR83:1 از فاضلاب سنتتیک در pH های مختلف را نشان میدهد). شرایط آزمایش: (دوز کلرین: ۰/۴ میلی مول، UV: ۴۰ وات، غلظت DR83:1: ۱۵ میلی گرم بر لیتر، زمان واکنش: ۶۰ دقیقه).

برماید از ۰/۲۵ میلی مول تا ۱/۲۵ میلی مول، راندمان حذف رنگ افزایش یافت و از ۵/۵٪ به ۸۲/۷٪ رسید. با افزایش بیشتر دوز برماید (۱/۵ میلی مول)، عملکرد فرایند UV/Cl/Br دچار اختلال شد و راندمان حذف رنگ به ۷۷/۵۹٪ تنزل یافت.

۳،۳. اثر دوز های مختلف برماید بر عملکرد فرایند UV/Cl/Br

شکل ۳، اثر دوز های مختلف برماید بر عملکرد فرایند UV/Cl/Br جهت حذف رنگ از فاضلاب کارخانه نساجی را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می کنید، با افزایش دوز

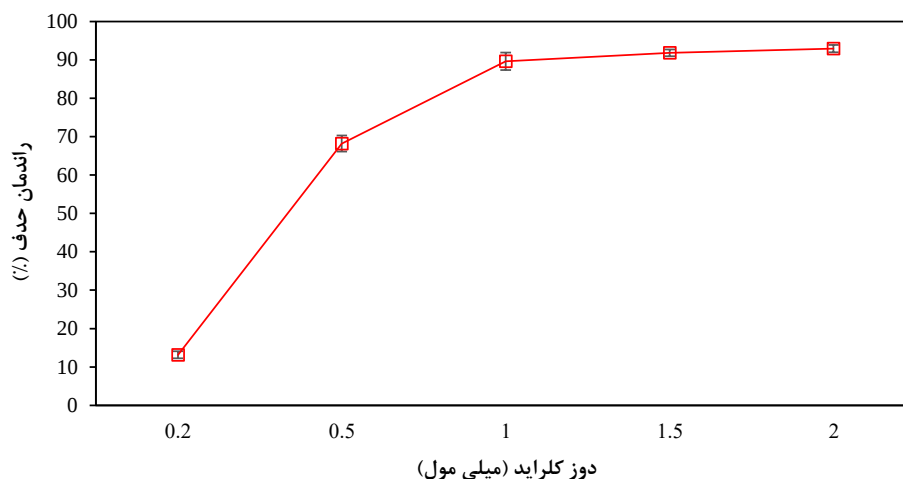


شکل ۳. راندمان حذف رنگ فاضلاب کارخانه نساجی توسط فرایند UV/Cl/Br در دوز های مختلف برماید. شرایط آزمایش: (pH ۸/۳، دوز کلرین: ۰/۴ میلی مول، UV: ۴۰ وات، زمان واکنش: ۱۵ دقیقه)

۴,۳. اثر دوز های مختلف کلرین بر عملکرد

فرایند UV/Cl/Br

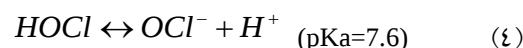
در مطالعه حاضر، اثر دوز های مختلف کلرین بر راندمان حذف رنگ فاضلاب کارخانه نساجی نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می کنید، با افزایش



شکل ۴. اثر دوز های مختلف کلرین بر عملکرد فرایند UV/Cl/Br جهت حذف رنگ فاضلاب کارخانه نساجی. شرایط آزمایش: pH: ۸/۳، دوز برماید: ۱/۲۵ میلی مول، UV: ۴۰ وات، زمان واکنش: ۱۵ دقیقه

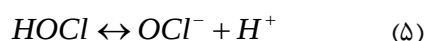
بحث

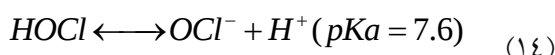
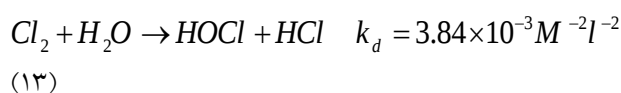
در فرایند کلرزنی، کلرین به میزان کمی تجزیه می شود و نیازمند عامل فعال کننده جهت تولید رادیکال های آزاد می باشد.^{۲۰} حضور کلرین در محلول آبی منجر به تولید کلرین آزاد از جمله HOCl و OCl⁻ می شود (معادله ۳ و ۴)، که به طور قابل ملاحظه ای غالب بودن هر یک از آنها به pH آب بستگی دارد.^{۲۰، ۲۸}



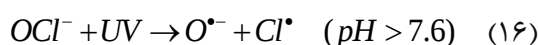
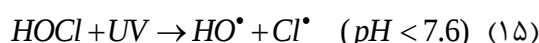
گونه های غالب کلرین در محلول واکنشی در pH کمتر از ۶,۵ و در pH بالاتر از ۸ به ترتیب HOCl و OCl⁻ می باشند. در pH برابر با ۷ نیز هر دو گونه HOCl و OCl⁻ حضور

دارند.^{۲۹، ۳۰} فتولایسز کلر در محلول آبی توسط اشعه ماوراء بنفش، منجر به تولید رادیکال هایی از جمله رادیکال هیدروکسیل (HO[•]) و گونه های کلرین واکنشی (شامل رادیکال کلرین (Cl[•])، آنیون دی کلرین (Cl₂[•]) و اکسید کلر (ClO[•])) می شود (معادله ۵ تا ۸)^{۲۱، ۳۱، ۳۲} که دارای پتانسیل اکسیداسیون بالایی می باشند و قادر به واکنش با ترکیبات آلی با نرخ واکنش بسیار بالا هستند.^{۲۱، ۳۳} دخالت این گونه ها در تخریب آلاینده های آلی مختلف به خوبی تایید شده است.^{۳۴}



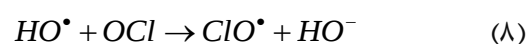


Cl[•] می تواند از طریق دریافت هیدروژن، انتقال الکترون و افزودن با مولکول های آلی واکنش نشان دهد، در حالی که مکانیسم های واکنش ClO[•] و Cl₂^{•-} عمدتاً بر اساس انتقال الکترون است. بالاترین راندمان حذف در pH ۳ مشاهده شده است، زیرا این فعالیت HClO در pH اسیدی به طور قابل توجهی بیشتر از pH های دیگر است. علاوه بر این، در pH ۳، مولکولهای Cl₂ با فعالیت بیشتر از HClO، وجود دارند.^{۴۱} با توجه به معادله (۱۵) و (۱۶)، یونهای OCl⁻ و HOCl می توانند با فوتون های UV در فرایند UV/کلر واکنش نشان داده و رادیکال کلر (Cl[•]) و رادیکال هیدروکسیل (OH[•]) تولید کنند.^{۳۰}

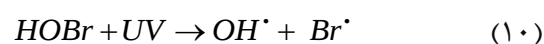


علاوه بر این، در مقایسه با HOCl، OCl⁻ دارای پتانسیل بالاتری برای ربایندگی رادیکالهای HO[•] و Cl[•] است.^{۲۹} بنابراین، اثر حذف در شرایط اسیدی بیشتر از شرایط قلیایی است.

در این مطالعه، عملکرد فرایند در حذف رنگ از فاضلاب نساجی در شرایط قلیایی نسبت به شرایط اسیدی بهتر بود، در حالیکه در فاضلاب سنتتیک حاوی رنگ DR83:1 با افزایش pH، راندمان حذف به طور مداوم کاهش یافت. در مطالعه ای که توسط Wang و همکاران انجام شد، نتایج نشان داد که افزایش pH در تخریب بعضی از آلاینده های میکروارگانیک، عملکرد سیستم UV/Cl را کاهش میدهد، که دلیل آنرا به واکنش پذیری بالای HOCl در pH اسیدی نسبت به pH های قلیایی نسبت داد؛ در مقابل، در تخریب بعضی از آلاینده های میکروارگانیک، با افزایش pH، عملکرد سیستم بهبود می یابد.



برماید می تواند کارایی فرایند UV/Cl در مکانیسم اکسیداسیون جهت حذف رنگ در محلول آبی را با تولید برماید آزاد (HOBr/OBr⁻) و برخی گونه های برماید واکنشی از جمله Br[•]، Br₂^{•-} و BrO[•] افزایش دهد (معادله ۹ تا ۱۲).^{۲۲، ۳۵، ۳۴}



به طور کلی با افزودن برماید به فرایند UV/Cl، طی واکنش برماید با کلرین آزاد (HOCl/OCl⁻)، برماید آزاد تشکیل میشود که به مراتب از کلرین آزاد واکنش پذیرتر می باشد.^{۳۶} در مطالعات گذشته، نتایج نشان داده است که حضور برماید، می تواند نقش موثری در عملکرد فرایند UV/Cl جهت حذف آلاینده از محلول آبی داشته باشد.^{۳۷، ۳۴} pH یکی از عوامل محیطی ضروری در تشکیل رادیکال های آزاد و یونیزاسیون آلاینده های آلی می باشد.^{۳۸}

در مطالعه حاضر، عملکرد فرایند UV/Cl برای جدا سازی رنگ از محلول های آبی و فرایند UV/Cl/Br برای جدا سازی رنگ از فاضلاب واقعی مورد بررسی قرار گرفت. برای فرایند فوتولیز UV، بازده اکسیداسیون DR83:1 با تغییر pH به طور قابل توجهی تغییر نکرده است. با حل شدن NaOCl در محلول آبی، تولید کلر آزاد به شکل یونهای OCl⁻ و HOCl طبق آنچه در معادله ۱۳ و ۱۴ آمده است، ایجاد شد، و فراوانی گونه های OCl⁻ و HOCl بستگی زیادی به pH محلول دارد.^{۳۹، ۴۰، ۴۱}

که دلیل آنرا می‌توان به کاهش تولید $OH^\bullet$ و $Cl^\bullet$ و افزایش تولید $ClO^\bullet$ در pH های بالاتر نسبت داد ^{۴۱، ۳۸}.

در فاضلاب نساجی نتایج نشان داد که با افزایش دوز برماید تا ۱/۲۵ میلی مول، راندمان حذف رنگ به طور چشمگیری افزایش یافت که دلیل آنرا میتوان به افزایش غلظت $HO^\bullet$ ، $Br^\bullet$ ، $Br_2^{\bullet-}$ و $HOBr$ در فاضلاب نسبت داد ^{۲۲}. همچنین در نتیجه واکنش Br^- با $Cl^\bullet$ و $Cl_2^{\bullet-}$ ، $BrCl^{\bullet-}$ تشکیل میشود که میتواند در بهبود عملکرد فرایند UV/Cl نقش داشته باشد ^{۴۲}. درحالیکه افزایش بیش از حد دوز برماید، می‌تواند بر مسیر تشکیل رادیکال ها اثر معکوس گذاشته و عملکرد فرایند UV/Cl را کاهش دهد ^{۳۳}.

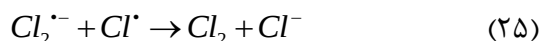
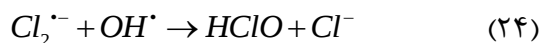
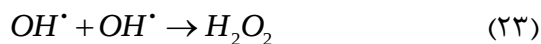
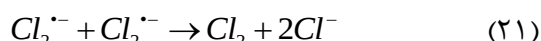
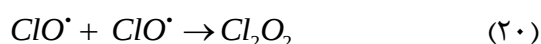
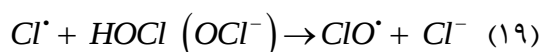
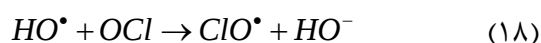
با افزایش دوز کلر، غلظت رادیکال های تولیدی $Cl^\bullet$ و $HO^\bullet$ افزایش می‌یابد که منجر به افزایش سرعت حذف رنگ فاضلاب کارخانه نساجی می‌شود. این نتایج مطابق با نتایج کیم و همکاران است که بیان کردند مقادیر k_{obs} به طور خطی از کلر ۵ تا ۱۵ میلی گرم در لیتر افزایش یافته است اما برای سطوح بالاتر به دلیل نقش مهارکننده مقادیر بیش از حد کلر برای $Cl^\bullet$ و $HO^\bullet$ رادیکال ها، اینگونه نیست ^{۴۳}.

با افزایش بیش از حد دوز کلر، تولید کلرین آزاد ($HOCl$ و OCl^-) مهار و تشکیل $ClO^\bullet$ حاصل میشود که سبب تولید اکسیدانت ضعیف Cl_2O_2 می‌شود (معادله ۱۷ تا ۲۰) ^{۲۰}، که در نتیجه منجر به کاهش عملکرد بهینه فرایند می‌شود. ^{۲۱} تولید بیش از حد رادیکال های آزاد، ممکن است اثر بازدارندگی داشته باشد که در آن، نو ترکیبی $Cl^\bullet$ ، $OH^\bullet$ و $Cl_2^{\bullet-}$ منجر به تشکیل Cl_2 ، H_2O_2 ، Cl^- می‌شود (۲۱-۲۳).

باید در نظر داشت که حضور بیش از حد رادیکال های دی کلر می‌توانند اثر بازدارندگی را برای $Cl^\bullet$ و $OH^\bullet$ داشته باشند (۲۴-۲۵) ^{۲۰}. چنین پدیده ای به طور گسترده برای بسیاری از AOP ها گزارش شده است ^{۴۴، ۴۵}.

این واکنش‌ها، از واکنش‌های رادیکالی که واکنش‌های اصلی برای تجزیه مواد آلی هستند جلوگیری می‌کنند ^{۲۰}.

فاضلاب واقعی نساجی، حاوی ترکیبات آلی و غیر آلی فراوانی می‌باشد که عملکرد فرایند های تصفیه را می‌تواند مختل کند. نتایج مشابهی در سایر مطالعات ^{۴۳، ۴۶} مشاهده و گزارش شد که می‌تواند مربوط به اشباع شدن رادیکال‌های $Cl^\bullet$ و $HO^\bullet$ تولید شده با 1: DR83 باشد و بنابراین رادیکال‌های $Cl^\bullet$ و $HO^\bullet$ را در حضور کلر اضافی سرکوب می‌کرد تا OCl^- کمتر واکنش پذیر تولید شود و سپس تولید رادیکال به دلیل کاهش انتقال محلول کاهش می‌یابد ^{۴۷}.



نتیجه گیری

مطالعه حاضر، عملکرد فرایند UV/Cl/Br بر توانایی حذف رنگ از فاضلاب کارخانه نساجی و فاضلاب سنتتیک حاوی رنگ 1:DR83 را نشان می‌دهد. عملکرد فرایند UV/Cl/Br در pH های اولیه مختلف محلول، دوز برماید و دوز کلرین مورد ارزیابی قرار گرفت و بهینه عملکرد فرایند به منظور حذف رنگ فاضلاب کارخانه نساجی بدست آمد. نتایج نشان داد که بهترین راندمان حذف رنگ (۹۲/۰۴٪) در pH واقعی فاضلاب برابر ۸/۳، دوز برماید برابر ۱/۲۵ میلی مول و

دوز کلرین برابر ۱/۵ میلی مول بدست می‌آید. همچنین عملکرد مطلوب فرایند حذف رنگ DR83:1 از فاضلاب سنتتیک در pH برابر ۳، دوز برماید ۵ میلی مول و دوز کلرین برابر ۰/۱ میلی مول حاصل شد. در طول تمامی آزمایشات از لامپ اشعه ماوراء بنفش با توان ۴۰ وات استفاده شد. به طور کلی فرایند اکسیداسیون پیشرفته UV/Cl دارای پتانسیل بالای حذف رنگ از فاضلاب می‌باشد و افزودن یون برماید به محلول واکنشی، منجر به افزایش کارایی این سیستم

می‌گردد که به عنوان یک سیستم پایدار و قدرتمند می‌تواند در تصفیه رنگ از فاضلاب های صنایع حاوی رنگ مورد استفاده قرار گیرد.

سپاس گذاری

این پژوهش، با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی اصفهان (کد پژوهشی ۱۹۹۳۵۹ و کد مصوبه اخلاق IR.MUI.RESEARCH.REC.1399.452) انجام شد.

References

1. Benkaddour S, Slimani R, Hiyane H, et al. Removal of reactive yellow 145 by adsorption onto treated watermelon seeds: Kinetic and isotherm studies. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 2018;10(August): 16-21.
2. Kishor R, Purchase D, Saratale GD, et al. Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021;9(2): 105012.
3. Katsumata H, Koike S, Kaneco S, et al. Degradation of Reactive Yellow 86 with photo-Fenton process driven by solar light. *Journal of Environmental Sciences* 2010;22(9): 1455-61.
4. Iqbal A, Ali N, Shang ZH, et al. Decolorization and toxicity evaluation of simulated textile effluent via natural microbial consortia in attached growth reactors. *Environmental Technology and Innovation* 2022;26: 102284.-
5. Garg N, Garg A, Mukherji S. Eco-friendly decolorization and degradation of reactive yellow 145 textile dye by *Pseudomonas aeruginosa* and *Thiosphaera pantotropha*. *Journal of Environmental Management* 2020;263: 110383.
6. Xie XH, Zheng XL, Yu CZ, et al. High-efficient biodegradation of refractory dye by a new bacterial flora DDMY1 under different conditions. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2020;17(3): 1491-502.
7. Patil NN, Shukla SR. Degradation of Reactive Yellow 145 dye by persulfate using microwave and conventional heating. *Journal of Water Process Engineering* 2015;7: 314-27.
8. Lade H, Kadam A, Paul D, Govindwar S. Biodegradation and detoxification of textile azo dyes by bacterial consortium under sequential microaerophilic/aerobic processes. *EXCLI journal* 2015;14: 158.
9. Katsumata H, Koike S, Kaneco S, et al. Degradation of Reactive Yellow 86 with photo-Fenton process driven by solar light. *J Environ Sci (China)* 2010;22(9): 1455-61.
10. Pellicer JA, Rodríguez-López MI, Fortea MI, et al. Removing of Direct Red 83:1 using α - and HP- α -CDs polymerized with epichlorohydrin: Kinetic and equilibrium studies. *Dyes and Pigments* 2018;149: 736-46.
11. Khatri A, Peerzada MH, Mohsin M, White M. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. *Journal of Cleaner Production* 2015;87: 50-7.
12. Banat IM, Nigam P, Singh D, Marchant R. Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review. *Bioresource technology* 1996;58(3): 217-27.
13. Gupta VK, Ali I, Saleh TA, et al. Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview. *RSC Advances* 2012;2(1-۶۳۸۰): (۶۸).
14. Al-Kdasi A, Idris A, Saed K, Guan CT. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes—a review. *Global nest: the Int J* 2004;6(3): 222-30.
15. Ruan X, Xiang Y, Shang C, et al. Molecular characterization of transformation and halogenation of natural organic matter during the UV/chlorine AOP using FT-ICR mass spectrometry. *Journal of Environmental Sciences (China)* 2021;102: 24-36.
16. Wang D, Bolton JR, Andrews SA, Hofmann R. Formation of disinfection by-products in the ultraviolet/chlorine advanced oxidation process. *Sci Total Environ* 2015;518-519: 49-57.
17. Sun P, Lee W-N, Zhang R, Huang C-H. Degradation of DEET and Caffeine under UV/Chlorine and Simulated Sunlight/Chlorine Conditions. *Environmental Science & Technology* 201۷۳-۱۳۲۶۵ : (۲۴)۵۰;۶
18. Wang WL, Wu QY, Huang N, et al. Synergistic effect between UV and chlorine (UV/chlorine) on the degradation of carbamazepine: Influence factors and radical species. *Water Res* 2016;98: 190-8.
19. Li GQ, Wang WL, Huo ZY, et al. Comparison of UV-LED and low pressure UV for water disinfection: Photoreactivation and dark repair of *Escherichia coli*. *Water Res* 2017;126: 134-43.
20. Nikravesh B, Shomalnasab A, Nayyer A, et al. UV/Chlorine process for dye degradation in aqueous solution: Mechanism, affecting factors and toxicity evaluation for textile wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2020;8(5): 104244.

21. Gao Y-q, Gao N-y, Chen J-x, et al. Oxidation of β -blocker atenolol by a combination of UV light and chlorine: Kinetics, degradation pathways and toxicity assessment. *Separation and Purification Technology* 2020;231: 115927.
22. Hua Z, Li D, Wu Z, et al. DBP formation and toxicity alteration during UV/chlorine treatment of wastewater and the effects of ammonia and bromide. *Water Research* 2021;188.
23. Belghit A, Merouani S, Hamdaoui O, et al. The multiple role of inorganic and organic additives in the degradation of reactive green 12 by UV/chlorine advanced oxidation process. *Environmental Technology* 2020: 1-13.
24. Xiang H, Shao Y, Gao N, et al. The influence of bromide on the degradation of sulfonamides in UV/free chlorine treatment: Degradation mechanism, DBPs formation and toxicity assessment. *Chemical Engineering Journal* 2019;362: 692-701.
25. Wu Q, Li Y, Wang W, et al. Removal of C.I. Reactive Red 2 by low pressure UV/chlorine advanced oxidation. *J Environ Sci (China)* 2016;41: 227-34.
26. Xiong R, Lu Z, Tang Q, et al. UV-LED/chlorine degradation of propranolol in water: Degradation pathway and product toxicity. *Chemosphere* 2020;248.
27. GilPavas E, Correa-Sanchez S. Assessment of the optimized treatment of indigo-polluted industrial textile wastewater by a sequential electrocoagulation-activated carbon adsorption process. *Journal of Water Process Engineering* 2.۱۰۱۳۰۶:۳۶;۰۲۰.
28. Wu Q, Li Y, Wang W, et al. Removal of C.I. Reactive Red 2 by low pressure UV/chlorine advanced oxidation. *Journal of Environmental Sciences* 2016;41: 227-34.
29. Lee J-E, Kim M-K, Lee J-Y, et al. Degradation kinetics and pathway of 1H-benzotriazole during UV/chlorination process. *Chemical Engineering Journal* 2019;359: 1502-8.
30. Meghlaoui FZ, Merouani S, Hamdaoui O, et al. Rapid catalytic degradation of refractory textile dyes in Fe (II)/chlorine system at near neutral pH: radical mechanism involving chlorine radical anion (Cl_2^-)-mediated transformation pathways and impact of environmental matrices. *Separation and Purification Technology* 2019;227: 115685.
31. Fang J, Zhao Q, Fan C, et al. Bromate formation from the oxidation of bromide in the UV/chlorine process with low pressure and medium pressure UV lamps. *Chemosphere* 2017;183: 582-8.
32. Zhao Q, Shang C, Zhang X. Effects of bromide on UV/chlorine advanced oxidation process. *Water Science and Technology: Water Supply* 2009;9(6): 627.۳۴-
33. Jamal MA, Muneer M, Iqbal M. Photo-degradation of monoazo dye blue 13 using advanced oxidation process. *Chem Int* 2015;1(1): 2-6.
34. Guo K, Wu Z, Fang J. UV-based advanced oxidation process for the treatment of pharmaceuticals and personal care products. *Contaminants of emerging concern in water and wastewater: Elsevier*; 2020. p. 367-408.
35. Gao Z-C, Lin Y-L, Xu B, et al. Effect of bromide and iodide on halogenated by-product formation from different organic precursors during UV/chlorine processes. *Water research* 2020;182: 116035.
36. Zhang X, Guo K, Wang Y, et al. Roles of bromine radicals, HOBr and Br₂ in the transformation of flumequine by the UV/ chlorine process in the presence of bromide. *Chemical Engineering Journal* 2020;400.
37. Cheng S, Zhang X, Yang X, et al. The Multiple Role of Bromide Ion in PPCPs Degradation under UV/Chlorine Treatment. *Environmental Science and Technology* 2018;52(4): 1806-16.
38. Wang C, Ying Z, Ma M, et al. Degradation of micropollutants by UV-chlorine treatment in reclaimed water: pH effects, formation of disinfectant byproducts, and toxicity assay. *Water* 2019;11(12): 2639.
39. Wu Z, Guo K, Fang J, et al. Factors affecting the roles of reactive species in the degradation of micropollutants by the UV/chlorine process. *Water research* 2017;126: 351-60.
40. from: WdvDRA. <http://www.worlddyevariety.com/direct-dyes/direct-red-83.html>.
41. Kim T-K, Moon B-R, Kim T, et al. Degradation mechanisms of geosmin and 2-MIB during UV

- photolysis and UV/chlorine reactions. Chemosphere 2016;162: 157-64.
42. Zhang X, Guo K, Wang Y, et al. Roles of bromine radicals, HOBr and Br₂ in the transformation of flumequine by the UV/chlorine process in the presence of bromide. Chemical Engineering Journal 2020;400: 125222.
43. Lee J-Y, Lee Y-M, Kim T-K, et al. Degradation of cyclophosphamide during UV/chlorine reaction: Kinetics, byproducts, and their toxicity. Chemosphere 2021;268: 128817.
44. Bekkouche S, Merouani S, Hamdaoui O, Bouhelassa M. Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO₂/persulfate treatment: Implication of sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2017;345: 80-91.
45. Ferkous H, Merouani S, Hamdaoui O, Pétrier C. Persulfate-enhanced sonochemical degradation of naphthol blue black in water: evidence of sulfate radical formation. Ultrasonics sonochemistry 2017;34: 580-7.
46. Gao Y-q, Zhang J, Li C, et al. Comparative evaluation of metoprolol degradation by UV/chlorine and UV/H₂O₂ processes. Chemosphere 2020;243: 125325.
47. Xiong R, Lu Z, Tang Q, et al. UV-LED/chlorine degradation of propranolol in water: degradation pathway and product toxicity. Chemosphere 2020;248: 125957.

Investigating the effect of the simultaneous presence of bromide ions in the removal of dye from textile wastewater by the UV/Cl process

Sobhan Ghanbari ^{1,2}, Ali Fatehizadeh ^{2,3}, Forouzan Hemami ^{2,3}, Ensiyeh Taheri ^{*2,3}

¹ Student Research Committee, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

² School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

³ Environment Research Center, Research Institute for Primordial Prevention of Non-Communicable Disease, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

Email: e_taheri_83@yahoo.com

Received: 19 July 2022, Accepted: 3 August 2022

ABSTRACT

Background and Objective: UV and chlorination processes are widely used for wastewater and water disinfection. In recent years, they have been used integrative under the name of Advance oxidation process (AOP) method known as UV/chlorine process. In the UV/Cl process, $\text{Cl}^\bullet$, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, and $\text{HO}^\bullet$ radicals are produced during the process and are able to remove hard degradable pollutants. In this study, the effect of the simultaneous presence of bromide in the application of UV/Cl process to dye removal from textile wastewater and synthetic wastewater containing Direct Red 83:1 (DR83:1) is studied and investigated.

Materials and Methods: The wastewater used in this study was prepared from one of the textile units of Isfahan province. Operating parameters affecting the process including chlorine dose (0.2, 0.5, 1, 1.5 and 2 mmol), bromide dose (0.25, 1, 1.25 and 1.5 mmol) and Different initial pH values of textile industry wastewater (3, 5, 7, 8.3, and 11) were investigated to determine the optimal values of the process for dye removal. Also, the effect of the presence of bromide in the UV/Cl process in the degradation of DR83:1 from synthetic wastewater at different pH has been investigated (3, 5, 7, 9 and 11).

Results: Based on the experiments, the results showed that in both wastewaters, the UV/Cl/Br process performs better in dye removal than the UV/Cl process. The most favorable performance of the UV/Cl/Br process for dye degradation from textile wastewater was achieved under the conditions of bromide dose equal to 1.25 mmol, chlorine dose equal to 1.5 mmol and the actual initial pH of the wastewater equal to 8.3 (dye removal efficiency equal to 92.04 %). The optimal performance of the UV/Cl/Br process in the degradation of DR83:1 from synthetic wastewater was obtained under the conditions of bromide dose of 5 mmol, chlorine dose of 0.1 mmol and pH of 3. The pH parameter was investigated in both wastewaters and the results showed that the optimal performance of the UV/Cl/Br process to remove dye from textile wastewater occurs in alkaline pHs, while the performance of the UV/Cl process to remove DR83:1 from synthetic wastewater in Acidic pHs is more favorable. The effect of different dosages of key parameters revealed that by increasing the dosage of bromine and chlorine, the performance of the system in dye removal efficiency does not improve.

Conclusion: The UV/Cl advanced oxidation process has a high potential to remove dye from wastewater, and the presence of bromide ion increases the efficiency of this system, which can be used as a stable and capable system in dye treatment from textile industry wastewater

Keywords: Ultraviolet radiation, chlorine, bromide, textile wastewater, Direct Red 83:1