

Efficiency of Mn^{2+}/H_2O_2 Process in Removal of Reactive Blue 19 Dyes from Aquatic Environments

Samadi M.T¹, Ahmadi S², Poureshgh Y³, Shabanloo A³, Rahmani Z³, Vanaei Tabar M*⁴

1. Professor, Department of Environmental Health Engineering, Research Center for Health Sciences, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, IRAN

2. Quality control experts and laboratory affairs, Ardabil Province Water and Wastewater Company, Ardabil, IRAN.

3. PhD Student of Environmental Health Engineering, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, IRAN

4. Expert operation Hamadan Abfar, Hamadan, IRAN.

* *Corresponding author.* Tel: +989189140262, Fax: +988118380509, E-mail: m.vanaei1367@gmail.com

Received: Aug 22, 2016 Accepted: Oct 24, 2016

ABSTRACT

Background & objectives: Colored wastewater is important due to presence of toxic and persistent compounds. Several studies have been done on its treatment in recent years. Advanced oxidation processes have been used to remove organic compounds from aqueous environments. The aim of this study was to evaluate efficiency of the Mn^{2+}/H_2O_2 in removal of Reactive Blue 19 from aqueous solutions.

Methods: This experimental study was performed in a 1L batch reactor. Studied variables include pH, Mn (II) concentration, H_2O_2 concentration, exposure time, and initial dye concentration. Dye concentrations were measured by a spectrophotometer at the wavelength of 592 nm. The removal reaction kinetic was studied in optimal conditions.

Results: Maximum removal efficiency was observed at pH=3 and the efficiency decreased by increasing pH. However, removal efficiency was increased by increasing Mn^{2+} concentration and the maximum efficiency occurred at the concentration of 3 g/l. Process efficiency at the H_2O_2 concentration of 4 mol/L was maximum and the efficiency reduced by increasing H_2O_2 level. The efficiency also reduced to about 75.5% by increasing dye concentration to 300 mg/l. At optimal condition (pH=3, H_2O_2 concentration = 4 ml/l, Mn (II) concentration=3 g/l and initial dye concentration=25mg/l) the color removal efficiency was 99.56% after 120 minutes and the process followed second order kinetics' equation.

Conclusion: According to the results, H_2O_2 activated with Mn^{2+} catalyst can be an alternative process for removing Reactive Blue 19 from aqueous environments.

Keywords: Manganese (II); Hydrogen Peroxide; Reactive Blue 19; Advanced Oxidation; Aquatic Environments.

بررسی کارایی فرایند Mn^{2+}/H_2O_2 در حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ (Reactive Blue 19) از محیط‌های آبی

محمد تقی صمدی^۱، ستار احمدی^۲، یوسف پور عشق^۳، امیر شعبانلو^۳، زهرا رحمانی^۳، محمد ونائی تبار^{۴*}

۱. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
 ۲. کارشناس کنترل کیفیت و امور آزمایشگاهی آب‌بار اردبیل، اردبیل، ایران
 ۳. دانشجوی دکتری تخصصی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
 ۴. کارشناس بهره‌برداری آب‌بار همدان، همدان، ایران
 * نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۸۹۱۴۰۲۶۲. فکس: ۰۸۱۱۸۳۸۰۵۰۹. ایمیل: m.vanaei1367@gmail.com

چکیده

زمینه و هدف: فاضلاب‌های رنگی به علت دارا بودن ترکیبات سمی و پایدار بسیار حائز اهمیت هستند و در سال‌های اخیر مطالعات متعددی جهت تصفیه آن‌ها صورت گرفته است. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به‌طور مؤثری برای حذف ترکیبات آلی از محیط‌های آبی استفاده شده است. هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرایند Mn^{2+}/H_2O_2 در حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ از محیط‌های آبی بود.

روش کار: این مطالعه تجربی در یک راکتور ناپیوسته به حجم مفید ۱L انجام شد. متغیرهای مورد مطالعه در فرآیند شامل pH، غلظت Mn^{2+} ، غلظت H_2O_2 ، زمان تماس و غلظت اولیه رنگ بود. اندازه‌گیری غلظت رنگ با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۹۲ انجام شد و در شرایط بهینه سینتیک واکنش حذف مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها: با توجه به نتایج pH ۳ بیشترین راندمان را دارد و با افزایش pH راندمان کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت Mn^{2+} راندمان افزایش یافته و بیشترین راندمان در غلظت ۳ g/L دیده می‌شود. کارایی فرایند در غلظت H_2O_2 ۴ ml/L بیشینه بوده و با افزایش غلظت از این مقدار راندمان کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت رنگ تا ۳۰۰ mg/L راندمان کاهش یافته و به حدود ۷۵/۵ درصد می‌رسد. در شرایط بهینه pH ۳، پروکسید هیدروژن ۴ ml/L، غلظت متنگز (II) ۳ g/L و غلظت اولیه رنگ ۲۵ mg/L پس از ۱۲۰ min راندمان حذف این رنگ ۹۹/۵۶ درصد بود. واکنش حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند.

نتیجه گیری: مطابق با نتایج حاصل H_2O_2 فعال‌سازی شده با کاتالیست Mn^{2+} می‌تواند یک فرآیند جایگزین برای حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ از محیط‌های آبی باشد.

واژه‌های کلیدی: متنگز (II)، پروکسید هیدروژن، راکتیو آبی ۱۹، اکسیداسیون پیشرفته، محیط‌های آبی

پذیرش: ۹۵/۸/۳

دریافت: ۹۵/۶/۱

مقدمه

صنایع به دلیل استفاده از انواع رنگ‌ها در فرآیندهای مختلف تولید و پردازش محصولات، فاضلاب حاصل نیز به شدت رنگی بوده و می‌بایست قبل از تخلیه به محیط زیست تصفیه گردد. فاضلاب حاصل از این گونه صنایع به دلیل مصرف آب زیاد در فرآیندهای تولید، دارای حجم بسیار بالایی می‌باشد (۵، ۴). علاوه بر صنایع نساجی، سایر صنایع از قبیل صنایع غذایی، چرم‌سازی، کاغذ‌سازی، روغن‌های جلادهنده، صنایع داروئی،

تخلیه فاضلاب‌های صنعتی به محیط زیست باعث ایجاد نگرانی‌های زیادی در مورد آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی و تخریب محیط زیست شده است. فاضلاب صنایع به دلیل دارا بودن انواع آلاینده‌ها با کمیت و کیفیت متغیر از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد (۱-۳). صنایع نساجی و رنگرزی به عنوان یکی از صنایع مهم و پایه حائز اهمیت است. در این گونه

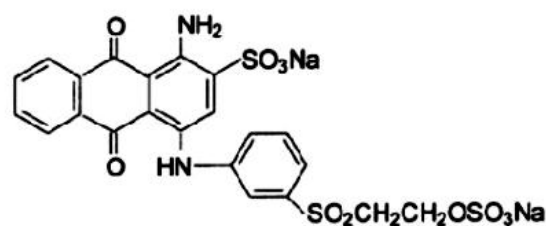
انعقاد، اکسیداسیون پیشرفته، فرآیندهای ترکیبی شیمیایی و بیوشیمیایی، جذب سطحی و تصفیه غشایی اشاره کرد. هر کدام از این روش‌ها راندمان حذف، مزایا، معایب و هزینه‌های سرمایه‌گذاری و بهره‌برداری متفاوتی دارند (۱۸-۱۶). حذف آلاینده‌ها در فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل (OH^0) قدرت اکسیداسیون بالا بوده که بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کنند (۲۰، ۱۹). این رادیکال‌ها ناپایدار و به شدت فعال بوده که از طریق واکنش‌های شیمیایی و یا فتوشیمیایی در محل تولید می‌شوند. رادیکال‌های آزاد اکسید کننده قوی بوده و به سرعت به مولکول‌های مواد آلی حمله کرده و یک اتم هیدروژن از ساختار مواد آلی جدا می‌کنند (۲۱).

واکنش شیمیایی پر اکسید هیدروژن بسیار پیچیده است اما پتانسیل آن در از بین بردن طیف وسیعی از آلاینده‌ها بسته به شرایط بسیار بالا است. آهن دو و سه ظرفیتی قادرند ایجاد رادیکال هیدروکسیل از پر اکسید هیدروژن را کاتالیز کنند. این کاتالیست‌ها را می‌توان به صورت دستی به سیستم افزود. فلزاتی که علاوه بر آهن قادرند این واکنش را کاتالیز کنند شامل: مولیبدن (۲۲)، روتنیوم (۲۳) و منگنز می‌باشد که منگنز در بین آنها استثنای است (۲۴). فلزات ذکر شده به استثناء آهن و منگنز در مقداری که می‌توانند استفاده شوند تا مشکل ساز نباشند کارآمد نیستند. علاوه بر این هزینه و سمیت، کاربرد آنها را نامناسب ساخته است (۲۴). طبق گزارشات داده شده رادیکال‌های فعال می‌توانند از طریق سیستم‌های ذیل ایجاد شوند: سیستم MnO_2/H_2O_2 (۲۶، ۲۵) سیستم $Mn_3O_4/SBA-15$ (۲۷) تولید $H_2O_2^*$ ، O_2^* در سیستم MnO_2/H_2O_2 - (۲۴) تولید HO_2^* ، O_2^* در سیستم $pyrolusite/H_2O_2$ (۲۵) تولید O_2^* در سیستم $birnessite/H_2O_2$ (۲۶).

هدف این پژوهش بررسی کارایی حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ با استفاده از فرایند Mn^{2+}/H_2O_2 از

آرایشی و صنایعی از این قبیل نیز فاضلاب رنگی تولید می‌کنند ولی شدت رنگ این گونه فاضلاب‌ها نسبت به صنایع نساجی کمتر می‌باشد. فاضلاب صنایع نساجی علاوه بر دارا بودن مواد رنگی، حاوی مواد دیگری از قبیل مواد شیمیایی آلی، نمک‌های غیر آلی، فلزات سنگین و سورفاکتانت‌های غیر یونی می‌باشند. همچنین در این نوع فاضلاب‌ها نسبت BOD به COD کمتر بوده بنابراین تصفیه بیولوژیکی این فاضلاب‌ها بسیار مشکل می‌باشد (۸-۶).

رنگ‌های راکتیو، رنگ‌های محلول در آب و آنیونی هستند. این رنگ‌ها، تکنیک‌های کاربردی آسان و مصرف انرژی پایین داشته و به میزان زیادی در صنایع نساجی مصرف می‌شوند، بنابراین، حذف آنها حائز اهمیت زیادی است. رنگ‌های آنتراکوئینون بعد از رنگ‌های آزو، دومین گروه از رنگ‌های مصرفی نساجی می‌باشند (۹-۱۱). رنگ راکتیو آبی ۱۹ با ساختار شیمیایی $(C_{22}H_{16}O_{11}N_2S_3Na_2)$ از نظر عامل رنگی، جزو رنگ‌های آنتروکوئینون بوده و به فرایند اکسیداسیون شیمیایی بسیار مقاوم است (۱۲، ۱۳). شکل ۱ ساختار شیمیایی رنگ راکتیو آبی ۱۹ را نشان می‌دهد (۱۴).



شکل ۱. ساختار شیمیایی رنگ راکتیو آبی ۱۹

رنگ‌های راکتیو سولفوناته بسیار محلول در آب بوده، بنابراین جذب آنها بر روی توده‌های بیولوژیکی ضعیف است و تحت شرایط هوایی تجزیه نمی‌شوند (۱۵).

در سال‌های اخیر روش‌های مختلفی برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی پیشنهاد شده و مورد استفاده قرار گرفته است. از جمله روش‌های موجود برای حذف رنگ می‌توان به روش هضم هوایی و بی‌هوایی،

خطی به کمک نرم افزار Excel، خط راستی بر روی نقاط استاندارد برازش داده شده و معادله خط، همراه با مقدار ضریب تعیین (R^2) برای هر رنگ محاسبه گردید. جهت تهیه محلول مادر از رنگ ۱ g از رنگ RB 19 در ۱۰۰۰ ml آب مقطر حل گردید. سایر غلظت‌های مورد نیاز در این مطالعه از محلول مادر با کاربرد رابطه $N_1 V_1 = N_2 V_2$ تهیه شد.

متغیرهای مورد بررسی در این فرایند شامل pH، H_2O_2 ، پودر منگنز (Mn^{2+})، زمان واکنش و غلظت‌های مختلف رنگ می‌باشد. آزمایش‌ها در چهار مرحله مجزا شامل تعیین مقادیر بهینه pH، H_2O_2 ، Mn^{2+} و زمان واکنش انجام می‌گیرد. در این تحقیق مواد رنگزا از نمایندگی شرکت‌های معتبر (شرکت مرک آلمان) فروشنده این مواد در داخل کشور خریداری شد و چون این مواد رنگزا در مقیاس تجاری درجه خلوص بالایی دارند، بدون هیچ گونه تصفیه و تغییری مورد استفاده قرار گرفتند. برای تهیه محلول استوک ۱ g از ماده رنگزا به یک لیتر آب دیونیزه اضافه گردید و غلظت mg/L ۱۰۰۰ از ماده رنگزا تهیه شد. برای ساخت سایر غلظت‌ها مورد استفاده جهت انجام آزمایشات از این محلول استوک با نسبت‌های مناسب رقیق سازی و مورد استفاده قرار گرفت.

یافته‌ها

تعیین تاثیر pH و تعیین pH بهینه و تعیین زمان واکنش بهینه

در این مرحله جهت تعیین تاثیر pH در کارایی فرآیند Mn^{2+}/H_2O_2 و تعیین مدت زمان بهینه واکنش، نمونه‌هایی با pHهای ۳-۹ از رنگ تهیه گردید. سایر پارامترها که شامل غلظت اولیه رنگ mg/L ۱۰۰، g/L Mn^{2+} ۱/۵ و غلظت H_2O_2 ml/L ۸ ثابت در نظر گرفته شد. در مدت زمان ۵-۱۲۰ min زمان واکنش به فواصل زمانی مختلف نمونه برداری صورت گرفت و با استفاده از منحنی استاندارد غلظت‌ها مشخص و

محلول‌های سنتیک می‌باشد. که به این منظور از متغیرهایی مانند غلظت اولیه رنگ، میزان pH اولیه محلول آبی، غلظت H_2O_2 ، غلظت Mn^{2+} و همچنین زمان‌های مختلف واکنش نیز استفاده خواهد شد.

روش کار

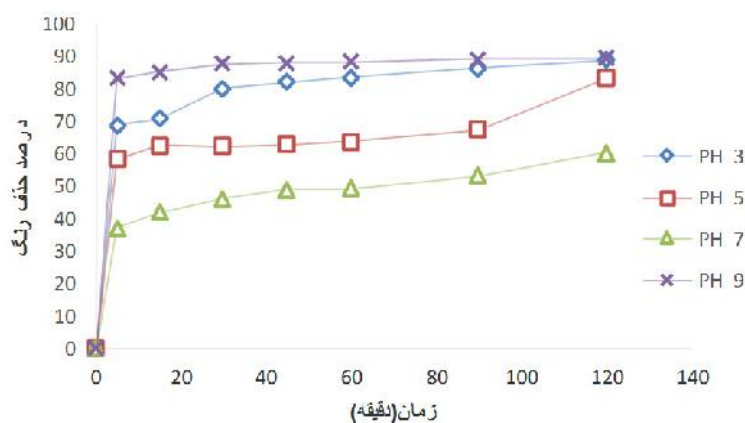
مواد مورد استفاده در این تحقیق شامل: پودر منگنز، پراکسید هیدروژن (H_2O_2) (۳۰٪)، اسید سولفوریک، هیدروکسید سدیم و سایر مواد لازم از نمایندگی شرکت مرک در ایران تهیه گردیدند و رنگ راکتیو آبی ۱۹^۱ شرکت الوان ثابت همدان تهیه شد.

این پژوهش از نوع مطالعات تجربی می‌باشد که در آن کارایی Mn^{2+}/H_2O_2 برای حذف رنگ راکتیو آبی (RB 19) از محیط‌های آبی در آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشکده بهداشت همدان به انجام رسید. ابتدا یک غلظت مشخص از رنگ ($30 mg/L$) تهیه شد. جهت بدست آوردن طول موج خاص (بهینه) میزان عبور نور در طول موج در محدوده ۴۰۰-۷۰۰ نانومتر اندازه‌گیری و با قرار دادن میزان جذب قرائت شده در برابر طول موج تاییده شده حداکثر مقدار جذب مشخص گردید. بیشترین میزان جذب در بهترین طول موج رخ می‌دهد که این طول موج به عنوان طول موج بهینه شناخته می‌شود. پس از بررسی طول موج‌های مختلف میزان طول موج بهینه برای رنگ مورد مطالعه ۵۹۲ نانومتر بدست آمد (۲۶). در این تحقیق جهت به دست آوردن خط کالیبراسیون غلظت‌های استاندارد ۰ تا mg/L ۴۵۰ RB 19 تهیه گردید. مقدار جذب هر محلول استاندارد برای رنگ RB 19 در طول موج ماکزیمم رنگ (۵۹۲nm) قرائت و ثبت شد. مقادیر جذب ثبت شده و مقدار غلظت‌های استاندارد برای هر رنگ بر روی نمودار در مقابل یکدیگر به نحوی که مقادیر جذب بر روی محور X و مقادیر غلظت رنگ بر روی محور Y باشند، ترسیم گردید. با استفاده از روش رگرسیون

¹ Reactive Blue 19

درصد بود ولی با تغییر pH کارایی فرآیند کاهش
خیره کننده ای را از خود نشان داد، به طوری که در
pH برابر ۷ راندمان حذف ۶۰ درصد مشاهده شد.

راندمان محاسبه شد. نتایج این مرحله از انجام کار در
شکل ۲ به طور کامل نشان داده شده است. همانطور
که مشخص است بیشترین کارایی فرایند در pH برابر
۳ مشاهده می گردد. در این pH راندمان حذف ۹۰

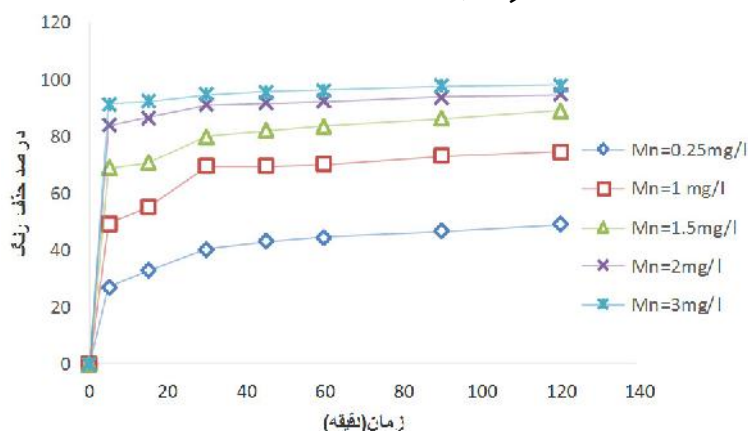


شکل ۲. تعیین تاثیر pH و تعیین pH بهینه و تعیین زمان واکنش بهینه در فرایند Mn^{2+}/H_2O_2 در حذف رنگ RB 19 (غلظت اولیه رنگ ۱۰۰ mg/L، غلظت H_2O_2 ۱/۵ ml/L و غلظت Mn^{2+} ۳ mg/L)

RB 19 صورت گرفت. نتایج حاصل از این مرحله در
شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشخص
است با افزایش غلظت Mn^{2+} راندمان به شکل
چشمگیری افزایش می یابد و بیشترین راندمان در
غلظت Mn^{2+} ۳ mg/L مشاهده می شود که برابر با
۹۸/۲۸ درصد در پایان ۱۲۰ دقیقه است. البته به دلیل
تفاوت کم در راندمان بین غلظت ۲ و ۳ غلظت ۲ که
راندمانی برابر با ۹۴/۷۶ درصد داشته و از لحاظ
اقتصادی بهتر است، به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

تعیین تاثیر غلظت Mn^{2+} در pH بهینه

نتایج این مرحله از مطالعه با تعیین تاثیر غلظت منگنز
در بهبود فرایند Mn^{2+}/H_2O_2 در حذف رنگ RB 19
ادامه پیدا کرد، در این مرحله با تنظیم pH نمونه ها
در حالت بهینه (pH=۳) و آماده کردن نمونه ها با
غلظت ثابت رنگ برابر با ۱۰۰ mg/L و غلظت H_2O_2
۱ ml/L، تاثیر غلظت Mn^{2+} در کارایی حذف رنگ
بررسی شد، غلظت های مورد مطالعه شامل مقادیر
g/L (۰/۲۵-۱-۱/۵-۲-۳) بود و نمونه برداری در
پایان ۱۲۰ و ۹۰-۶۰-۴۵-۳۰-۱۵-۵ min برای رنگ

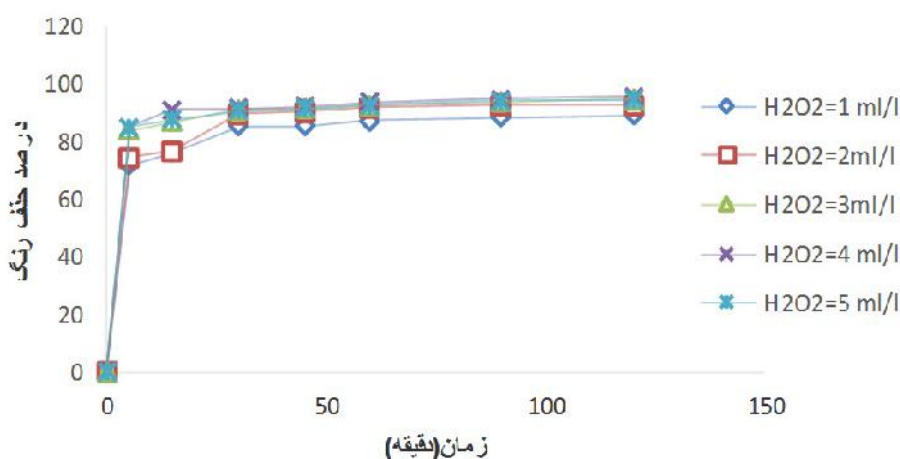


شکل ۳. تعیین تاثیر مقدار منگنز (II) در pH بهینه در فرایند Mn^{2+}/H_2O_2 بر حذف رنگ RB 19 (pH=۳، غلظت اولیه رنگ ۱۰۰ mg/L و غلظت H_2O_2 ۱ ml/L)

تعیین تاثیر غلظت H₂O₂

در این مرحله جهت تعیین تاثیر غلظت H₂O₂ در کارایی فرآیند، pH نمونه‌ها در حالت بهینه تنظیم و نمونه‌ها با غلظت ثابت رنگ برابر با ۱۰۰ mg/L و غلظت Mn²⁺ برابر با ۲ g/L آماده شدند و H₂O₂ در غلظت‌های ۱-۵ ml/L (۱-۲-۳-۴-۵ ml/L) به نمونه اضافه شد. در مدت زمان ۵-۱۲۰ دقیقه زمان واکنش به فواصل زمانی مختلف نمونه برداری صورت گرفت و میزان جذب رنگ قرائت و سپس با استفاده از منحنی‌های استاندارد غلظت‌ها مشخص و راندمان

محاسبه شد. نتایج این مرحله از انجام کار در شکل ۴ به طور کامل نشان داده شده است. همانطور که مشخص است با افزایش غلظت H₂O₂ تا غلظت ۴ ml/L راندمان افزایش می‌یابد و سپس شروع به کاهش می‌کند و بیشترین راندمان در غلظت مذکور ۹۵/۶۴ مشاهده شد. با توجه به موارد ذکر شده غلظت بهینه H₂O₂ در این مرحله ۴ ml/L در نظر گرفته شد.

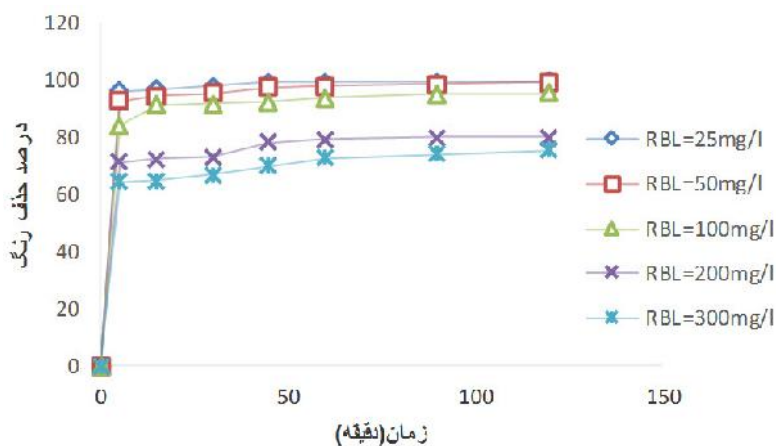


شکل ۴. تعیین تاثیر غلظت پروکسید هیدروژن در pH بهینه در فرآیند H₂O₂/Mn²⁺ بر حذف رنگ RB 19 (pH=۳) غلظت اولیه رنگ ۱۰۰ mg/l و غلظت Mn²⁺ ۱/۵g/L

تعیین تاثیر غلظت اولیه رنگ RB 19 بر راندمان فرآیند H₂O₂/Mn²⁺

در این مرحله همه متغیرها در حالت بهینه خود تنظیم شد، یعنی pH برابر ۳، غلظت H₂O₂ ۴ ml/L، غلظت Mn²⁺ ۲g/L و غلظت رنگ در محدوده ۲۵ تا ۳۰۰ mg/L بررسی شد. نتایج در قالب شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که از نمودار بر می‌آید، کارایی فرآیند تحت تاثیر غلظت آلاینده می‌باشد،

کارایی فرآیند، در غلظت رنگ برابر ۵۶ mg/L ۹۹/۲۵ ولی با افزایش غلظت رنگ از ۲۵ به ۳۰۰ mg/L کارایی فرآیند کاهش پیدا کرد و ۷۵/۵۴ درصد حداکثر راندمانی بود که مشاهده شد. جهت درک بهتر تغییرات کارایی در برابر تغییر غلظت رنگ به نمودار ۵ مورد توجه قرار گیرد.

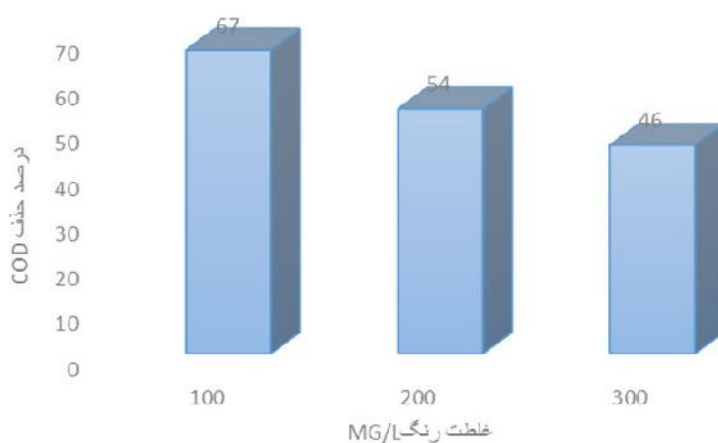


شکل ۵. تعیین تاثیر غلظت اولیه رنگ RB 19 بر راندمان فرآیند Mn^{2+}/H_2O_2 (pH=۳) غلظت اولیه رنگها ۱۰۰ mg/L و غلظت Mn^{2+} ۲g/L و غلظت H_2O_2 ۴ ml/L

غلظت Mn^{2+} برابر ۲ mg/L، غلظت H_2O_2 ۴ ml/L و غلظت رنگ برابر ۱۰۰ mg/L، در زمان بهینه (۳۰ min) نمونه برداری انجام و نتایج در شکل ۶ نمایش داده شد. همانطور که از نمودار برداشت می‌گردد، میزان کاهش COD نسبت به حذف مستقیم رنگ کمتر است.

میزان کارایی فرآیند Mn^{2+}/H_2O_2 در کاهش COD در شرایط بهینه فرآیند

از آنجایی که در حذف رنگ‌های آلی به روش اکسیداسیون شیمیایی، کاهش شاخص COD (میزان اکسیژن خواهی شیمیایی) مهم است، در این مرحله میزان کارایی این فرآیند برای این شاخص مطالعه و گزارش شد. در این مرحله تمامی متغیرها در حالت بهینه خود تنظیم شدند، به عبارت دیگر pH=۳.



شکل ۶. میزان کارایی فرآیند Mn^{2+}/H_2O_2 در کاهش COD در شرایط بهینه فرآیند (pH=۳، غلظت Mn^{2+} ۲g/L و غلظت H_2O_2 ۴ ml/L)

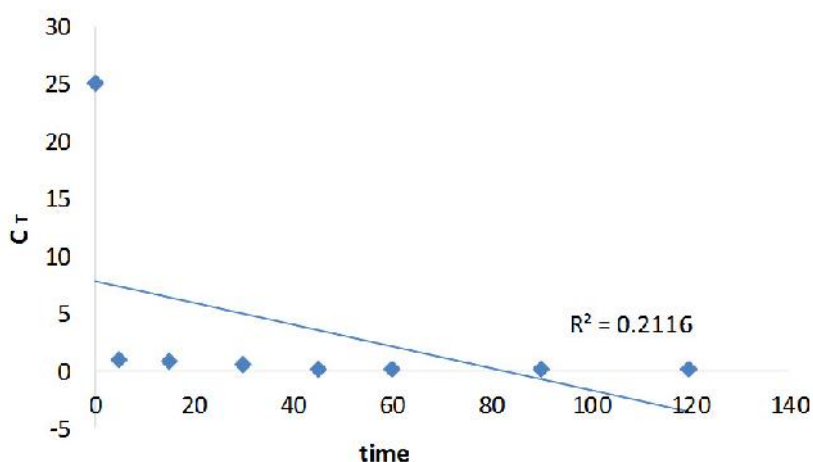
رنگ RB 19 بیان شده است. ضریب تجزیه (R^2) با توجه به این نتایج به واکنش درجه دوم نزدیکتر می‌باشد و مقدار آن برای شرایط بهینه (pH=۳)، غلظت Mn^{2+} ۲ g/L و غلظت H_2O_2 ۴ ml/L

سینتیک واکنش تجزیه رنگ RB 19 در فرایندهای Mn^{2+}/H_2O_2 همانگونه که در اشکال ۷ و ۸ و ۹ قابل مشاهده است، ضریب تجزیه (R^2) در فرآیند Mn^{2+}/H_2O_2 و برای

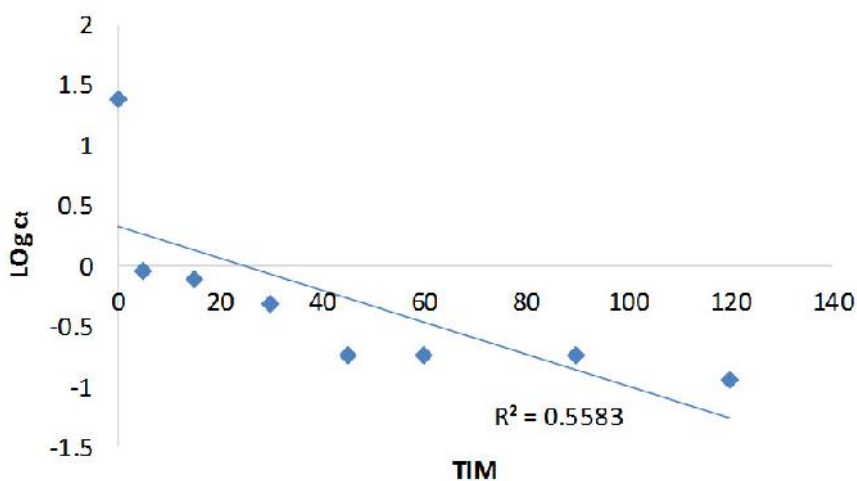
غلظت رنگ برابر (۲۵mg/L) /۹۵۸۱۰ می‌باشد که مقدار عددی ضریب تجزیه بیشتر از دو مدل دیگر است، لذا می‌توان گفت فرایندها از واکنش درجه دوم تبعیت می‌کنند.

جدول ۱. فرمول محاسباتی مدل‌های سینتیکی

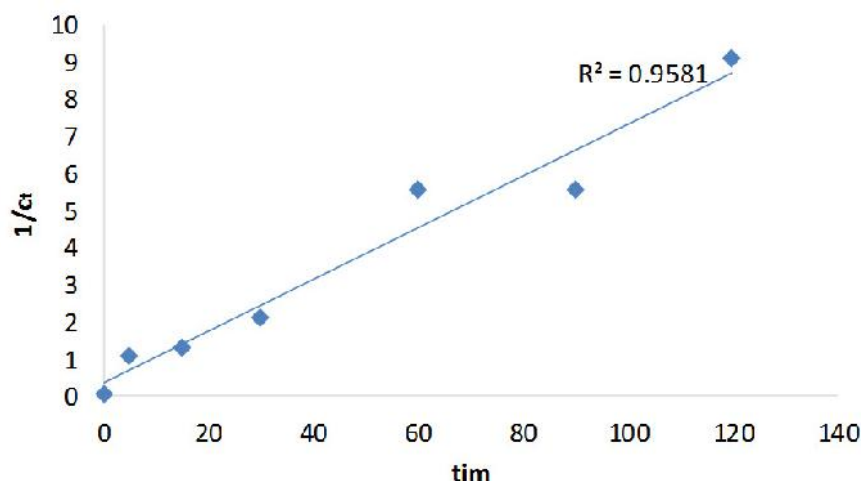
مدل سینتیک	فرمول	فرم خطی
سینتیک درجه صفر	$r_c = \frac{dC}{dT} = k_0$	$C - C_0 = -k_0 t$
سینتیک درجه یک	$r_c = \frac{dC}{dT} = k_1 c$	$\ln \frac{C}{C_0} = -k_1 t$
سینتیک درجه دو	$r_c = \frac{dC}{dT} = k_2 C^2$	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t$



شکل ۷. سینتیک واکنش درجه صفر حذف رنگ RB 19 در فرایند Mn^{2+}/H_2O_2 (pH=۳، غلظت Mn^{2+} ۲g/L و غلظت H_2O_2 ۸ ml/L)



شکل ۸. سینتیک واکنش درجه یک حذف رنگ RB 19 در فرایند Mn^{2+}/H_2O_2 (pH=۳، غلظت Mn^{2+} ۲g/L و غلظت H_2O_2 ۸ ml/L)



شکل ۹. سینتیک واکنش درجه دو حذف رنگ RB 19 در فرایند Mn^{2+}/H_2O_2 (pH=۳، غلظت Mn^{2+} ۲g/L و غلظت H_2O_2 ۱ml/L)

بحث

در فرآیند اکسیداسیون شیمیایی pH محیط یکی از مهمترین و بلکه اساسی‌ترین فاکتورهای موثر در کارایی و راهبری فرآیند است. تاثیر pH در کارایی فرآیند Mn^{2+}/H_2O_2 از طریق اثرگذاری آن بر روی میزان تولید هیدروکسیل‌های فلزی به طریق شیمیایی می‌باشد، جزء مهم این فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی، حضور هیدروکسیل‌های فلزی می‌باشد، به طور کلی فرآیند اکسیداسیون شیمیایی در pH اسیدی انجام و راهبری می‌شود (۲۸). در pH‌های غیر از این محدوده، تولید هیدروکسیل‌های فلزی کاهش می‌یابد. علت این امر را می‌توان به ناپایداری این ماده در pH‌های قلیایی دانست. در فرایند اکسیداسیون شیمیایی تمامی هیدروکسیل‌های فلزی تولیدی در طی فرایند، مانند $M(OH)_3$ در محدوده pH قلیایی به صورت غیرقابل حل در محیط‌های آبی هستند. بنابراین انتظار می‌رود که کمترین راندمان حذف آلاینده در فرایند Mn^{2+}/H_2O_2 در این محدوده pH رخ دهد که نتایج مطالعه حاضر نیز بیانگر این موضوع می‌باشد. با توجه به معادلات ۱ و ۲ در pH قلیایی با اضافه کردن چند قطره H_2O_2 ، Mn^{2+} به Mn^{4+} تبدیل می‌شود و به دنبال آن پس از سانتریفیوژ تقریباً حذف

کامل رنگ دیده می‌شود ولی لجن زیادی تولید می‌شود (۲۹).



از دیگر پارامترهای موثر در فرایند Mn^{2+}/H_2O_2 تغییرات غلظت Mn^{2+} است، بطوری که با افزایش غلظت Mn^{2+} راندمان حذف افزایش می‌یابد اما با افزایش آن از حد معینی میزان افزایش راندمان حذف زیاد نیست و به سمت ثبات پیش می‌رود. این مسئله بدین شکل قابل توجیه است که با افزایش Mn^{2+} تولید رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد، در نتیجه میزان حذف رنگ نیز افزایش می‌یابد ولی با افزایش یون‌های Mn^{2+} از یک حد معین، مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده نیز بسیار افزایش می‌یابد. واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدشده با H_2O_2 موجود در محلول باعث ثابت ماندن و حتی کاهش میزان حذف می‌گردد (۳۰). در مطالعه مشابهی که توسط خطایی و همکاران انجام شد فلز مورد استفاده آهن دو ظرفیتی بود و نشان داد با افزایش غلظت آهن راندمان حذف افزایش یافته و از غلظتی به بعد راندمان افزایش قابل توجهی ندارد که تایید کننده نتایج حاصل در فرایند Mn^{2+}/H_2O_2 است (۳۰).

بالایی از آلاینده موجود در محفظه واکنش را اکسید کنند، با افزایش میزان غلظت آلاینده در محیط، از آنجایی که سایر پارامترها ثابت هستند، بنابراین بدیهی است که ظرفیت حذف با افزایش غلظت آلاینده ورودی کاهش یابد. در مطالعه آلودی در خصوص حذف رنگ‌های azobenzene و Methyl orange و Methyle red با استفاده از فرایند الکتروفتون مشاهده شد کارایی فرایند در حذف این آلاینده‌ها کاهش می‌یابد که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد (۳۲).

حذف COD در مقابل حذف آلاینده کمتر بوده و در کل با توجه به نتایج بررسی سرعت واکنش می‌توان نتیجه گرفت فرایند از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند.

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام گرفت، نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند مراتب تشکر و قدردانی خود را به عمل آورند.

برای بررسی تاثیر H_2O_2 در حذف رنگ RB 19 فرایند Mn^{2+}/H_2O_2 غلظت‌های ۵-۱ ml/L از آن به نمونه‌ها اضافه شد و نتایج حاصل گویای آن است که با افزایش غلظت H_2O_2 راندمان حذف افزایش می‌یابد که 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 ۱ ml/L نه تنها باعث افزایش راندمان نمی‌شود، بلکه تاثیر منفی داشته و باعث کاهش راندمان نیز می‌شود که علت آن به ترکیب مجدد رادیکال‌های هیدروکسیل مربوط می‌شود (۳۱).

مطالعه مشابهی که توسط دانشور و همکاران انجام شد نیز نشان داد با افزایش غلظت H_2O_2 راندمان حذف افزایش می‌یابد ولی از یک غلظت خاص راندمان شروع به کاهش می‌کند که موید نتایج حاصل از فرایند Mn^{2+}/H_2O_2 است (۳۰).

کارایی فرایند Mn^{2+}/H_2O_2 دارای رابطه غیرمستقیم با غلظت رنگ می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه آلاینده‌ها در فرایند راندمان حذف این ماده کاهش یافته است. در غلظت‌های پایین هیدروکسیل‌های تولیدی به راحتی قادرند درصد

References

- 1- Méndez-Paz D, Omil F, Lema J. Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under fed-batch and continuous conditions. *Water research*. 2005;39(5):771-8.
- 2- Rahmani AR, Shabanloo A, Mehralipour J, Fazlzadeh M, Poureshgh Y. Degradation of Phenol in Aqueous Solutions Using Electro-Fenton Process. *Research Journal of Environmental Sciences*. 2015;9(7):332.
- 3- Samarghandi M, Shabanloo A, Shamsi K, Mehralipour J, Poureshgh Y. Performance of Electro-Fenton Process to Remove Cyanide from Aquatic Environments in Presence of Interfering Humic Acids. *Journal of Health*. 2014;4(4):293-303.
- 4- Mielczarski JA, Atenas GM, Mielczarski E. Role of iron surface oxidation layers in decomposition of azo-dye water pollutants in weak acidic solutions. *Applied catalysis B: environmental*. 2005;56(4):289-303.
- 5- Rahmani AR, Shabanloo A, Fazlzadeh M, Poureshgh Y. Investigation of operational parameters influencing in treatment of dye from water by electro-Fenton process. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(51):24387-94.
- 6- Dos Santos AB, Cervantes FJ, van Lier JB. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource technology*. 2007;98(12):2369-85.

- 7- Gong J-L, Wang B, Zeng G-M, Yang C-P, Niu C-G, Niu Q-Y, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164(2):1517-22.
- 8- Mishra AK, Arockiadoss T, Ramaprabhu S. Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes. *Chemical engineering journal*. 2010;162(3):1026-34.
- 9- Demirbas E, Nas M. Batch kinetic and equilibrium studies of adsorption of Reactive Blue 21 by fly ash and sepiolite. *Desalination*. 2009;243(1-3):8-21.
- 10- Ghaneian M, Ehrampoush M, Ghanizadeh G, Dehvary M, Abootoraby M, Jasemizad T. Application of solar irradiation/K₂S₂O₈ photochemical oxidation process for the Removal of reactive blue 19 dye from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3(2):165-76.
- 11- Faraji H, Mazloomi S, Mohammadi F, Ahmadi E, Soheil Arezoomand H. Raw and Modified Rice Husk Performance in Removal of Basic Blue 41 from Aqueous Solutions. 2. 2016;1(1):41-9.
- 12- Lizama C, Freer J, Baeza J, Mansilla HD. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catalysis Today*. 2002;76(2):235-46.
- 13- Máximo C, Costa-Ferreira M. Decolourisation of reactive textile dyes by *Irpex lacteus* and lignin modifying enzymes. *Process Biochemistry*. 2004;39(11):1475-9.
- 14- Junghanns C, Krauss G, Schlosser D. Potential of aquatic fungi derived from diverse freshwater environments to decolourise synthetic azo and anthraquinone dyes. *Bioresource technology*. 2008;99(5):1225-35.
- 15- Andrade LS, Ruotolo LAM, Rocha-Filho RC, Bocchi N, Biaggio SR, Iniesta J, et al. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater. *Chemosphere*. 2007;66(11):2035-43.
- 16- Kermani M, Bahrami Asl F, Dehghani A. Efficiency of Fenton Process in Removal of Basic Violet 16 (BV16) Dye from Aqueous Solutions. 2. 2016;1(1):18-25.
- 17- Amin NK. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;165(1):52-62.
- 18- Iram M, Guo C, Guan Y, Ishfaq A, Liu H. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;181(1):1039-50.
- 19- Shokouhi R, Poureshgh Y, Almasi H, Shabanloo A. Sonochemical Oxidation of Phenol using Persulfate Activated by Zerovalent Iron Nanoparticles in Aqueous Environments. 2. 2016;2(1):7-17.
- 20- Parastar S, Poureshgh Y, Nasserri S, Vosoughi M, Golestanifar H, Hemmati S, et al. Photocatalytic removal of nitrate from aqueous solutions by ZnO/UV process. *Journal of Health*. 2012;3(3):54-61.
- 21- Asadi A, Mehrvar M. Degradation of aqueous methyl tert-butyl ether by photochemical, biological, and their combined processes. *International Journal of Photoenergy*. 2006;2006.
- 22- Tai C, Jiang G. Dechlorination and destruction of 2, 4, 6-trichlorophenol and pentachlorophenol using hydrogen peroxide as the oxidant catalyzed by molybdate ions under basic condition. *Chemosphere*. 2005;59(3):321-6.
- 23- Anipsitakis GP, Dionysiou DD. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environmental science & technology*. 2004;38(13):3705-12.
- 24- Watts RJ, Sarasa J, Loge FJ, Teel AL. Oxidative and reductive pathways in manganese-catalyzed Fenton's reactions. *Journal of environmental engineering*. 2005;131(1):158-64.
- 25- Do S-H, Batchelor B, Lee H-K, Kong S-H. Hydrogen peroxide decomposition on manganese oxide (pyrolusite): kinetics, intermediates, and mechanism. *Chemosphere*. 2009;75(1):8-12.
- 26- Furman O, Laine DF, Blumenfeld A, Teel AL, Shimizu K, Cheng IF, et al. Enhanced reactivity of superoxide in water– solid matrices. *Environmental science & technology*. 2009;43(5):1528-33.
- 27- Han Y-F, Chen F, Ramesh K, Zhong Z, Widjaja E, Chen L. Preparation of nanosized Mn₃O₄/SBA-15 catalyst for complete oxidation of low concentration EtOH in aqueous solution with H₂O₂. *Applied catalysis B: environmental*. 2007;76(3):227-34.
- 28- Wesenberg D, Kyriakides I, Agathos SN. White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. *Biotechnology advances*. 2003;22(1):161-87.

- 29- Paulino JF, Afonso JC. New strategies for treatment and reuse of spent sulfidic caustic stream from petroleum industry. *Quimica Nova*. 2012;35(7):1447-52.
- 30- Khataee A, Daneshvar N, Rasoulifard M, Doraji M. Removal of organic dyes from industrial wastewaters using UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe (II), UV/H₂O₂/Fe (III) processes. *Water Wastewater*. 2007;61:34-42.
- 31- Khataee AR, Seyyedi k. Evaluation of Fenton Process of Acid Blue 113 dye removal from contaminated water and optimize the decolorization process. *ICChEC9*. 2005 2976-87.
- 32- Guivarch E, Trevin S, Lahitte C, Oturan MA. Degradation of azo dyes in water by electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters*. 2003;1(1):38-44.