

Investigation into catalytic potential of marble powder in catalytic ozonation of Reactive Black 5

Somaye Akbari¹, Farshid Ghanbari², Halime Almasi³, Ghorban Asgari^{4*}

1. M.Sc, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

2. Ph.D Student, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran.

3. M.Sc, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

4. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

ABSTRACT

Background and Aims: Synthetic dyes especially azo dyes are, nowadays, used by the majority of industries for dyeing various materials. In addition to producing color in receiving streams, these dyes may have adverse health effects on human. This study was carried out to investigate the catalytic ozonation with marble powder in the removal of reactive black 5.

Materials and Methods: Marble powder was supplied from Hamadan workshops stonemason. The powder was grinded and sieved to the desired particle size using standard mesh 40. Batch degradation and mineralization studies were performed as a function of pH, adsorbent dose and the influence of catalytic potential of marble powder. Residual dye concentrations were spectrophotometrically measured at 597 nm. In order to comply with ethical principles, in this study, all entries with the references noted.

Results: Reduction of 98% of reactive black 5 was observed when 0.3g catalyst was employed per liter of solution during 20 minutes at pH 10 and in the presence of 50 mg dye. The catalytic potential of marble was 54%.

Conclusion: Results from this study demonstrated the potential utility of marble powder as an effective catalyst in catalytic ozonation process.

Key words: Catalytic Potential, Marble Powder, Reactive Dye, Catalytic Ozonation

*Corresponding Author:

Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

Email: asgari@umsha.ac.ir

Received: 6 June 2015

Accepted: 3 October 2015

بررسی تاثیر پتانسیل کاتالیستی پودر ماربل (سنگ مرمر) در فرایند ازن زنی کاتالیزوری حذف رنگ راکتیو بلاک ۵

سمیه اکبری^۱، فرشید قنبری^۲، حلیمه الماسی^۳، قربان عسگری^۴*

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
^۲ دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران
^۳ کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
^۴ دانشیارگروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

چکیده

زمینه و هدف: امروزه رنگ‌های سنتتیک بخصوص رنگ‌های آزو توسط صنایع متعددی جهت رنگرزی مواد مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. این رنگ‌ها علاوه بر تولید رنگ در آبهای پذیرنده دارای اثرات مضر بهداشتی بر سلامت انسان می‌باشند. هدف از این پژوهش بررسی پتانسیل کاتالیستی پودر سنگ مرمر در فرایند ازن زنی در حذف رنگ راکتیو بلاک ۵ بوده است.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه، پودر سنگ مرمر از زائدات کارگاه‌های سنگبری همدان تهیه و پس از آسیاب با استفاده از الک‌های استاندارد با مش ۴۰ دانه بندی گردید. در این مطالعه تاثیر پارامترهای pH، دز کاتالیست و پتانسیل کاتالیستی پودر سنگ مرمر و میزان معدنی سازی توسط فرایند ازن زنی کاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت باقیمانده رنگ توسط اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۹۷ نانومتر اندازه گیری شد.

یافته‌ها: براساس یافته‌های مطالعه حاضر، بیشترین راندمان حذف رنگ جهت غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر از رنگ راکتیو در زمان ۲۰ دقیقه، pH=۱۰، دز کاتالیست ۰/۵ گرم بر لیتر برابر ۹۸٪ می‌باشد. همچنین نتایج نشان داد که پودر سنگ مرمر دارای پتانسیل کاتالیستی برابر ۵۴٪ در فرایند ازن زنی کاتالیستی می‌باشد.

نتیجه گیری: نتایج این تحقیق نشان داد پودر ماربل با پتانسیل کاتالیستی بالایی می‌تواند به عنوان یک کاتالیست موثر در فرایند ازن زنی کاتالیستی پیشنهاد گردد.

کلید واژه‌ها: پتانسیل کاتالیستی، پودر ماربل، رنگ راکتیو بلاک، ازن زنی کاتالیزوری

*آدرس نویسنده مسئول:

همدان، روبروی پارک مردم، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

Email: asgari@umsha.ac.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۳/۱۶

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۴/۰۷/۱۱

مقدمه:

در قوانین و استانداردهای زیست محیطی جهت حفظ محیط زیست، کیفیت منابع آبهای سطحی و زیرزمینی همواره مورد توجه بوده‌اند. یکی از موارد وضع این قوانین در رابطه با غلظت ترکیبات مختلف در فاضلاب خروجی تصفیه خانه کارخانه‌های صنعتی می‌باشد. صنایع نساجی در مقایسه با صنایع دیگر به دلیل مصرف بالای آب و مواد شیمیایی رنگی، یکی از منابع اصلی تولید فاضلاب با محتوای بالای مواد رنگزا محسوب می‌گردند [۱]. مواد رنگزا به دلیل اثرات آشکار در غلظت زیر آبی پی‌ام، از لحاظ زیباشناختی بر آبهای پذیرنده اثر می‌گذارند. همچنین با تداخل در نفوذ نور به اعماق رودخانه‌ها، سبب برهم زدن حیات آبی و تعادل اکولوژیکی و پدیده اتریفیکاسیون می‌گردند [۲]. کاربرد گسترده رنگهای راکتیو به دلیل تنوع، شفافیت، کاربرد ساده، مصرف کم انرژی، در صنایع نساجی رواج یافته است. رنگ راکتیو بلاک ۵ با فرمول تجربی $(C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6)$ و جرم مولکولی ۹۹۱/۸۲ گرم بر مول و دارای دو گروه سولفونات و سولفاتو اتیل سولفون در دسته رنگهای دی آزو طبقه بندی می‌شود که به دلیل حلالیت بالا در آب و پایداری در محیط زیست به سختی تجزیه می‌شود. براساس مطالعات انجام شده، استفاده از این رنگها با پایه بنزیدین، سبب ایجاد سرطان مثانه و اختلالات شدیدی در عملکرد کلیه‌ها، دستگاه تناسلی، کبد و مغز می‌گردند [۳، ۴]. لذا با توجه به مسائل زیست محیطی و حفظ سلامتی جامعه، لزوم تصفیه پسابهای نساجی ضرورت می‌یابد. تکنیکهای مختلفی از جمله تصفیه بیولوژیکی، ته نشینی، جذب، تخریب شیمیایی، تجزیه نوری و کاربرد منعقد کننده‌ها در حذف رنگ بکار گرفته شده است. اگر چه فرایند بیولوژیکی یک فرایند موفق در تصفیه اکثر فاضلابها می‌باشد. اما غلظت بالای رنگ سبب ایجاد سمیت و اختلال در عملکرد میکروارگانیسمها می‌گردد. فرایند ته نشینی و جذب، به ترتیب زمان بر و گران قیمت می‌باشند [۵، ۶].

امروزه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته جهت تجزیه مواد سخت تجزیه پذیر و مقاوم به تصفیه بیولوژیکی کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده‌اند. مطالعات متعددی، کاربرد موفقیت آمیز روشهای اکسیداسیون پیشرفته را گزارش نموده‌اند. از جمله می‌توان به روشهای تلفیقی مانند ازن - فرابنفش، ازن - پراکسید هیدروژن، ازن - دی اکسید تیتانیوم و واکنشگر فنتون اشاره نمود. در تمام این روشها هدف تولید رادیکال هیدروکسیل می‌باشد. این رادیکال به دلیل واکنش پذیری بالا،

غیر انتخابی عمل کردن و قدرت اکسیداسیون بیشتر قادر به تخریب آلاینده‌ها می‌باشد [۷]. در این بین کاربرد فرایند تلفیقی ازن با سایر روشها، به دلیل عدم تداخل ازن با کدورت و رنگ و تولید کمتر محصولات جانبی خطرناک رواج یافته است [۸]. یکی از این موارد کاربرد فرایند ازناسیون کاتالیستی است (Catalytic ozonation processes: COPs) می‌باشد.

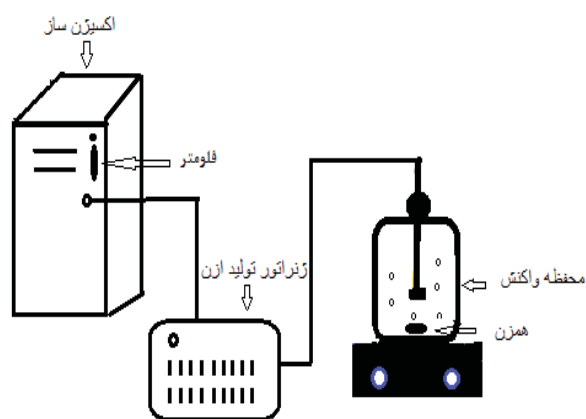
این فرایند سبب افزایش راندمان ازن زنی ساده (Single ozonation processes: SOPs) و کاهش هزینه‌های اقتصادی می‌گردد. در فرایند ازن زنی کاتالیستی ماده جامد به عنوان کاتالیست به فرایند ازناسیون افزوده می‌شود که با تجزیه بیشتر ازن و ایجاد رادیکالهای فعال هیدروکسیل سبب افزایش میزان اکسیداسیون و تخریب بیشتر آلاینده می‌گردد. با توجه به نوع کاتالیست مورد استفاده، فرایند ازن زنی کاتالیستی به دو نوع ازناسیون هموزن و هتروژن تقسیم می‌شود. ازناسیون هتروژنی به دلیل کاربرد ساده‌تر، قیمت پایین و مقاوم به ترکیبات مداخله‌گر کاربرد بیشتری یافته است [۹، ۸]. در مطالعات متعددی عملکرد کاتالیستهای مختلف همانند اکسید منیزیم، آلومینا، اکسید روی، بروسیت، مگنیزیا در افزایش کارایی فرایند ازن زنی مورد ارزیابی قرار گرفته است [۱۰، ۹]. از جمله رحمانی و همکاران، عملکرد ژئولیت اصلاح شده با مس در فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حذف رنگ راکتیو ۱۹۸ را مورد مطالعه قرار دادند [۱۱]. براساس مطالب ذکر شده در خصوص استفاده از فرایندهای کاتالیستی، در این مطالعه و با هدف دستیابی به کاتالیستی فعالتر و با هزینه تولید کمتر و ساده‌تر عملکرد کارایی پودر ماربل مورد ارزیابی قرار گرفت. از جمله مزایای این ماده می‌توان به در دسترس بودن و ارزان بودن به دلیل تولید زیاد آن از ضایعات پودر سنگ مرمر اشاره نمود. همچنین پودر ماربل دارای ترکیب اکسید کلسیم و اکسید منیزیم بوده و بقیه ترکیب آن کوارتز و فلدسپار و مقادیر کمی از ترکیبات بی خطر می‌باشد [۱۲]. این مطالعه با هدف تعیین پتانسیل کاتالیستی پودر ماربل در فرایند ازن زنی کاتالیستی در حذف رنگ راکتیو بلاک ۵ انجام شده است.

مواد و روشها:

در این مطالعه تجربی، جهت تهیه کاتالیست مورد نظر، ابتدا پودر ماربل از مواد زائد کارگاههای سنگبری همدان تهیه و چندین بار با آب مقطر شسته شد. پس از آسیاب کردن توسط الکهای استاندارد در محدوده مش ۴۰ دانه بندی گردید. سپس دوباره با آب مقطر چندین بار آبکشی شد و به مدت ۱۴ ساعت در آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد قرار داده شد تا رطوبت آن حذف شود.

pH متر دیجیتالی مدل Sensoal ساخت شرکت (HACH Germany -)، دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 ساخت شرکت (HACH - Germany) و کوره الکتریکی، فور، شیکر اوربیتالی (3017GFL)، سانتریفوژ Sigma مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین جهت تعیین میزان ترکیبات موجود در پودر ماربل آنالیز پراش اشعه فلورسانس (X-Ray Fluorescence: XRF) انجام شد.

همچنین در شرایط بهینه آزمایش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (Chemical Oxygen Demand: COD) بمنظور تعیین میزان معدنی سازی حذف رنگ طبق روش استاندارد متد و با استفاده از دستگاه سوکسله و روش تیتراسیون انجام یافت (۱۳).



شکل ۱- راکتور مورد استفاده در تحقیق

جدول ۱- آنالیز XRF پودر ماربل

آنالیز XRF	
درصد وزنی اجزاء	ترکیب شیمیایی
۴۳/۳	CaO
۱/۸	Fe ₂ O ₃
۱/۲	MgO
۰/۲	Na ₂ O
۱۳/۴	SiO ₂
۳/۳	Al ₂ O ₃
۰/۷	K ₂ O
۰/۱	MnO
۰/۲	TiO ₂
۳۵/۷	کاهش اجزاء در اثر حرارت
۱۰۰	کل

در این تحقیق جهت انجام آزمایشات از یک گازشوی به حجم ۵۰۰ میلی لیتر استفاده شد. شماتیک راکتور مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است. محلول استاندارد رنگ با حل کردن یک گرم از رنگ راکتیو بلاک ۵ در یک لیتر آب مقطر تهیه گردید و سپس غلظتهای مورد نظر از محلول استوک تهیه شد.

سنجش غلظت رنگ با استفاده از اسپکتروفتومتر و بعد از تعیین طول موج ماکزیمم ۵۹۷ نانومتر از طریق اسکن و رسم منحنی کالیبراسیون در این طول موج انجام گرفت. pH نمونه با استفاده از اسید سولفوریک و سود یک نرمال تنظیم گردید و کلیه آزمایشهای این پژوهش در دمای محیط انجام یافت. جهت تعیین pH_{ZPC} ابتدا محلول کلرید سدیم ۰/۰۱ مولار به عنوان الکترولیت تهیه و به میزان ۳۰ میلی لیتر در ۶ بشر ۵۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس با اسید هیدروکلریک و سود ۰/۰۱ مولار، pH محلولها در محدوده ۱۲-۲ تنظیم گردید و در هر بشر میزان جرمی ۰/۵ گرم از کاتالیست اضافه شد.

بشرها به مدت ۴۸ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار گرفتند. پس از گذر زمان، pH نهایی محلولها قرائت گردید و در نهایت بعد از رسم منحنی تغییرات pH در مقابل pH اولیه، pH_{ZPC} بدست آمد [۳]. میزان پتانسیل کاتالیستی (Catalytic Potential: CP) پودر ماربل (Marble Powder: MP) در فرایند ازن زنی با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد [۸]:

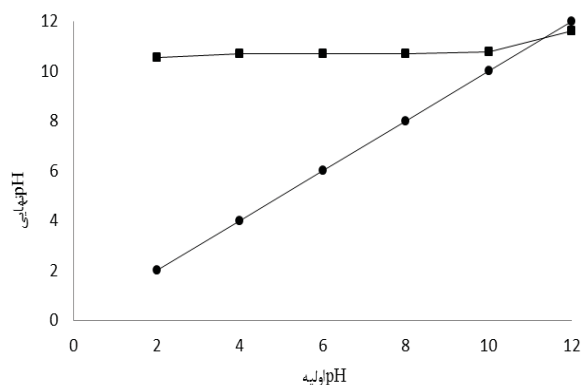
معادله یک:

$$CP: \text{Removal}_{\text{COPs}} - (\text{Removal}_{\text{SOPs}} + \text{Adsorption}_{\text{MP}})$$

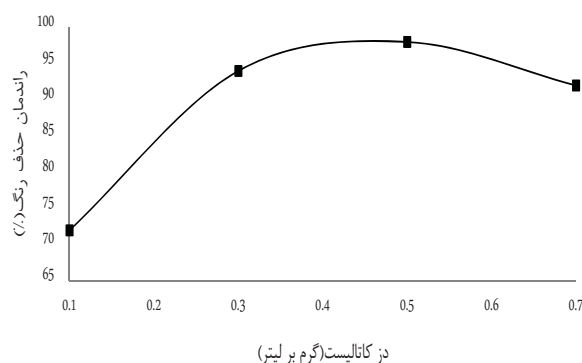
در این معادله، Removal_{COPs} درصد حذف رنگ در فرایند ازناسیون کاتالیستی و Removal_{SOPs} درصد حذف رنگ در فرایند ازن زنی ساده و Adsorption_{MP} میزان جذب بر پودر ماربل می باشد.

در یک مرحله دیگر نیز خاصیت جذب رنگ (Adsorption_{MP}) توسط کاتالیست، در شرایط مشخص و بدون اینکه ازن وارد راکتور گردد، با اندازه گیری غلظت باقی مانده رنگ پس از گذر زمان اندازه گیری شد. در این مطالعه از یک دستگاه اکسیژن ساز با ظرفیت تولید اکسیژن ۵ لیتر در دقیقه و مجهز به فلومتر تنظیم میزان اکسیژن تولیدی استفاده شد. جهت تامین گاز ازن، ژنراتور ARDA ساخت کشور فرانسه مدل COG-1A با ظرفیت اسمی ۵ گرم ازن در ساعت بکار گرفته شد. مواد مصرفی در این مطالعه ساخت شرکت مرک بود. همچنین

رنگبری و معدنی سازی رنگ راکتیو بلاک را در فرایند ازن زنی کاتالیزوری توصیف می نماید. همانگونه که مشاهده می شود در زمان ۱۵ دقیقه، میزان حذف رنگ برابر ۹۰٪ و در زمان های بالاتر رنگبری رنگ راکتیو توسط فرایند به میزان تقریباً کامل صورت گرفته است. در مقابل میزان حذف COD با روند افزایشی کمتری پیش می رود، به طوری که در زمان ۱۵ دقیقه، میزان حذف ۲۹٪ درصد و در زمان ۳۰ دقیقه برابر ۵۷٪ است.

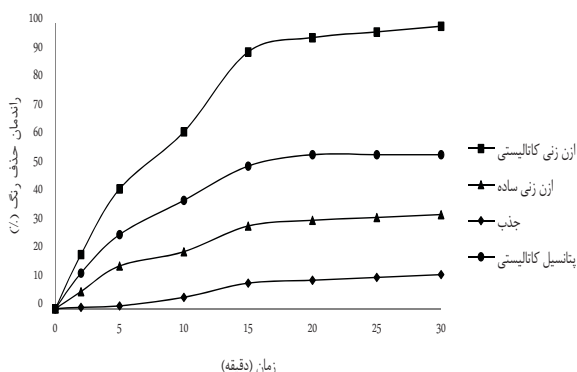


شکل ۳- تعیین pH_{zpc} پودر ماربل



دز کاتالیست (گرم بر لیتر)

شکل ۴- تعیین تاثیر دز کاتالیست در حذف رنگ (۵۰ mg/L). زمان (pH = ۱۰، ۲۰ min)

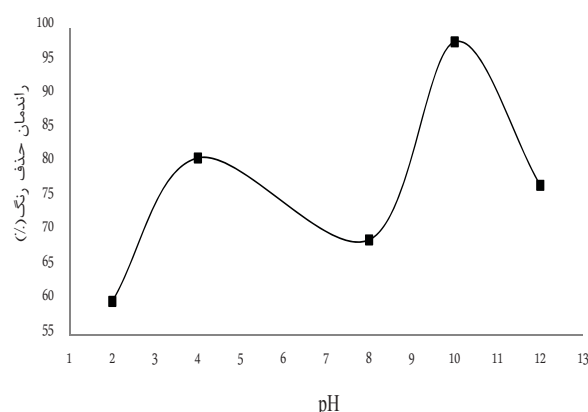


زمان (دقیقه)

شکل ۵- تعیین پتانسیل کاتالیستی پودر ماربل (غلظت رنگ ۵۰ mg/L). دز کاتالیست (۰/۳ g/L، pH = ۱۰)

یافته ها:

بر اساس نتایج حاصل از آنالیز XRF در جدول ۱، بیشترین میزان ترکیبات موجود در پودر ماربل شامل SiO_2 ، Al_2O_3 ، CaO و مقادیر کمتری از Fe_2O_3 ، MgO و دیگر ترکیبات می باشد. بررسی پارامترهای موثر بر فرایند ازن زنی کاتالیزوری، تعیین تاثیر pH در دامنه ۲ تا ۱۲ تحت شرایط ثابت غلظت رنگ ۵۰ میلی گرم بر لیتر، زمان ۲۰ دقیقه و دز کاتالیست ۰/۵ گرم بر لیتر مورد مطالعه قرار گرفت. در این مرحله طبق شکل ۲ در pH برابر ۲ و ۴ و ۸ و ۱۰ و ۱۲ راندمان حذف به ترتیب برابر ۶۰، ۸۱/۴۲، ۶۹/۱۴، ۹۸ و ۷۷ درصد بدست آمد.

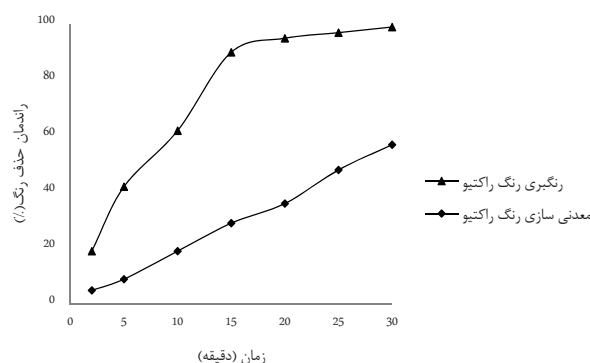


شکل ۲- تعیین تاثیر pH در حذف رنگ (غلظت رنگ ۵۰ mg/L). زمان (دز کاتالیست ۰/۵ g/L، ۲۰ min)

همچنین طبق شکل شماره ۳، میزان pH_{zpc} پودر ماربل برابر ۱۱/۶ بدست آمد. بررسی غلظتهای مختلف پودر ماربل در دامنه (۰/۳-۰/۷) گرم بر لیتر، تحت شرایط ثابت (۵۰ میلی گرم بر لیتر رنگ، pH برابر ۱۰ و زمان واکنش ۲۰ دقیقه) نشان داد که با افزایش میزان پودر ماربل از ۰/۱ گرم به ۰/۷ گرم، راندمان حذف رنگ سیر صعودی ندارد، بگونه ای که افزایش میزان کاتالیست تا ۰/۳ گرم همراه با افزایش راندمان بود و پس از آن درصد حذف رنگ از روند افزایش کمتری پیروی کرد (شکل ۴). بر این اساس دز بهینه کاتالیست، بنا به مسائل اقتصادی و کاهش هزینه در حد ۰/۳ گرم تعیین گردید. طبق شکل ۵، پتانسیل کاتالیستی پودر ماربل با استفاده از معادله ۱ محاسبه گردید. همانگونه که مشاهده می شود، میزان حذف توسط پودر ماربل کمتر از ۱۵٪ و توسط ازن زنی ساده کمتر از ۳۰٪ بدست آمده است. بنابراین نتایج این مرحله بیانگر آن است که ازن زنی کاتالیزوری راندمان قابل توجهی نسبت به روشهای مجزای جذب توسط پودر ماربل و ازن زنی ساده دارد. شکل ۶، تفاوت

انتظار داریم در شرایط قلیایی به دلیل غالب بودن اکسیداسیون غیرمستقیم، راندمان حذف بالاتری نسبت به شرایط اسیدی (غالب بودن اکسیداسیون مستقیم) داشته باشیم. همچنین در pH خنثی به دلیل حد وسط اکسیداسیون مستقیم و غیرمستقیم، راندمان کمتری نسبت به شرایط اسیدی و قلیایی بدست آمد [۱۷، ۱۶]. این نتیجه با داده‌های حاصل از مطالعه گرمایی و همکاری در حذف مترونیدازول با فرایند ازن زنی کاتالیستی همخوانی دارد [۱۸].

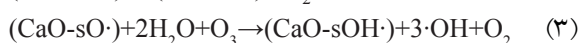
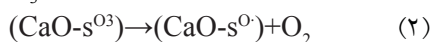
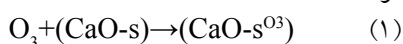
تعیین pH_{zpc} در بررسی و تعیین مکانیزم ازن زنی کاتالیزوری بسیار مهم می‌باشد. pH_{zpc} نقطه‌ای از pH است که در آن بارهای الکتریکی مثبت و منفی موجود در سطح کاتالیزور به تعادل می‌رسند. در رابطه با اثر pH_{zpc} بر عملکرد کاتالیست، به طور کل سه حالت موجود می‌باشد. زمانی که $pH < pH_{zpc}$ باشد سطح کاتالیست دارای بار مثبت و زمانی که $pH > pH_{zpc}$ باشد، سطح کاتالیست دارای بار منفی و زمانی که این دو برابر باشند، سطح کاتالیست دارای بار خنثی خواهد بود [۱۹]. در این مطالعه میزان pH_{zpc} برابر ۱۱/۶ بدست آمد که بیشتر از مقدار pH بهینه پودر ماربل (برابر ۱۰) بود. با توجه به نتایج حاصل در این مطالعه، سطح کاتالیست دارای بار مثبت شده است در نتیجه به دلیل حضور گروه‌های سولفونات و سولفاتو اتیل سولفون (گروه‌های با بار منفی) در ماده رنگزا، میزان جذب ماده رنگزا به سطح کاتالیست افزایش می‌یابد [۲۰، ۸]. برای تعیین میزان دز بهینه کاتالیست، از ناسیون کاتالیستی رنگ راکتیو در حضور غلظت‌های مختلف پودر ماربل صورت گرفت. مقدار دز کاتالیست، به دلیل تأثیر بر میزان تولید رادیکال هیدروکسیل نقش مهمی در فرایندهای اکسیداسیون ایجاد می‌نماید. طبق شکل شماره ۴، علت افزایش راندمان با افزایش مقدار دز کاتالیزور را می‌توان به دلیل بیشتر شدن جایگاه‌های فعال و سطوح موجود بر سطح کاتالیست جهت تماس بیشتر ازن و رنگ نسبت داد. همچنین تأثیرگذاری کمتر افزایش دز کاتالیست در غلظت‌های بالاتر از ۰/۳ گرم بر لیتر را می‌توان اینگونه توصیف نمود که غلظت بهینه کاتالیست در ازن زنی کاتالیزوری به شدت وابسته به نوع کاتالیست، شرایط واکنش، ترکیب هدف و مساحت سطحی آن دارد [۱۸]. شایان ذکر است همکاری در حذف رنگ راکتیو رد ۲ با استفاده از فرایند ازن زنی کاتالیستی هموزن به نتایج مشابه این مطالعه دست یافتند [۲۱]. در کاربرد هر نوع کاتالیست در حذف آلاینده، فرایند جذب غیر قابل پیشگیری خواهد بود. به همین دلیل در این مطالعه ظرفیت جذب پودر ماربل در حذف آلاینده سنجیده شد.



شکل ۶- مقایسه رنگبری و معدنی سازی فرایند ازن زنی کاتالیزوری (غلظت رنگ ۵۰ mg/L، دز کاتالیست ۰/۳، ۱۰ g/L)

بحث:

با توجه به نتایج حاصل از آنالیز XRF انجام شده، ترکیب اکسید کلسیم و دی اکسید سیلیس نسبت به اجزای دیگر از درصد بالایی در ساختار پودر ماربل برخوردار هستند. در مطالعه پیشین منتشر شده، نویسنده به این نتیجه رسید، بافت سطحی و تخلخل موجود بر سطح کاتالیست می‌تواند سطح تماس زیادی برای حذف آلاینده ایجاد نماید [۱۲]. بر این اساس، حضور این ترکیبات در ساختار پودر ماربل، به دلیل نقش آغاز کننده در تولید رادیکال فعال هیدروکسیل (واکنش ۱-۳) و افزایش مساحت سطحی کاتالیست، در افزایش کارایی فرایند تأثیر بسزایی خواهد داشت [۱۵، ۱۴].



در واکنش‌های ۱ تا ۳، S نشان دهنده گروه‌های عاملی سطحی می‌باشد.

در بررسی اولین پارامتر موثر بر فرایند، طبق شکل شماره ۲، تأثیر pH از میزان ۶۰٪ در pH برابر ۲ به ۹۸٪ در pH برابر ۱۰ افزایش یافته است. افزایش pH، سبب تأثیر بر انتقال ازن از فاز گازی به فاز مایع و واکنش‌های تخریب ازن می‌گردد. در حقیقت افزایش pH سبب افزایش تخریب ازن از هر دو مسیر اکسیداسیون مستقیم (با استفاده از مولکول‌های ازن) و غیر مستقیم (با استفاده از رادیکال‌های تولید شده تحت تأثیر ازن) می‌شود. واکنش‌های ۱ تا ۳، نشان دهنده تولید رادیکال‌های هیدروکسیل از مسیر اکسیداسیون غیرمستقیم در فرایند می‌باشند. این واکنش‌ها سبب ازدیاد گونه‌های فعال رادیکال هیدروکسیل می‌گردند و با توجه به قدرت اکسیداسیون بالاتر رادیکال هیدروکسیل نسبت به مولکول‌های ازن، از این رو

نانو ذرات اکسید منیزیم را بیشتر از میزان حذف COD گزارش نمودند [۲۳]. این محققین، سخت تجزیه پذیری COD را ناشی از طبیعت پیچیده موادی که نیاز به معدنی سازی دارند، بیان نمودند. همچنین به دلیل حضور باندهای دی آزو (مسئول ایجاد رنگ) و حلقه‌های آروماتیک در ساختار رنگ بلاک ۵، گونه‌های اکسید کننده به دلیل تخریب آسانتر باندهای دی آزو نسبت به حلقه‌های آروماتیک، ابتدا با باندهای دی آزو واکنش داده و سبب رنگبری رنگ راکتیو می‌شوند و پس از آن منجر به تخریب حلقه‌های آروماتیک می‌گردند [۲۱، ۲۴].

نتیجه گیری:

در این مطالعه میزان پتانسیل کاتالستی پودر ماربل در فرایند ازن زنی کاتالستی در حذف رنگ راکتیو مورد مطالعه قرار گرفت. براساس نتایج بدست آمده کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری در pH معادل ۱۰، دز کاتالیزور ۰/۵ g/L و زمان ۲۰ دقیقه جهت حذف ۵۰ mg/L رنگ راکتیو بلاک ۵ برابر ۹۸ درصد حاصل شد. همچنین نتایج نشان داد به دلیل پتانسیل کاتالستی بالای پودر ماربل، این ماده می‌تواند به عنوان یک کاتالست مناسب در فرایند ازن زنی کاتالیزوری مورد استفاده قرار گیرد.

نتایج حاصل در شکل شماره ۵، گویای این است که این ماده جاذب ضعیفی در جذب رنگ راکتیو بلاک می‌باشد و خاصیت کاتالستی پودر ماربل توسط جذب تحت تاثیر قرار نمی‌گیرد. لذا با توجه به نتایج حاصل، اثر تشدید کنندگی و ترکیب ازن-پودر ماربل در فرایند ازن زنی کاتالیزوری جهت حذف رنگ قابل تشخیص است. این امر، با توضیح غالب بودن واکنشهای کاتالیزوری نسبت به واکنشهای اکسیداسیون و جذب قابل توصیف است. همانگونه که پیشتر اشاره شد به دلیل حضور جایگاه‌های فعال سطحی در سطح کاتالست در واکنش میان ازن و جایگاه‌های فعال، ازن به اتم اکسیژن فعال تجزیه و اتمهای اکسیژن فعال با حمله به باندهای پیوندی بین اتمهای کربن و یا باندهای پیوندی بین اتمهای کربن-هیدروژن و حلقه‌های بنزنی، باعث تجزیه رنگ می‌گردند [۲۲]. اندازه گیری شاخص COD در کنار حذف رنگ، نشان از میزان معدنی سازی مولکولهای رنگ در فرایند می‌باشد. طبق شکل شماره ۶، راندمان حذف رنگ و COD با گذر زمان افزایش می‌یابد. این در حالیست که راندمان حذف رنگ در زمان ۱۵ دقیقه برابر ۹۰ درصد، با نسبت بیشتری از حذف COD که در همان زمان برابر ۲۹ درصد است، رخ می‌دهد. موسوی و همکاران در مطالعه‌ای، میزان حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۸ توسط فرایند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از

تشکر و قدردانی:

نویسندگان این مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به دلیل حمایت از این پژوهش و همچنین خانم‌ها سلیمان‌زاده و اسکندری به خاطر همکاری در انجام تحقیق تشکر و قدردانی می‌نمایند.

REFERENCES

1. Ghanizadeh G, Asgari G. Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal. *ReactKineticCatalytic* 2011;102(1):127-42.
2. Daneshvar N, Salari D, Khataee A. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal PhotochemicalPhotobiological A* 2004;162(2):317-22.
3. Asgari GH, Almasi H, Faradmali J, Ghanbari F, Daraee Z, Akbari S. Optimization of catalytic ozonation process for removal of Reactive Black 5 dye with bone char ash modified with magnesium oxide by Taguchi experimental design. *Journal of mazandaran university medical science* 2015;25(122): 41-8. (In Persian)
4. Greluk M, Hubicki Z. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal by acid acrylic resins. *Chemical Engineering Journal* 2010;162(3):919-26.
5. Turhan K, Durukan I, Ozturkcan SA, Turgut Z. Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. *Dyes Pigments* 2012;92(3):897-901.

6. Faria P, Orfao J, Pereira M. Activated carbon and ceria catalysts applied to the catalytic ozonation of dyes and textile effluents. *Applied Catalytic B-Environment* 2009;88(3):341-50.
7. Cooper C, Burch R. An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation. *Journal of Water Research* 1999;33(18):3695-700.
8. Moussavi G, Khosravi R. Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants. *Bioresource technological* 2012;119:66-71.
8. Xiangtao W. The application and reaction mechanism of catalytic ozonation in water treatment. *Journal of Environment Analog Toxic* 2012; 2: 7.
9. He K, Dong YM, Li Z, Yin L, Zhang AM, Zheng YC. Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesite. *Journal of hazardous materials* 2008;159(2):587-92.
10. Rahmani AR, Asgari GH, Askari FB, Samadi MT, Godini k. Investigation of the Catalytic Ozonation Performance Using Copper Coated Zeolite in the Removal of Reactive Red 198 From Aqueous Solutions. *Journal of Ilam University Medical Science* 2012;21:215-25.(In Persian)
11. Ramavandi B, Ahmadi M, Faradmal J, maleki S, Asgari G. Optimization of Fluoride Adsorption from Aqueous Solution by Marble Powder Using Taguchi Model. *Journal of mazandaran university medical science*. 2014;24(115): 113-21.(In Persian)
12. APHA (1999). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th edition, Washington DC, APHA.
13. Coruhs S, Gurkan H.E, Kilik E, Geyikci F. Prediction of adsorption efficiency for the removal malachite green and acid blue 161 dyes by waste marble dust using ann. *Global nest* 2014;16(4):676-89.
14. Marras G, Careddu N, Internicola C, Siotto G. Recovery and reuse of marble powder by-product. *Global Stone Congress*. 2010; P: 1-5.
15. Goncalves AG, Órfao JJ, Pereira MFR. Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: catalytic performance and reaction pathways. *Jhazard mater* 2012;239:167-74.
16. Ghazy S, Gad A. Separation of Zn (II) by sorption onto powdered marble wastes. *Indian Journal of Chemistry Technological*. 2008;15(5):433.
17. Kermani M, Bahrami F, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshur A. Degradation efficiency and kinetic study of study metronidazole by catalytic ozonation process in presence of mgo nanoparticles. *Journal of Urmia University of Medical Sciences* 2013; 24:839-50.(In Persian)
18. Shahamat YD, Farzadkia M, Nasser S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafil A. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater. *Journal of Environment Health Science Engineering* 2014;12(1):50.
19. Lan B, Huang R, Li L, Yan H, Liao G, Wang X, et al. Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid in aqueous solution using Fe-MCM-41 as catalyst. *Chemistry Engineering Journal* 2013;219:346-54.
20. Wu C-H, Kuo C-Y, Chang C-L. Homogeneous catalytic ozonation of CI Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor. *Journal of hazardous materials* 2008;154(1):748-55.
21. Samarghandi M, Babae A, Asgari G, Shahna FG. Survey the Efficiency of Catalytic Ozonation Process with Carbonsieve in the Removal of Benzene from Polluted Air Stream. *Journal of Hamdan University Medical Science* 2014;20(4):303-11 .(In Persian)

22. Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. Chemical Engineering Journal 2009; 152(1):1-7.
23. Pocostales P, Álvarez P, Beltrán F. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. Chemical Engineering Journal 2011;168(3):1289-95.