



حذف فوتوکاتالیزی رنگزا با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تلقیح شده و مطالعه سینتیکی آن

زهرا مینایی زنگی^۱، حسین گنجی دوست^{۲*}، بیتا آیتی^۳

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۱۵-۳۹۷
- ۲- استاد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۱۵-۳۹۷
- ۳- دانشیار، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۱۵-۳۹۷
- تاریخ دریافت: ۹۲/۷/۶ تاریخ پذیرش: ۹۳/۲/۲۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۹/۲۰

چکیده

رنگزها یکی از منابع آلاینده‌گی پساب‌ها هستند که مصرف آنها روز به روز در حال افزایش است. در این تحقیق، کارایی ترکیب تلقیحی $Zn-TiO_2$ (Dopant) در حذف رنگزای سه آزوئی DB71 با استفاده از خورشید به عنوان منبع نور، اثر مقدار فلز روی تلقیح شده و سینتیک حذف رنگزا از پساب بررسی شد. ترکیب تلقیحی مورد بررسی به روش سنتز القایی- تبخیری ساخته و آزمایشات در یک فوتوراکتور خورشیدی پیوسته در طول روز انجام شد. در این تحقیق پارامترهای نسبت Zn/Ti غلظت رنگزا، غلظت فوتوکاتالیست، pH و شدت تابش نور خورشید بررسی شد. طبق نتایج حاصل در pH برابر با ۶.۹، غلظت کاتالیست ۵۰ گرم بر متر مربع با نسبت Zn/Ti برابر با ۵۳٪، غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگزا در مدت زمان ۵ ساعت، ۸۵ درصد رنگزا و ۶۰ درصد COD حذف شد. همچنین سینتیک حذف رنگ تطبیق خوبی با مدل شبه مرتبه اول نشان داد.

واژه‌های کلیدی: حذف رنگزا، تابش نور خورشید، لانگمیر- هینشلوود، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، رنگبری فوتوکاتالیزی، بهینه‌سازی.

Photocatalytic Degradation of Dye Using Dopping Titanium Dioxide Nanoparticles and its Kinetic Study

Z. Minaii Zangi, H. Ganjidoust*, B. Ayati

Environmental Engineering Group, Civil & Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, P.O.Box: 14115-397, Tehran, Iran

Received: 28-09-2013

Accepted: 14-05-2014

Available online: 11-12-2014

Abstract

Dyes are one of the wastewater pollutants that use of them is increasing every day. In this study, the dye degradation efficiency with $Zn-TiO_2$ was investigated using the sun as a light source. The effect of zinc on dopant activity and kinetics of dye degradation from wastewater was also investigated. Dopant was made with synthesis induction- evaporation method. The experiments were performed in a continuously photo reactor throughout the day. According to the results, at pH of 6.9, 50 mg /L of dye concentration, 50 mg/m² catalyst concentration and Zn /Ti equal to 53% within 5 h; dye removal and organic degradation efficiency were obtained 85 and 60 %, respectively. According to the results, the reaction kinetics was pseudo-first-order equation. J. Color Sci. Tech. 8(2014), 203-211©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Dye degradation, Sun light irradiation, Langmuir-Hinshelwood, COD, Photocatalytic decolorization, Optimization.

۱- مقدمه

بررسی کردند. یون‌های لانتانیدها (La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}) به روش سل-ژل تلقیح شدند و فعالیت فوتوکاتالیزی آنها به وسیله رنگ رنگزای آبی مستقیم ۵۳ ارزیابی شد. در میان این فوتوکاتالیست‌ها Gd^{3+}/TiO_2 موثرترین بودند. مطابق آزمایشات فوتوکاتالیزی محلول رنگ مخلوط با Gd^{3+}/TiO_2 به صورت دوغابی که در معرض لامپ زنون ۱۵۰ W با طول موج بیشتر از ۳۲۰ نانومتر قرار داشت، در مدت زمان تابش ۴۰ دقیقه، $pH=4$ ، دمای $25^\circ C$ ، مقدار فوتوکاتالیست 0.3 g/l و غلظت رنگ 100 mg/l دارای میزان حذف رنگ ۱۰۰ درصد بود [۶].

اثر فوتوکاتالیزی ترکیب تلقیحی Fe و Co با TiO_2 توسط ناراوانا و همکارانش با استفاده از حذف رنگزای مالاکیت سبز با مقدار کاتالیزور 0.1 g ، $pH=7.3\sim 7.5$ ، مدت زمان ۳ ساعت، غلظت رنگزای 100 mg/l و تحت تابش خورشید بررسی شد و میزان حذف رنگزای $Fe-TiO_2$ بیش از ۹۸ درصد و با $Co-TiO_2$ ، ۸۶ درصد به دست آمد. سینتیک حذف رنگزای تطبیق خوبی با مدل لانگمیر-هینشلوود^۲ نشان داد. ثابت سرعت واکنش‌های حذف رنگزای $Fe-TiO_2$ ، 0.8 hr^{-1} ؛ با استفاده از ترکیب تلقیحی $Co-TiO_2$ ، 0.67 hr^{-1} و توسط TiO_2 خالص 0.31 hr^{-1} به دست آمد [۷].

مقایسه اثر فوتوکاتالیزی $Fe-TiO_2$ یک‌بار با سولفات آهن ۷ به و بار دیگر با نیترات آهن ۹ به تهیه شده توسط گوسوامی^۳ و گنجولی^۴ بررسی شد. در این تحقیق از لامپ جیوه ۲۵ W به عنوان منبع نور استفاده شد. غلظت اولیه محلول رنگی 10^{-5} M در نظر گرفته شد و مقدار ۲ g کاتالیزور در ۵۰ mL محلول رنگی مخلوط شده و هوادهی نیز صورت گرفت. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که ترکیب تلقیحی ساخته شده با Fe^{2+} به دلیل کاهش بیشتر شبکه بلوری TiO_2 اثر فوتوکاتالیزی بیشتری داشته و مقدار حذف رنگزای آن در مدت ۸۰ دقیقه کامل بوده است در حالی که بازده حذف رنگزای با ترکیب تلقیحی ساخته شده با Fe^{3+} ۸۰ درصد بود [۸].

برای ارزیابی اثر مواد تلقیح شده Yb، N و P روی فعالیت فوتوکاتالیزی دی‌اکسید تیتانیم، زیانگ^۵ و همکارانش آزمایشاتی جهت حذف رنگزای متیلن آبی در زیر تابش فرابنفش و نور مرئی انجام دادند. در این آزمایشات از لامپ زنون ۵۰۰ W به عنوان منبع نوری و ۸۰ میلی‌گرم فوتوکاتالیست در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول رنگی با غلظت $2.48 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ استفاده شد. با استفاده از مواد تلقیحی مشترک YNP در طی دو ساعت بازده حذف رنگزای به ۱۰۰ درصد رسید [۹].

اثر فوتوکاتالیزی TiO_2 ، $N-TiO_2$ ، $Yb-TiO_2$ ، $(Yb, N)-TiO_2$ با تخریب رنگزای متیلن آبی در زیر نور خورشید (لامپ زنون ۵۰۰ W با یک صافی طول موج UV) ارزیابی شد. میزان حذف رنگزای با غلظت

حذف رنگزای از پساب‌های رنگی به دلیل خاصیت سرطان‌زایی و اثرات زیست محیطی آنها لازم و ضروری است. تاکنون روش‌های متنوع شیمیایی برای حذف رنگزای بررسی شده است. در روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، اکسیدکننده‌های قوی مانند رادیکال هیدروکسیل که به صورت درجا تولید می‌شود، برای شکستن مولکول‌های بزرگ به کوچک‌تر و کم‌ضررتر استفاده می‌شود. فوتوکاتالیست ناهمگن با استفاده از دی‌اکسید تیتانیم یکی از انواع روش‌های اکسیداسیون پیشرفته و از جمله مطلوب‌ترین فناوری‌ها برای حذف رنگزاهای آلی محسوب می‌شود. یکی از اصلی‌ترین مشکلات استفاده از دی‌اکسید تیتانیم به عنوان یک کاتالیزور، بازده پایین کوانتوم نوری است که از باز ترکیب الکترون و حفره ناشی می‌شود. دی‌اکسید تیتانیم به دلیل پهنای زیاد شکاف باندی (3.03 eV برای روتایل و 3.18 eV برای آناتاز) در برابر نور مرئی غیرفعال است و به همین دلیل توانایی استفاده از پتانسیل گسترده نور خورشید را ندارد [۱]. لذا واکنش‌های فوتوکاتالیزی دی‌اکسید تیتانیم تحت شرایط کنترل شده و در حضور طیف UV انجام شده و هزینه بالایی دارند [۲].

یک روش حساس‌سازی دی‌اکسید تیتانیم به نور مرئی برای استفاده از طیف اصلی نور خورشید و همچنین تشکیل محلی برای به دام انداختن بار تولید شده برای حفظ الکترون و حفره ایجاد شده به صورت مجزا، تلقیح کردن دی‌اکسید تیتانیم با یون‌های دیگر است [۳]. تلقیح کردن، یک سطح القایی را در شکاف پیوندی نیمه رساناها تولید می‌کند. اگر این لایه نهفته در نزدیکی لبه پیوندی باشد می‌تواند با باند هم‌پوشانی داشته باشد و باعث کاهش شکاف پیوندی شود و اگر در قسمت عمیق شکاف باشد، به عنوان مراکز جدید بازترکیبی عمل می‌کند. در این صورت فعالیت فوتوکاتالیزی زیاد در صورتی به دست می‌آید که بازده انتقال بار به سطح زیاد باشد [۴]. به طور کلی تلقیح کردن دی‌اکسید تیتانیم با یون فلزات می‌تواند پتانسیل اکسایش و کاهش را در رادیکال‌های ایجاد شده بهبود بخشد و طیف نور جذبی را گسترش دهد، همچنین یون‌ها با به دام انداختن الکترون منجر به کاهش بازترکیبی الکترون و حفره می‌شوند [۳]. دلیل استفاده از این راه‌کار مهندسی مواد، ایجاد تعادل در نرخ دو نیم واکنش فوتوکاتالیزی با اضافه کردن پذیرنده‌های الکترون^۱ یا اصلاح ساختار و ترکیب کاتالیزورها می‌باشد. مواد تلقیحی با اضافه شدن به کاتالیزور TiO_2 باعث بهبود کاربری و کاهش بازترکیب الکترون و حفره ایجاد شده با نور می‌گردد [۵]. محققان زیادی بر روی افزایش فعالیت فوتوکاتالیزی ترکیبات تلقیحی تحقیق کرده‌اند از جمله ال‌باهی و همکارانش اثر فلزات خاکی کمیاب را بر روی فعالیت فوتوکاتالیزی تیتانیم دی‌اکسید

2- Langmuir-Hinshelwood

3- Goswami

4- Ganguli

5- Jiang

1- Scavenger

نام تجاری Atinan AP جهت تامین اکسیژن مورد نیاز فرآیند فوتوکاتالیزی و کوره DEM-RED با قابلیت افزایش دما تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد جهت تثبیت نانو ذرات بودند.

۲-۲-۲- روش کار

۲-۲-۲-۱- آماده‌سازی فوتوراکتور

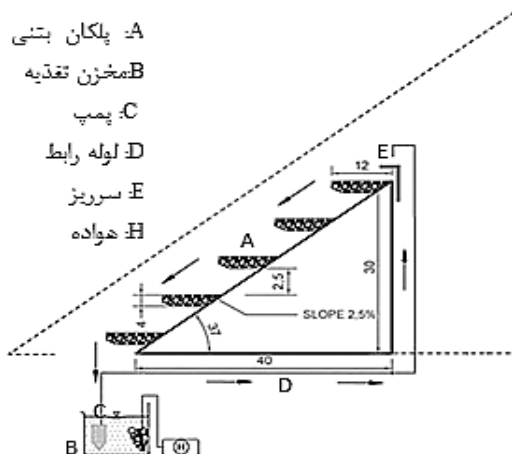
در این تحقیق راکتور خورشیدی پیوسته در مختصات جغرافیایی ۵۱° ۲۲' ۹۵" E و ۳۵° ۴۳' ۱۲" N و ارتفاع ۱۷۷۶ m از سطح دریا تحت زاویه ۳۷° متمایل به سمت جنوب قرار گرفت. شدت متوسط تابش اندازه‌گیری شده ۱۰۰۴ وات بر متر مربع و دمای هوای متوسط ۳۵ درجه سلسیوس بود. در این راکتور همچنان‌که در شکل ۱ نشان داده شده از سیستم بستر چسبیده به علت قابلیت کنترل دما و قابلیت استفاده مجدد از سیستم استفاده شد. ترکیب تلخیصی به روش سنتر القایی تبخیری [۱۲] ساخته و به روش دوغابی بر روی بسترهای بتنی تثبیت شد [۱۳] و بعد از جاگذاری در فوتوراکتور کارایی آن مورد آزمایش قرار گرفت.

۲-۲-۲-۲- آماده‌سازی فوتوکاتالیزور

برای تهیه نانوکامپوزیت از روش سنتر القایی-تبخیری^۱ با آمونیاک به شرح ذیل استفاده شد [۱۲]:

- افزودن آمونیاک به نانو ذرات TiO_2 و هم‌زدن تا رسیدن به pH برابر با ۱۰.۵

1- Ammonia Evaporation Induced Synthetic Method



شکل ۱: عکس و شمای فوتو راکتور.

10^{-5} mol/l با استفاده از ۸۰ mg فوتوکاتالیست در ۱۰۰ ml بعد از ۱۵۰ دقیقه قرارگیری در زیر تابش به ترتیب ۱۱.۲، ۴۱.۰۸، ۹.۳۷ و ۵۱.۶۶ درصد به دست آمد [۱۰].

در این پژوهش، هدف بررسی قابلیت نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تلخیص شده با فلز روی جهت افزایش بازده حذف رنگزا با استفاده از نور مرئی خورشید و تعیین سینتیک حذف آن بود. از بتن به عنوان بستر تثبیت به دلیل هم‌جنس بودن با سازه‌های تصفیه‌خانه، ارزان و دسترس‌پذیری آسان آن استفاده شد. رنگزای نمونه مورد بررسی آبی مستقیم ۷۱ جزو دسته تری‌آزو بود که کاربرد زیادی در صنایع پنبه، سلولز، پلی‌استر، ابریشم، چرم و رنگرزی کاغذ دارد [۱۱].

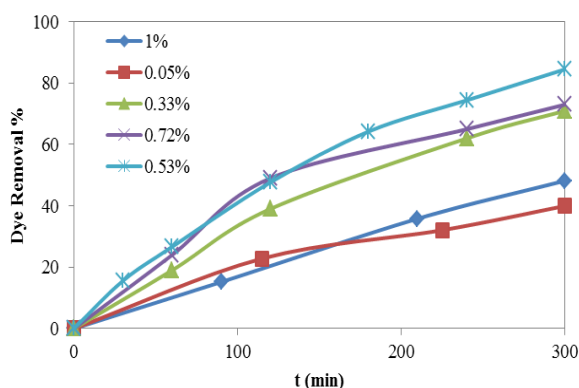
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده شامل رنگزای آبی مستقیم ۷۱ تهیه شده از شرکت الوان ثابت همدان، پودر نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم P25 حاوی آنتازن به روتایل با نسبت ۸۰ به ۲۰ و قطر تقریبی ۲۱ nm محصول شرکت US Research Nano، آمونیاک شرکت مرک، سیمان پرتلند و آب برای تهیه سیمان، چسب اپوکسی بتن سوپر تهیه شده از شرکت شیمی بتن بهینه، روغن قالب و آب دو بار تقطیر بود.

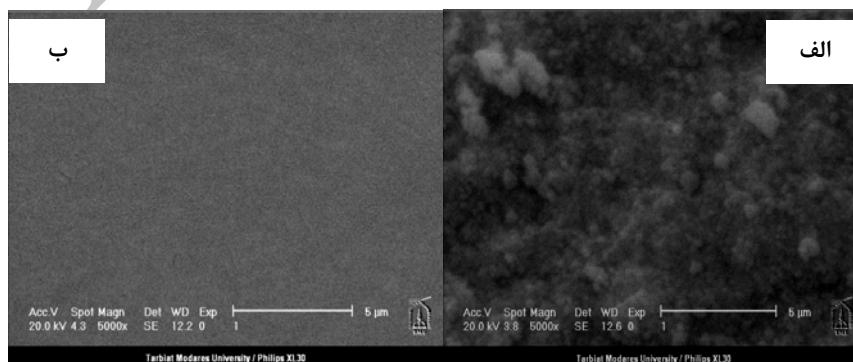
تجهیزات و وسایل عمده مورد استفاده شامل طیف‌سنج Varian مدل Carry 50 جهت اندازه‌گیری میزان جذب، اولتراسونیک کلینر مدل Fungilab UE-6SFD جهت پراکنده‌کردن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم؛ pH متر دیجیتالی ساخت Metrohm مدل ۶۹۱ برای تعیین pH نمونه‌ها، ترازوی دیجیتالی Kern مدل PLS360-3، پمپ آب آکواریومی با نام تجاری Technic AP 1400F با قابلیت انتقال آب تا ارتفاع ۱.۳ متری و با نرخ جریان ۲۰۰ لیتر بر ثانیه، پمپ هوادهی با

مولی راندمان حذف افزایش می‌یابد اما هرچه نسبت مولی از ۰.۵۳٪ بیشتر شود، این میزان کاهش می‌یابد. یون روی به عنوان ماده تلقیح شده باعث ایجاد رادیکال اکسیژن و هیدروکسیل می‌شود که می‌توانند در واکنش‌های متعاقب به طور موثری میزان رنگ را کاهش دهند [۱۴]. هنگامی که غلظت روی تلقیح در TiO_2 بیشتر از مقدار بهینه شود، حفرات سطحی اکسیژن و Ti^{3+} به عنوان مراکز باز ترکیبی عمل می‌کنند و باعث کاهش فعالیت ترکیب‌های تلقیحی در زیر نور مرئی می‌شوند [۱۵].



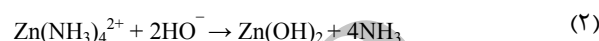
شکل ۲: بررسی تاثیر نسبت Zn/Ti در $[\text{Zn-TiO}_2] = 50 \text{ g/m}^2$ ، $\text{pH} = 6.9$ و $[\text{Dye}] = 50 \text{ mg/l}$

جهت اطمینان از پوشش‌دهی مناسب بر روی بستر آنالیز SEM انجام و طبق نتایج (شکل ۳) ساختار پوششی یکنواخت بر روی بستر مشاهده شد. آنالیز XRD از نانو ذرات تلقیح شده دی اکسید تیتانیوم نیز در شکل ۴ ارائه شده است. مقایسه مشخصه شدت پیک فاز آناتاز (I_A , ۲۵.۴) و روتایل (I_R , ۲۷.۴) در نمونه‌ها نشان می‌دهد که نسبت فاز روتایل به آناتاز (I_R/I_A) در نمونه‌های TiO_2 تلقیح نشده، Zn-TiO_2 ۰.۵٪، Zn-TiO_2 ۰.۶٪ و Zn-TiO_2 ۰.۷۲٪ به ترتیب برابر با ۱.۴، ۰.۷۵، ۰.۴ و ۱ است. لذا مشاهده می‌شود که تلقیح کردن، انتقال فاز آناتاز به روتایل را مهار می‌کند [۱۶]. لازم به ذکر است که فاز آناتاز از لحاظ خواص فوتوکاتالیزی نسبت به فاز روتایل برتری دارد [۱۷].



شکل ۳: تصویر SEM از الف- پودر نانو ذرات تلقیح شده ب- ذرات تثبیت شده.

- افزودن سوسپانسیون به محلول کم غلظت یون روی تا تشکیل کمپلکس آمونیم روی با ۲ بار مثبت (تشکیل لایه سفید بر روی نانوبلورهای TiO_2 بیانگر تشکیل کمپلکس مذکور است) و هم‌زدن به مدت ۲۴ ساعت (رابطه ۱)
- تبخیر محلول تا حد خشک‌شدن کمپلکس به منظور تبدیل به هیدروکسید روی (رابطه ۲)
- قرار دادن نانوکامپوزیت در کوره به مدت ۴ ساعت در دمای 450°C به منظور تجزیه حرارتی هیدروکسید روی به اکسید روی (رابطه ۳).



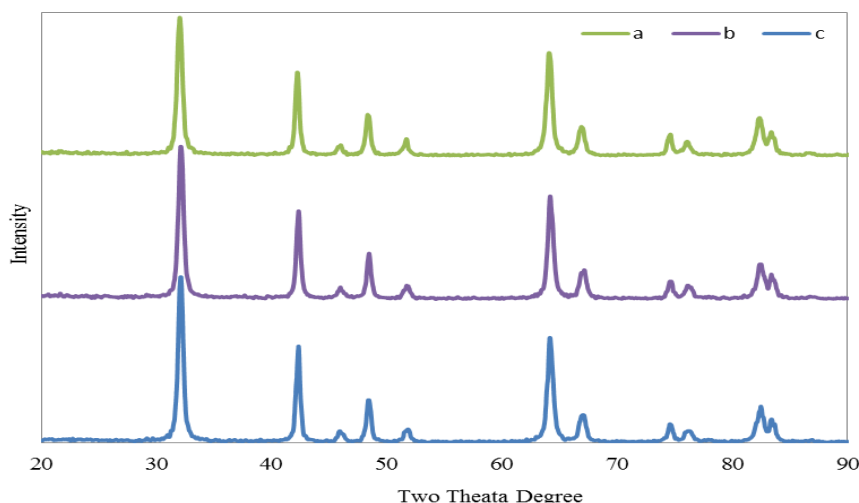
۲-۲-۳- آزمایشات فوتوکاتالیزی

عوامل مورد بررسی در این پژوهش شامل pH (۶.۹) طبیعی (رنگزا)، ۹ و ۱۱)، نسبت‌های متفاوت مولی Zn/Ti (۰.۰۵٪، ۰.۳۳٪، ۰.۵۳٪، ۰.۷۲٪ و ۱٪)، غلظت رنگزا (۵، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و غلظت فوتوکاتالیست (۲۰، ۵۰ و ۸۰ گرم بر متر مربع) بود. برای انجام آزمایشات از پساب سنتزی به حجم ۳ لیتر که از ترکیب رنگزا مستقیم آبی ۷۱ و آب دوبار تقطیر ساخته شد استفاده گردید. به منظور تعیین اثر فوتوکاتالیزی، درصد میزان حذف رنگزا از روی میزان کاهش جذب در طول موج بیشینه جذب (۵۸۶ نانومتر) با استفاده از طیف‌سنجی تعیین شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تاثیر نسبت مولی Zn/Ti

نتایج آزمایش تعیین بهینه نسبت مولی Zn/Ti در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بهترین حذف رنگزا در نسبت مولی ۰.۵۳ درصد اتفاق می‌افتد به طوری که با افزایش نسبت



شکل ۴: XRD تهیه شده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تلقیح شده (a) TiO_2 - نشده، (b) $0.5\% \text{ Zn-TiO}_2$ ، (c) $0.72\% \text{ Zn-TiO}_2$.

اسیدی فلوکه شده [۱۴] و روی بستر می‌نشست به همین دلیل اثر pH در محدوده ۶.۹ تا ۱۱ بررسی شد. طبق نتایج حاصل، حذف رنگزا در pHهای پایین‌تر بیشتر بود و pH طبیعی رنگزا به عنوان pH بهینه برای حذف رنگزا انتخاب شد.

تغییر pH محلول، بار سطحی ذرات TiO_2 و پتانسیل واکنش کاتالیزوری را تغییر می‌دهد و در نتیجه جذب رنگزا روی سطح و سرعت واکنش را تحت تاثیر قرار می‌دهد. همان‌طور که در واکنش‌های ۴ و ۵ نشان داده شده تحت شرایط اسیدی یا بازی سطح تیتانیوم می‌تواند پروتونه یا دپروتونه شود [۱۵].

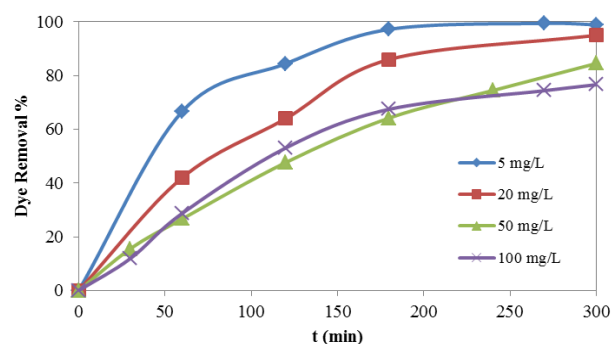


بنابراین سطح تیتانیوم در محیط اسیدی دارای بار مثبت و در محیط بازی دارای بار منفی می‌شود. مطابق گزارشات دی اکسید تیتانیوم در pH پایین فعالیت اکسیدکنندگی بالایی دارد، اما H^+ اضافی باعث کاهش سرعت واکنش می‌شود. محققان از نقطه بار صفر TiO_2 برای یافتن pH موثر برای عملکرد اکسیداسیون فوتوکاتالیست استفاده می‌کنند زیرا جذب سطحی رنگزا زمانی که pH در نقطه ایزوالکتریک (نقطه‌ای با بار صفر) است، کمینه است [۱۴].

بنابراین از آنجا که در شرایط اسیدی فرآیند کمپلکس‌سازی و جذب سطحی زیاد است و در عین حال در شرایط بازی به دلیل هم‌بار بودن سطح کاتالیزور و آلاینده بازده حذف کاهش می‌یابد، بهترین pH برای حذف این رنگزا، pH طبیعی آن است که نزدیک به نقطه بی‌باری فوتوکاتالیست نیز می‌باشد.

۲-۳- بررسی تاثیر غلظت رنگزا

نتایج آزمایشات تعیین غلظت بهینه اولیه رنگزا در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، میزان حذف رنگزا با افزایش غلظت از ۵ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر از ۹۰ درصد به ۷۲ درصد کاهش یافته است که امری بدیهی است و در تحقیقات انجام شده توسط کاروناکاران و همکارانش [۱۲] و ویسو و همکاران [۱۸] نیز نتایج مشابهی گزارش شده است. دلیل این مسئله، از یک طرف ثابت بودن مقدار کاتالیزور با وجود افزایش تعداد مولکول‌های رنگزا و از طرف دیگر کاهش میزان نفوذ نور به سطح کاتالیزور بدلیل افزایش ممانعت حاصل از غلظت رنگزا می‌باشد. این امر سبب کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل و در نتیجه درصد تخریب می‌شود [۱۵]. با توجه به نتایج حاصل، غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



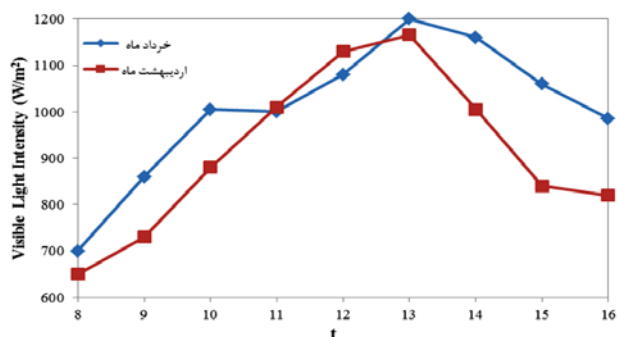
شکل ۵: بررسی تاثیر غلظت رنگزا $[\text{Zn-TiO}_2] = 50 \text{ g/m}^2$ ، $\text{pH} = 6.9$.

۳-۳- بررسی تاثیر pH

نتایج آزمایشات تعیین pH بهینه ترکیب تلقیحی Zn-TiO_2 در شکل ۶ ارائه شده است. از آنجا که رنگزای مورد بررسی آنیونی بوده و در pH

۳-۵- بررسی تاثیر نور خورشید

تمامی آزمایشات مقدماتی در اواخر اردیبهشت و خرداد ماه انجام شد. برای اینکه شرایط آزمایش تا حد امکان یکسان باشد تمامی آزمایشات در طول روز و در طی ۵ ساعت انجام شد. تغییرات شدت تابش نور خورشید در طول این زمان و در روزهای آفتابی با استفاده از سولارمتر ثبت شد که در شکل ۸ آمده است.



شکل ۸: تغییرات شدت تابش نور خورشید آفتاب در طول زمان آزمایش.

تابش متوسط در خرداد و اردیبهشت ماه به ترتیب ۱۱۳۱ و ۹۱۵ وات بر متر مربع بدست آمد. به جهت مقایسه راحت تر زمان تابش معادل با استفاده از رابطه‌های ۶ و ۷ محاسبه شد [۲۰].

$$\frac{Q_{Vis} \times V_T}{S} = \int_0^t I_{Vis}(t) dt \quad (۶)$$

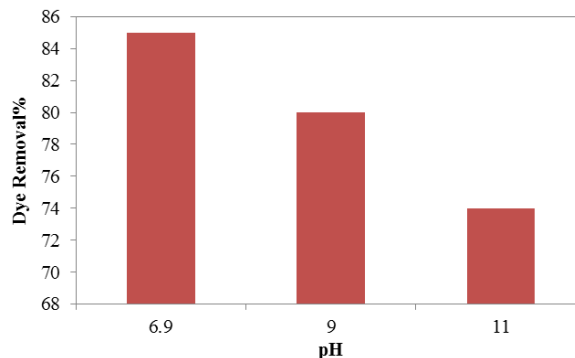
$$t_{eqVis} = \frac{\int_0^t I_{Vis}(t) dt}{I_{Vis1500W}} \quad (۷)$$

در این روابط Q_{Vis} انرژی تجمعی نور مرئی در طول مدت زمان تابش V_T حجم کل راکتور (m^3)، S سطح تابش (m^2)، I_{Vis} شدت تابش مرئی نور خورشید (W/m^2) و t_{eqVis} مدت زمان تابش معادل ۱۵۰۰ وات بر مترمربع بر حسب دقیقه است. با توجه به این که مقدار تابش در خارج و داخل راکتور به واسطه وجود پوشش شیشه‌ای راکتور متفاوت بود. لذا میزان درصد عبوری مطابق رابطه ۸ تعیین گردید. همچنین چون تنها بخشی از حجم پساب در حال جریان، تحت تابش بود، لذا زمان تابش معادل مطابق رابطه ۹ اصلاح گردید [۲۱].

$$T = \frac{I_S}{I_I} \quad (۸)$$

$$t_{modified} = t_{eq} \times T \times \frac{V_I}{V_T} \quad (۹)$$

در روابط بالا، I_S و I_I به ترتیب شدت تابش نور خورشید اندازه‌گیری شده داخل و پیرامون راکتور است. T متوسط درصد عبور

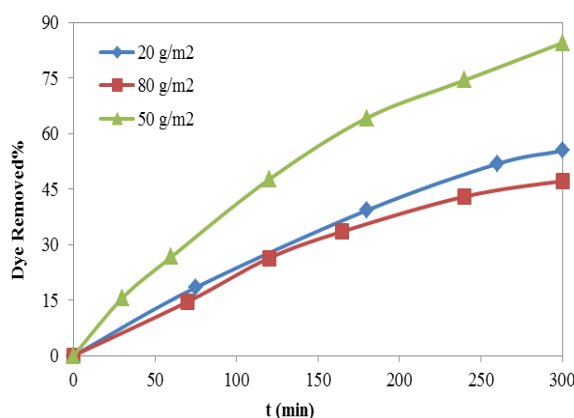


شکل ۶: بررسی تاثیر pH؛ $[Zn-TiO_2] = ۰.۵۳ \%$ و $[Dye] = ۵۰ \text{ mg/l}$

۳-۴- بررسی تاثیر میزان فوتوکاتالیست

نتایج تغییرات بازده در مقادیر مختلف فوتوکاتالیست در شکل ۷ نشان داده شده است. طبق نمودار بهترین بازده حذف در مدت ۵ ساعت ۸۵ درصد است که در میزان کاتالیزور ۵۰ g/m^2 به دست می‌آید. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، اثر میزان کاتالیزور و تجمع ذرات کاتالیست نیز یک عامل تاثیرگذار بر روی حذف رنگزا می‌باشد. با افزایش غلظت کاتالیزور میزان تخریب رنگزا افزایش می‌یابد و این یکی از ویژگی‌های فوتوکاتالیست ناهمگن می‌باشد. با افزایش میزان کاتالیزور تعداد مراکز فعال سطح فوتوکاتالیست افزایش می‌یابد که باعث افزایش میزان رادیکال‌های $OH\cdot$ شرکت کننده در واکنش تخریب رنگزا می‌شود. اما از آنجا که در غلظت‌های بیشتر، احتمالاً هم‌پوشانی ذرات فوتوکاتالیزی اتفاق می‌افتد و به دلیل پدیده کلوخه‌ای شدن، ذرات از حالت نانویی خارج می‌شوند، قابلیت آنها در حذف رنگزا نیز کاهش می‌یابد. چنین روندی در مطالعات جیانگ^۱ و همکارانش [۱۹] و

ال باهی^۲ و همکارانش [۵] نیز گزارش شده است.



شکل ۷: بررسی تاثیر مقدار کاتالیزور؛ $[Zn/Ti] = ۰.۵۳ \%$ ، $pH = ۶/۹$ و $[Dye] = ۵۰ \text{ mg/l}$

- 1- Jiang
- 2- El-bahy

بعد از شکسته شدن پیوند بین حلقه‌ها، این پارامتر واکنش افزایش و مجدداً به دلیل تشکیل مواد آلی با ساختار کوچک‌تر کاهش یافت [۱۳] و [۲۲]. مقایسه‌ای با تحقیقات مشابه در جدول ۲ آورده شده است.

۳-۷- بررسی سینتیک واکنش

نتایج سینتیک واکنش در شرایط بهینه در شکل ۹ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که معادله سینتیکی برازش داده شده شبه مرتبه اول با ثابت سرعت 0.36 hr^{-1} و ضریب همبستگی ۰.۹۹ است. فوتوکاتالیست ناهمگن می‌تواند به طور کلی بر مبنای روند (L-H) (رابطه ۱۰) توضیح داده شود که در آن تولید الکترون و حفره با تحریک نوری انجام می‌شود. حفره تولید شده توسط مولکول رنگزای جذب شده بر روی سطح کاتالیست به دام می‌افتد و رادیکال بسیار فعالی را تولید می‌کند که مانع از بازترکیب حفره با الکترون شده و کاتالیزور در این روند احیا می‌گردد [۱].

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r k_d C} \quad (10)$$

1- Langmuir-Hinshelwood

نور از پوشش راکتور است که مقدار آن برای نور مرئی خورشید حدود ۸۵ درصد اندازه‌گیری گردید و t_{modified} زمان تابش معادل اصلاح شده، V_T و V_I به ترتیب حجم تحت تابش پساب و حجم کل پساب است که نسبت آن برابر ۳۶ درصد می‌باشد. مطابق جدول ۱، زمان تابش معادل اصلاح شده برای ۵ ساعت حدود یک ساعت محاسبه شد.

جدول ۱: مقادیر انرژی تجمعی و زمان تابش به‌ازای ۵ ساعت تابش.

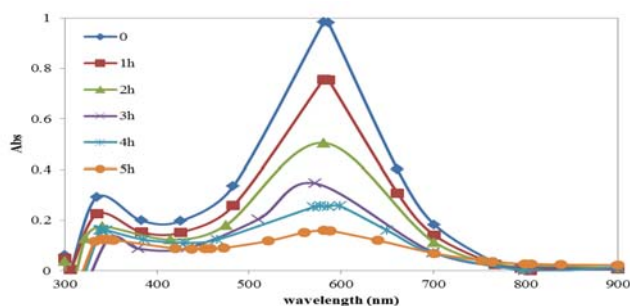
ماه	$\frac{Q_{\text{vis}} \times V_T}{S}$ (J/m^2)	t_{eqVis} (hr)	$t_{\text{modifiedVis}}$ (min)
خرداد	۵۰۲۹	۳.۳۵	۶۱.۶
اردیبهشت	۴۵۷۳	۳.۰۵	۵۵.۹۷

۳-۶- بررسی تغییرات COD

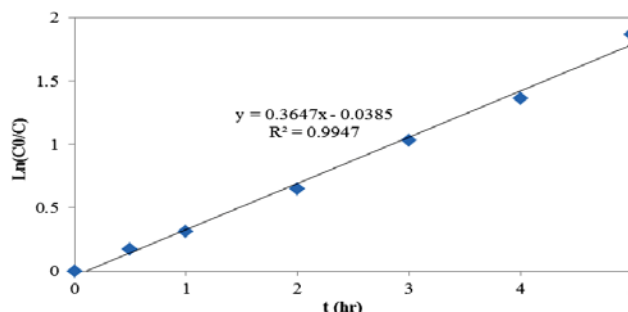
در شرایط بهینه؛ pH برابر با ۶.۹ و غلظت کاتالیزور ۵۰ میلی‌گرم بر متر مربع در غلظت رنگزای ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر روند تغییرات COD بررسی و در انتهای ۵ ساعت حدود ۶۰ درصد حذف مشاهده شد. طبق مشاهدات صورت گرفته، بدلیل وجود سه حلقه آروماتیک در رنگزای مورد بررسی و در نتیجه سخت تجزیه‌پذیری آن، در ابتدا که ماده تحت واکنش فوتوکاتالیزی قرار نگرفته بود، میزان COD پایین بود اما

جدول ۲: مقایسه نتایج تحقیق با مطالعات مشابه.

محقق	بازده	زمان تابش	کاتالیزور	منبع نور	غلظت رنگزا	فوتوکاتالیست
Cheng و همکاران، [۲۳] ۲۰۰۸	۱۰۰	۳۰ دقیقه	۱ g/l	لامپ ۳۰۰ W UV	اسید نارنجی ۵۲ ۲۰ mg/l	۰.۱ Zn-TiO ₂
Young mi و همکاران، [۲۴] ۲۰۰۸	۱۰۰	۲ ساعت	۱ g/l	لامپ ۲۴ cm ² /W UV	متیل نارنجی ۱۰ mg/l	۲ mol % Zn-TiO ₂ حجم ۲.۵ mL
Devi و همکاران، [۲۵] ۲۰۱۰	۱۰۰	۱۶ ساعت	۱۰۰ mg/۲۵۰ ml	شدت تابش نور خورشید حدود ۱۲۰۰ Wcm ⁻²	کانگو قرمز ۱۰ mg/l	۰.۰۶ Zn-TiO ₂
Karunakaran و همکاران، [۲۶] ۲۰۱۱	۴۰	۳۰ دقیقه	۰.۰۲ g / ۲۵ml	لامپ UV	متیلن آبی ۵۰ mg/l	۷.۵ ZnO-TiO ₂
تحقیق حاضر	۸۷	۶ ساعت	۴۵ mg/m ²	شدت تابش نور خورشید حدود ۱۰۰۰ Wm ⁻²	آبی مستقیم ۷۱ ۵۳ mg/l	۰.۵۳ Zn-TiO ₂



شکل ۸: طیف جذب پیساب سنتزی در شرایط $[Zn] = 50 \text{ g/m}^2$ و $[Dye] = 50 \text{ mg/l}$ و $pH = 6.9$ ، $[TiO_2] = 5\%$.



شکل ۹: سینتیک واکنش $[Zn-TiO_2] = 50 \text{ g/m}^2$ ، $pH = 6.9$ ، $[Dye] = 50 \text{ mg/l}$.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش قابلیت فوتو راکتور خورشیدی پیوسته با کاربرد ترکیب تلفیقی Zn-TiO₂ تثبیت شده بر بستر بتنی در حذف رنگزای DB71 تحت نور خورشید انجام شد. مشاهده شد که در شرایط بهینه شامل میزان فوتوکاتالیست 50 g/m²، pH طبیعی رنگ (6.9)، غلظت رنگزا 50 mg/l و در مدت زمان 5 ساعت در زیر نور خورشید می توان به بازده حذف رنگزا 85 درصد رسید که از جنبه مصرف انرژی و مسائل اقتصادی از اهمیت زیادی برخوردار است. بررسی سینتیک حذف نشان داد که روند حذف با مدل سینتیکی لانگمیر - هینشلوود همخوانی دارد. همچنین بررسی طیف UV-vis و آزمایشات COD گویای موثر بودن فوتوکاتالیست در تخریب رنگزا بوده که در طول 5 ساعت تخریب 60 درصدی بار آلی را به دنبال خواهد داشت.

که در آن r (mg/l.min) سرعت واکنش، k_r (mg/l.min) ثابت سرعت برای اکسیداسیون واکنش دهنده ها، k_d (l/mg) ثابت تعادل و C_0 غلظت رنگزا می باشد. C_0 غلظت شیمیایی محلول به میلی مولار است. نمودار خطی $\ln\left[\frac{C_0}{C}\right]$ در برابر زمان دارای شیب مساوی با ثابت سرعت ظاهری مرتبه اول است [27، 9].

۳-۸- بررسی طیف UV-vis

تعیین طیف UV-vis بر روی نمونه های جمع شده از آزمایش در شرایط بهینه در طی 5 ساعت مطابق شکل 10 صورت گرفت. مشاهده می شود که پیک جذب و سطح زیر نمودار طیفی با گذشت زمان کاهش می یابد که بیانگر موثر بودن روش در حذف رنگزا است.

۵- مراجع

1. M. A. Rauf, M. A. Meetani, S. Hisaindee, An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalin.* 276(2011), 13-27
2. P. Hyunwoong, P. Yiseul, K. Wooyul, Ch. Wonyong, Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. *J. Photochem. Photobiol. C.* 15(2013), 1-20.
3. T.Ch. Min, M. Abdul Rahman, Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. *J. Alloys Compd.* 509 (2011);1648-1660
4. S. Rehman, R. Ullah, A. M. Butt, N. D. Gohar, Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. *J. Hazard. Mater.* 170(2009), 560-569.
5. M. El-Bahy Zeinoh, A. I. Adel, M. M. Reda, Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue). *J. Hazard. Mater.* 166(2009), 138-143.
6. L. G. Devi, N. Kottam, B. N. Murthy, S. G. Kumar, Enhanced photocatalytic activity of transition metal Mn²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ doped polycrystalline titania for the degradation of Aniline Blue under UV/solar light. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 328 (2010), 44-52.
7. N. Lakshmi, M. Manickam, A. A. Azrina, S. Pichiah, Photocatalytic decolorization of basic green dye by pure and Fe, Co doped TiO₂ under daylight illumination. *Desalin.* 269(2011), 249-253.
8. G. Pallabi, G. Jatindra Nath, Evaluating the potential of a new titania precursor for the synthesis of mesoporous Fe-doped titania with enhanced photocatalytic activity. *Mater. Res. Bull.* 47(2012), 2077-2084.
9. J. Hongquan, Y. Panpan, W. Qiaofeng, Z. Shuying, L. Jingshen, W. Qingyuan, High-performance Yb, N, P-tridoped anatase-TiO₂ nano photocatalyst with visible light response by sol-solvothermal method. *Chem. Eng. J.* 215-216(2013), 348-357.
10. Y. Panpan, J. Hongquan, Z. Shuying, L. Jingshen, W. Qingyuan, W. Qiaofeng, Sol-solvothermal preparation and characterization of (Yb, N)-codoped anatase-TiO₂ nano-photocatalyst with high visible light activity. *Mater. Chem. Phys.* 139 (2013), 1014-1022.
11. J. Saien, A. R. Soleymani, Degradation and mineralization

- of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study. *J. Hazard. Mater.* 144(2006): 506–512.
12. C. Karunakaran, G. Abiramasundari, P. Gomathisankar, G. Manikandan, V. Anandi, Preparation and characterization of ZnO–TiO₂ nanocomposite for photocatalytic disinfection of bacteria and detoxification of cyanide under visible. *Mater. Res. Bull.* 46 (2011), 1586–1592.
 13. M. Delavaz, B. Ayati, H. Ganjidoust, S. Sanjabi, Kinetics study of photocatalytic process for treatment of phenolic wastewater by TiO₂ nano powder immobilized on concrete surfaces. *Toxicol. Environ. Chem.* 94(2012), 1086–1098.
 14. M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* 44 (2010), 2997–3027.
 15. Zh. Wang, Ch. Chen, F. Wu, B. Zou, M. Zhao, J. Wang, C. Feng, Photodegradation of rhodamine B under visible light by bimetal codoped TiO₂ nanocrystals. *J. Hazard. Mater.* 164(2009), 615–620.
 16. Ch. Cheng, W. Zhuyi, R. Shengping, Z. Bo, Zh. Meng, W. Fengqing, Photocatalytic degradation of C. I. acid orange 52 in the presence of Zn-doped TiO₂ prepared by a stearic acid gel method. *Dyes Pigm.* 77 (2008), 204–209.
 17. M. Khosropanah, H. Srpulaky, S. Kaviani, The effect of the thickness and multilayer coating on photocatalytic behavior of nanostructured titania coating on stainless steel L 304. *J. Ceramic Sci. Eng.* 3(2012), 39–55.
 18. Wu Yongmei, Zh. Jinlong, X. Ling, Ch. Feng, Properties of carbon and iron modified TiO₂ photocatalyst synthesized at low temperature and photodegradation of acid orange 7 under visible light. *Appl. Surf. Sci.* 256(2010), 4260–4268.
 19. K. Soutsas, V. Karayannis, I. Poullos, A. Riga, K. Ntampeglitis, X. Spiliotis, G. Papapolymerou, Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. *Desalin.* 250(2010), 345–350.
 20. S. Malato, P. Ferna'ndez-Iba'n' ez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catal. Today.* 147 (2009), 1–59.
 21. F. Soroush, Treatment of Petroleum- contaminated waters and wastewaters by solar photocatalysis with immobilized nano TiO₂, M. Sc. Thesis, Tarbiat Modares Universit, Iran, 2012.
 22. M. Ghodsian, B. Ayati, H. Ganjidoust, Determination of optimum amounts of effective parameters in reactive dyes removal using photocatalytic reactions by immobilized TiO₂ nano particles on concrete surface. *J. Water Wastewater.* 3(2012), 45–53.
 23. Ch. Cheng, W. Zhuyi, R. Shengping, Z. Bo, Zh. Meng, W. Fengqing, Photocatalytic degradation of C. I. Acid Orange 52 in the presence of Zn-doped TiO₂ prepared by a stearic acid gel method. *Dyes Pigm.* 77(2008), 204–209.
 24. K. Youngmi, L. Juhyun, J. Harim, L. Yeji, U. Myeong-Heon, M. Jeong Kyung, Y. Min-Kyeong, K. Misook, Methyl orange removal over Zn-incorporated TiO₂ photocatalyst. *J. Ind. Eng. Chem.* 14 (2008), 396–400.
 25. L. Devi, Gomathi, Murthy B. Narasimha, Kumar S. Girish, Photocatalytic activity of TiO₂ doped with Zn²⁺ and V⁵⁺ transition metal ions: Influence of crystallite size and dopant electronic configuration on photocatalytic activity. *Mater. Sci. Eng. B.* 166(2010), 1–6.
 26. C. Karunakaran, G. Abiramasundari, P. Gomathisankar, G. Manikandan, V. Anandi, Preparation and characterization of ZnO–TiO₂ nanocomposite for photocatalytic disinfection of bacteria and detoxification of cyanide under visible. *Mater. Res. Bull.* 46(2011), 1586–1592.
 27. S. A. Khan Leghari, Sh. Sajjad, T. Baozhu, Ch. Feng, Zh. Jinlong, Comparative studies of operational parameters of degradation of azo dyes in visible light by highly efficient WO_x/TiO₂ photocatalyst. *J. Hazard. Mater.* 177(2010), 781–791.