

تجزیه فتوکاتالیستی فنل

به وسیله نانو ذرات روی اکسید تثبیت شده بر بستر بتنی

حسام زمان خان، بیثا آیتی*، حسین گنجی دوست

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست

چکیده: فنل از جمله آلاینده‌های خطرناک و سخت تجزیه پذیر است که حذف کامل آن به روش‌های معمول امکان پذیر نمی‌باشد. در این پژوهش حذف فنل از فاز مایع به وسیله فتوکاتالیست نانو روی اکسید مورد مطالعه قرار گرفت. از بتن به عنوان بستر تثبیت نانو ذرات استفاده شد و انرژی تابشی به وسیله لامپ UV تأمین شد. تاثیر پارامترها شامل غلظت ماده آلاینده، شدت تابش، مقدار ذرات ماده کاتالیست و pH مورد مطالعه قرار گرفت. در شرایط بهینه غلظت اولیه فنل ۵۰ میلی‌گرم در لیتر فنل، میزان ماده کاتالیست برابر ۸۰ گرم در متر مربع، pH برابر ۱۱ و توان منبع تابش لامپ UV برابر ۳۲ وات، بازده حذف سامانه پس از گذشت ۵ ساعت بیش از ۹۰ درصد بود.

واژه‌های کلیدی: فتوکاتالیست، نانو روی اکسید، حذف فنل، بستر بتنی، لامپ UV.

KEY WORDS: Photocatalyst, Nano ZnO, Phenol removal, Concrete bed, UV lamp.

مقدمه

از کارایی لازم برای حذف فنل برخوردار نیستند چرا که موجب تبدیل فنل از فازی به فاز دیگر می‌شوند و یا با تولید فرآورده‌های ثانویه که به طور عمده سمی هستند، موجب بروز مشکلاتی می‌شوند. افزون بر این، به دلیل سمیت بالای ترکیبات فنل برای زندگی میکروارگانیسم‌ها، روش‌های زیستی که به طور معمول به دلیل مقرون به صرفه بودن در بیشتر تصفیه خانه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، نمی‌توانند مؤثر واقع شود در نتیجه ابداع روشی مؤثر برای حذف این دسته از آلاینده‌ها اجتناب ناپذیر است [۱].

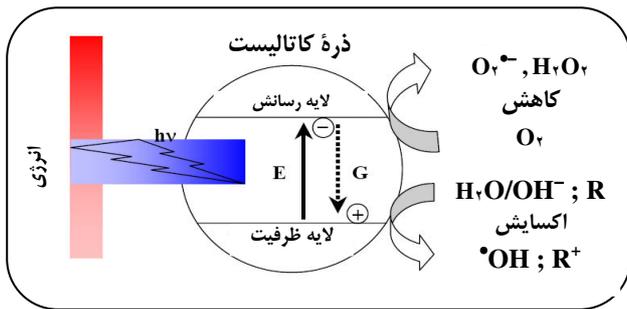
استفاده از فرایندهای فتوکاتالیستی با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد آنها مانند تجزیه کامل آلاینده به مواد معدنی مانند آب و کربن دی اکسید، سادگی اجرا و نیاز نداشتن به تجهیزات پیچیده و قابلیت بالا در حذف انواع آلاینده در مدت زمان کوتاه، مورد توجه پژوهشگران بسیاری قرار گرفته است.

فنل از آلاینده‌های مهم موجود در پساب بسیاری از صنایع مانند پتروشیمی، داروسازی، پالایشگاه‌های نفت، صنایع گاز و فراوری زغال سنگ می‌باشد که در صورت رها شدن در محیط، برای مدت طولانی به صورت دست نخورده باقی مانده و تهدیدی جدی برای موجودات زنده و اکوسیستم محسوب می‌شود [۱]. این ماده به دلیل سمیت بالا حتی در غلظت‌های پایین موجب وارد آمدن صدمه جدی به سیستم عصبی انسان می‌شود. همچنین به دلیل میل ترکیبی بالا با کلر می‌تواند موجب تشکیل کلروفنل‌ها شود که سمیت بالاتری نسبت به فنل دارند و در برابر تجزیه مقاوم‌تر هستند. بنابراین حذف آن با روشی مؤثر، کارآمد و همچنین مقرون به صرفه ضروری به نظر می‌رسد [۲].

روش‌های مرسوم تصفیه پساب همچون جذب به وسیله کربن فعال، اکسیداسیون شیمیایی ساده و یا هضم زیستی به طور عمده

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: ayati_bi@modares.ac.ir



شکل ۱- لایه‌های والانس و هادی و نحوه تشکیل حفره.

ورقه‌های نازک آلومینیم و با استفاده از نور خورشید به عنوان منبع تابش، پس از سه ساعت حذف حدود ۴۰ درصد فنل را از پساب گزارش کردند. *Parija* و *Parida* [۱۰] با استفاده از نانو ذرات ZnO و به‌کارگیری دو نوع منبع تابش، اقدام به حذف فنل از پساب کردند. این پژوهشگران بازده حذف ۸۸ درصد را در شرایط بهینه پژوهش خود گزارش کردند. مدت زمان لازم برای رسیدن به این بازده حذف، ۱۵ دقیقه در صورت استفاده از امواج ماکروویو و ۴ ساعت در صورت استفاده از نور خورشید بوده است. *Salah* و همکاران [۱۱]، در بررسی حذف فنل از پساب به‌وسیله فرایند فتوکاتالیستی UV+TiO_۲ به بازده حذف ۹۲ درصدی در شرایط بهینه و در طی ۶ ساعت تابش دست یافتند.

طبق بررسی‌های انجام شده، استفاده از فتوکاتالیست‌ها برای حذف آلاینده‌ها از آب، بیشتر در مقیاس آزمایشگاهی صورت گرفته است. یکی از دلایل این امر، نیاز به تجهیزات جداسازی نانو ذرات کاتالیست معلق پس از فرایند تصفیه می‌باشد. نوآوری طرح در زمینه استفاده از فتوکاتالیست به صورت تثبیت شده بر بستر بتنی مورد استفاده در تصفیه‌خانه‌ها می‌باشد که امکان استفاده فرایند در مقیاس واقعی را فراهم می‌آورد. در نتیجه هدف از این پژوهش، بررسی قابلیت نانو کاتالیست ZnO تثبیت شده بر بستر بتنی با استفاده از لامپ UV در حذف ماده خطرناک فنل بود که طی آن تأثیر پارامترهای گوناگون شامل غلظت آلاینده، pH، شدت تابش و مقدار ماده کاتالیست با تعیین میزان بهینه آنها با استفاده از روش تثبیت مناسب بر بازده حذف سامانه مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

روش کار

برای تثبیت نانو ذرات روی اکسید بر روی بستر بتنی، از سه روش گوناگون استفاده شد. در روش اول (روش چسب

همچنین با پیشرفت‌های چشمگیر در زمینه نانوفناوری در دنیا و کاربرد نانو کاتالیست‌ها در این زمینه، به کارایی این روش‌ها افزوده شده و انتظار می‌رود در آینده نزدیک با بهبود شرایط تولید نانو مواد، این روش جایگزین روش‌های معمول تصفیه در تصفیه‌خانه‌های پساب شهری نیز بشود [۴].

در طی فرایندهای فتوکاتالیستی، جدایی در فاصله ترازهای انرژی مواد نیمه هادی با جذب انرژی صورت می‌گیرد. زمانی که میزان انرژی جذب شده توسط فتوکاتالیست‌ها بزرگتر از انرژی ترازهای الکترونی ماده باشد، الکترون از لایه ظرفیت به لایه رسانش منتقل می‌شود و یک حفره خالی در لایه ظرفیت باقی می‌گذارد که بار مثبت را در لایه ظرفیت القا می‌کند. همانگونه که در شکل ۱ دیده می‌شود، این حفره خالی می‌تواند با آبی که در تماس است واکنش دهد و رادیکال آزاد هیدروکسیل را به‌وجود آورد. از سوی دیگر الکترون لایه رسانش با اکسیژن محلول آب واکنش می‌دهد و O_۲⁻ را می‌سازد. O_۲⁻ طی واکنش‌های بعدی به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌شود که نقش اساسی در فرایندهای فتوکاتالیستی را بازی می‌کند.

از بین موادی که به طور عمده به عنوان کاتالیست استفاده می‌شوند، ZnO و TiO_۲ بیشتر از بقیه کاربرد دارند که این امر به دلیل ویژگی‌های فیزیکی مانند انرژی و طول موج باند گپ (انرژی باند گپ برای ZnO و TiO_۲ به ترتیب ۳ و ۳/۲ الکترون ولت و طول موج باندگپ آنها به ترتیب ۳۹۰ و ۳۸۷ نانومتر می‌باشد) و آسان بودن اجرا و اقتصادی بودن آنها می‌باشد [۵].

در سال‌های اخیر پژوهشگران بسیاری بر روی حذف انواع آلاینده‌های سخت تجزیه‌پذیر مانند ترکیبات حلقوی به‌وسیله فرایندهای فتوکاتالیستی مطالعه داشته‌اند. *Shukla* و همکاران [۶]، حذف سه آلاینده فنل، دی‌کلروفنل و تری‌کلروفنل به‌وسیله نانو کاتالیست ZnO را مورد بررسی قرار دادند. نتیجه‌های پژوهش نشان‌دهنده حذف بیش از ۸۵ درصد آلاینده‌ها پس از ۱۵۰ دقیقه تابش بود. *Gaya* و همکاران [۷]، به‌وسیله فرایند فتوکاتالیستی UV+ZnO موفق شدند طی مدت سه ساعت فنل با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر را به طور کامل از پساب حذف کنند. *Lachheb* و همکاران [۸]، در مطالعه‌ای حذف فنل و نیتروفنل‌ها به‌وسیله فرایند فتوکاتالیستی و با استفاده از تیتانیم دی اکسید به عنوان کاتالیست را مورد بررسی قرار دادند و دیدند که بسته به نوع آلاینده، حذف کامل مواد پس از ۲ تا ۷ ساعت صورت می‌پذیرد. *Peng* و همکاران [۹]، با تثبیت نانو ذرات ZnO روی

منبع نوری و میزان ماده کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. بدین ترتیب که ابتدا آزمایش در شرایط یکسان برای هر سه روش تثبیت برای انتخاب بهترین آنها انجام شد. سپس برای بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده، پساب سنتزی از ترکیب آب مقطر و فنل (درجه خلوص ۹۹٪ شرکت Merck آلمان) و در غلظت‌های ۵۰، ۲۵، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه و نمونه‌گیری هر ساعت یک بار و در مدت ۵ ساعت برای هر یک از غلظت‌ها تکرار شد. در ادامه برای بررسی اثر pH و به دست آوردن میزان بهینه آن، در شرایطی که غلظت فنل برابر ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و توان لامپ برابر ۸ وات بود، pH سامانه از حالت به طور کامل اسیدی (pH=۱) تا به طور کامل بازی (pH=۱۳) تغییر داده شد و بازه حذف پس از ۵ ساعت اندازه‌گیری شد. سپس برای بررسی تأثیر شدت تابش منبع نوری، تعداد لامپ‌های UV-A با توان ۸ وات تغییر داده شد و بازه حذف سامانه با استفاده از یک، دو و چهار لامپ با توان‌های ۸، ۱۶ و ۳۲ وات پس از ۵ ساعت اندازه‌گیری شد. برای بررسی اثر میزان ماده کاتالیست، در شرایط غلظت فنل اولیه برابر ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر ۷ و لامپ ۸ وات، مقدار ماده کاتالیست تغییر داده شد. سه صفحه بتنی با مقدارهای ۲۰، ۶۰ و ۸۰ گرم در متر مربع ZnO آماده‌سازی و بازه حذف فنل در مدت ۵ ساعت اندازه‌گیری شد. در پایان برای بررسی بیشترین توان سامانه، آزمایش با مقدارهای بهینه هر یک از پارامترها و طی مدت ۳۰ ساعت تکرار شد. کلیه آزمایش‌ها حداقل سه بار تکرار شدند.

مواد و تجهیزات

برای تعیین غلظت فنل با استفاده از روش رنگ سنجی مستقیم با معرف ۴-آمینو آنتی‌پیرین در طول موج ۵۰۰ نانومتر مطابق روش DR 4000 Hach در دستگاه اسپکتروفوتومتر و بر اساس کتاب استاندارد آزمایش‌های آب و پساب انجام شد. نانو ذرات ZnO به قطر ۵۰ نانومتر از شرکت نانو پارس لیما تهیه و برای جداسازی نانو ذرات از دستگاه اولتراسونیک مدل Fungilab UE-6SFD استفاده شد. برای تنظیم pH، از H_2SO_4 (۹۸ درصد) شرکت دکتر مجللی و NaOH شرکت Merck استفاده شد.

برای تأمین انرژی مورد نیاز برای انتقال الکترون از لایه ظرفیت به لایه رسانش و شرایط انجام فرایند فتوکاتالیستی

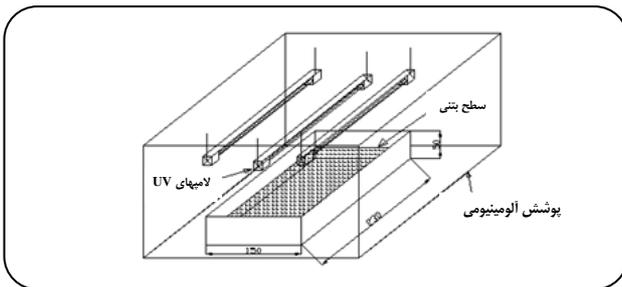
بتن آب بند WSM^(۱) ابتدا محلول ۱۰ گرم در لیتر آب و ZnO به حجم ۱۰۰ میلی لیتر تهیه شده و به مدت ۵ دقیقه در دستگاه حمام اولتراسونیک قرار گرفت تا در صورتی که ذره‌های ZnO به هم چسبیده و از اندازه نانو خارج شده بودند از یکدیگر جدا شده و خاصیت اولیه خود را به دست آورند. محلول به دست آمده پس از این مرحله بر روی سطح بتنی آغشته به چسب بتن آب بند ریخته شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت تا آب محلول تبخیر شده و نانو ذرات بر روی سطح تثبیت شود [۱۲]. در روش دوم (روش دوغابی SM^(۲)) تثبیت نانو ذرات بر روی سنگدانه‌های سبک لیکا^(۳) با عملیات گرمایی انجام شد. بدین ترتیب که ابتدا با قرار دادن دانده‌های سبک لیکا درون آن در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس و به مدت یک ساعت از خشک بودن سطح ذرات اطمینان ایجاد شد. سپس ۱۰۰ گرم از سنگدانه‌ها در محلول ۱۰ گرم در لیتر آب و ZnO به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر قرار داده شده و به مدت ۲ ساعت در دستگاه همزن قرار گرفت. پس از این مرحله سنگدانه‌ها ۹۰ دقیقه در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس و ۹۰ دقیقه در دمای ۶۵۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند تا نانو ذرات به خوبی بر روی سنگدانه‌ها تثبیت شوند. بعد از آماده‌سازی سنگدانه‌ها به این روش، آنها بر سطح بتن تازه ریخته شده، الک شدند تا به وسیله سیمان از چسبندگی سنگدانه‌ها به سطح بتنی اطمینان به دست آید [۱۳]. در روش سوم (روش چسب بتن ترکیبی CWSM^(۴)) از محلول چسب بتن، آب و ZnO استفاده شد. بدین صورت که یک گرم ZnO به همراه ۱۰ میلی لیتر چسب بتن با آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۵ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت و سپس بر روی سطح بتن ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت تا آب محلول تبخیر شده و نانو ذرات بر روی سطح تثبیت شوند [۱۴]. پس از آماده‌سازی سطوح بتنی به روشهای گفته شده، آزمایش در شرایط عادی و بدون بهینه‌سازی پارامترها انجام شد. بدین منظور در شرایطی که غلظت اولیه فنل برابر ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۷ و لامپ UV به توان ۸ وات بود، آزمایش برای حالت‌های بدون نور و بدون کاتالیست، UV تنها، ZnO تنها و ZnO + UV تکرار شد تا از تأثیر همزمان هر دو عامل فرایند یعنی منبع تابش و ماده کاتالیست اطمینان ایجاد شود. سپس برای بهینه‌سازی سامانه تأثیر روش تثبیت، غلظت اولیه آلاینده، pH، شدت تابش

(۱) Water Sealer Method

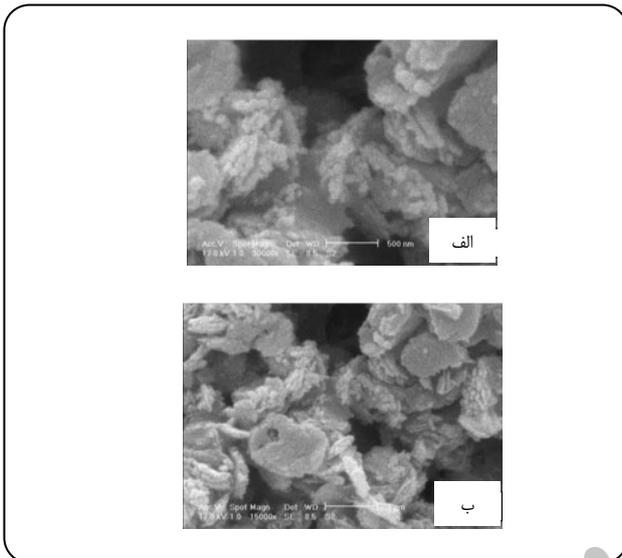
(۲) Slurry Method

(۳) Lightweight Expanded Clay Aggregate (LECA)

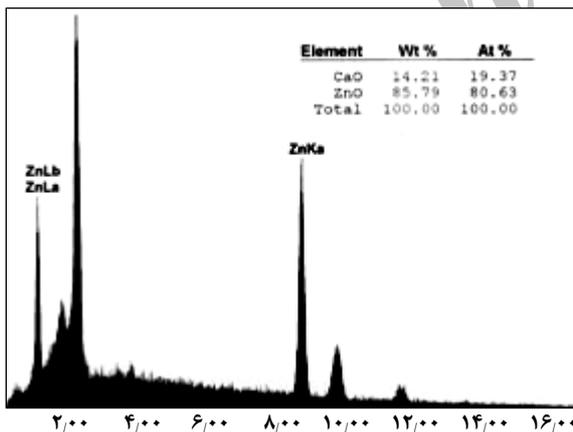
(۴) Composed Water Sealer Method



شکل ۲- شمای راکتور استفاده شده در پژوهش.



شکل ۳- تصویرهای SEM از نمونه‌های بتنی پوشش داده شده. (الف) - ۳۰۰۰۰ برابر، ب - ۱۵۰۰۰ برابر (سطح بتنی به روش WS آماده سازی شده است).



شکل ۴- نتیجه‌های تجزیه EDAX بتن پوشش یافته با ZnO. (سطح بتنی به روش WS آماده سازی شده است).

از لامپ‌های UV-A شرکت فیلیپس با توان ۸ وات و برای تأمین شدت تابش‌های بالاتر، از تعداد لامپ بیشتر استفاده شد. این لامپ‌ها می‌توانند طول موج در بازه‌ی ۳۲۰-۴۰۰ نانومتر با یک تابش ۳۶۵ نانومتر تولید کنند. برای اندازه‌گیری شدت تابش لامپ UV از دستگاه UV-meter شرکت Lutron استفاده شد. سایر مواد به کار رفته در روش رنگ سنجی فنل شامل NH_4OH ، K_2HPO_4 ، KH_2PO_4 ، ۴- آمینوآنتی پیرین و $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ همگی فراورده‌ی شرکت Merck آلمان بودند.

برای ساخت راکتور آزمایش از قالب‌های به اندازه‌ی ۲۳ در ۱۵ سانتیمتر و به عمق ۵ سانتیمتر استفاده شد. سامانه مورد استفاده (شکل ۲) از نوع ناپیوسته و فاصله لامپ‌های UV ثابت به میزان ۱۰ سانتیمتر از سطح پساب بود. حجم راکتور برابر ۵۰۰ میلی لیتر بود که برای حفظ ایمنی و جلوگیری از خروج پرتوهای UV دور تا دور راکتور با ورق آلومینیومی ضخیم پوشانده شد.

عمق بستر در تمامی حالت‌ها برابر ۵ سانتیمتر بوده و برای اطمینان از پوشش دهی مناسب نانو ذرات ZnO بر روی سطح بتنی اقدام به انجام آزمایش SEM^(۱) شد. همانگونه که دیده می‌شود، یک لایه به نسبت یکنواخت با اندازه ذرات در حدود ۵۰ نانومتر (پس از پوشش‌دهی) تشکیل شده است (شکل ۳). نتیجه‌های آنالیز سطح توسط سامانه EDAX^(۲) نیز وجود Zn را در محل عکس‌برداری تأیید کرد (شکل ۴).

همانگونه که دیده می‌شود، ۸۵/۸ درصد از سطحی که در مقیاس نانومتری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی تصویربرداری شد دارای روی اکسید می‌باشد. همچنین آزمایش XRD^(۳) بر روی نانو ذرات روی اکسید (شکل ۵) نشان می‌دهد که بیشتر نانو ذرات دارای قطر کمتر از ۵۰ نانومتر می‌باشند.

نتیجه‌ها و بحث

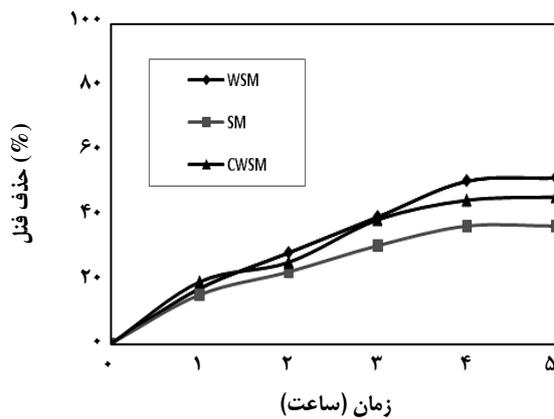
تأثیر همزمان و تنهای ماده کاتالیست و منبع نوری

همانگونه که در شکل ۶ دیده می‌شود، تأثیر همزمان ماده کاتالیست و نور UV منجر به تجزیه آلاینده می‌شود ولی نانو ذرات روی اکسید به عنوان کاتالیست و یا لامپ UV به تنهایی قادر به حذف آلاینده نیستند. بازده حذف سامانه در حالت طبیعی (بدون بهینه سازی) با استفاده همزمان از لامپ UV و نانو ذرات روی پس از ۳۰ ساعت برابر ۸۱ درصد می‌باشد.

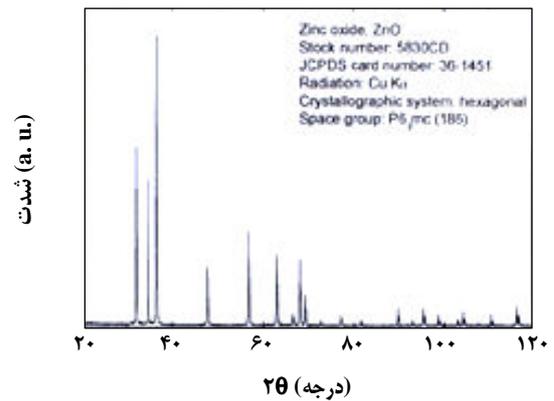
(۱) Scanning Electron Microscope

(۳) X-Ray Diffraction

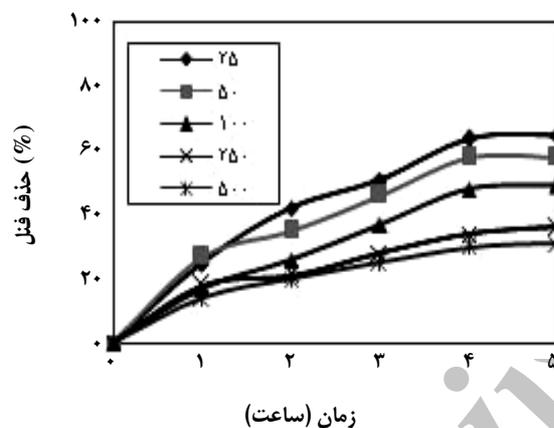
(۲) Energy Dispersive X-ray Microanalysis



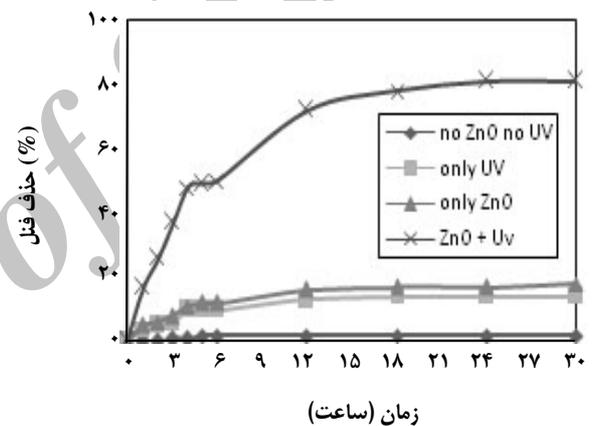
شکل ۷- تأثیر روش تثبیت روی بازده حذف سامانه. (غلظت فنل ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۷، توان لامپ ۸ وات و کاتالیست ۸۰ گرم بر متر مربع).



شکل ۵- نتایج آزمایش XRD نانو ذرات روی اکسید به قطر ۵۰ نانومتر. (سطح بتنی به روش WS آماده سازی شده است).



شکل ۸- تأثیر غلظت فنل روی بازده حذف سامانه. (pH برابر ۷، توان لامپ ۸ وات، و میزان کاتالیست ۸۰ گرم بر متر مربع).



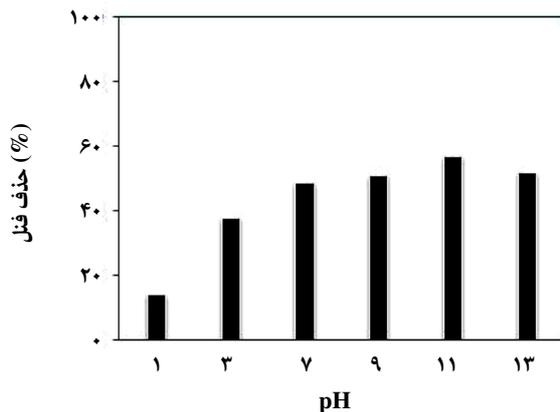
شکل ۶- راندمان حذف فنل در شرایط گوناگون مورد مطالعه. (غلظت فنل ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر ۷، توان لامپ ۸ وات و کاتالیست ۸۰ گرم بر متر مربع) (سطح بتنی به روش WS آماده سازی شده است).

تأثیر غلظت آلاینده ورودی

همانگونه که در شکل ۸ دیده می شود، بیشترین بازده حذف برای غلظت اولیه ۲۵ میلی گرم در لیتر بوده و با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها و افزایش غلظت فنل ورودی، بازده حذف کاهش می یابد چنانچه بازده حذف سامانه پس از گذشت ۵ ساعت در حالت ۲۵ میلی گرم در لیتر فنل در حدود ۶۵ درصد و برای غلظت اولیه ۵۰۰ میلی گرم در لیتر، ۳۱ درصد بوده است. در مطالعات انجام شده توسط سایر پژوهشگران نیز اثر غلظت اولیه آلاینده ورودی مورد بررسی قرار گرفته است. Hong و همکاران [۱۶]، در مطالعه بر روی حذف فنل به وسیله فرایند فتوکاتالیستی UV+TiO₂، با غلظت اولیه آلاینده ۵۰ تا ۴۰۰ میلی گرم در لیتر، بیشترین بازده حذف

تأثیر روش تثبیت

مطابق شکل ۷، بازده حذف در روش دوغابی به میزان ۳۶ درصد و کمتر از دو روش دیگر بوده است و دلیل این پدیده محصور شدن برخی از ذرات ماده کاتالیست در زیر لایه چسب و در نتیجه کاهش کارایی سامانه می باشد. از میان دو روش دیگر، استفاده از یک لایه چسب و سپس ریختن محلول آب و نانو ذرات (روش چسب بتن آب بند) مناسب تر به نظر می رسد. دلیل این امر آن است که علاوه بر بازده حذف بیشتر (۴۹ درصد پس از ۵ ساعت) نسبت به سایر روش ها، از پایداری و سادگی بیشتری برای اجرا برخوردار است که در پژوهش های دیگر نیز نتیجه های همانند گزارش شده است [۱۵]. در ادامه کار از این روش برای تثبیت استفاده شد.



شکل ۹ - تأثیر pH روی بازده حذف سامانه. (غلظت فنل ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، لامپ ۸ وات و کاتالیست ۸۰ گرم بر متر مربع).

هر دو دارای بار الکتریکی مثبت هستند و در نتیجه ذره‌های ماده آلاینده و کاتالیست یکدیگر را دفع می‌کنند. این امر موجب کاهش بازده حذف سامانه در این بازه‌ی pH خواهد شد. هر چه میزان pH کمتر از pK_a باشد، میزان بار الکتریکی مثبت سطحی مواد بیشتر بوده و بنابراین دفع سطحی به میزان بیشتری اتفاق می‌افتد. همانگونه که در شکل ۹ نیز مشخص است در pHهای اسیدی به دلایل گفته شده بازده حذف با کاهش pH کم شده است. اما در pHهای بالاتر از میزان pK_a ماده آلاینده و کاتالیست، سطح مواد دارای بار همنام منفی می‌باشد که موجب ایجاد دافعه بین ذره‌ها خواهد شد و کاهش بازده حذف سامانه در pH برابر ۱۳ به همین دلیل است. دافعه بین ذره‌ها با افزایش pH از ۱۱ به ۱۳ باعث کاهش احتمال برخورد ذره‌های آلاینده با سطح ذره‌های روی اکسید می‌شود و در نتیجه بازده سامانه کاهش می‌یابد. در مورد این پدیده انتظار می‌رود بیشترین بازده حذف در pH بین pK_a ماده آلاینده و ماده کاتالیست اتفاق افتد چرا که در این بازه‌ی سطوح ماده آلاینده و ماده کاتالیست دارای بارهای غیرهمنام می‌باشند که موجب جذب ذره‌های ماده آلاینده و ماده کاتالیست به یکدیگر می‌شوند اما تأثیر همزمان هر دو عامل مذکور موجب می‌شود که بیشترین بازده حذف سامانه در pH برابر ۱۱ اتفاق افتد.

تأثیر شدت تابش

شدت تابش منبع نوری از دیگر عامل‌های اجرایی تأثیرگذار بر روی بازده حذف سامانه می‌باشد. برای بررسی تأثیر این عامل از سه لامپ UV-A و با توان‌های متفاوت در فاصله ۱۰ سانتیمتری

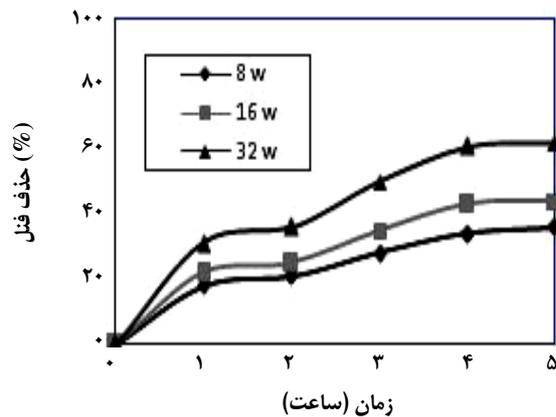
در کمترین غلظت یعنی ۵۰ میلی‌گرم در لیتر به میزان حدود ۸۰ درصد را گزارش کردند.

طبق نتیجه‌های پژوهش *Patil* و *Pardeshi* [۱۷] بر روی حذف فنل به وسیله نور خورشید و ZnO، با غلظت اولیه آلاینده ۲۵ تا ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، بازده حذف از ۷۲ به ۴۵ درصد کاهش یافت. علت این امر نیز کاهش احتمال برخورد ذرات آلاینده به عامل اکسند هیدروکسیل در اثر افزایش غلظت آلاینده ورودی می‌باشد که منجر به کاهش بازده حذف سامانه می‌شود.

تأثیر pH

همانگونه که در شکل ۹ دیده می‌شود، بیشترین بازده حذف سامانه در حالت pH برابر ۱۱ اتفاق افتاده است. در ابتدا زمانی که pH سامانه در بازه‌ی به طور کامل اسیدی قرار دارد، بازده حذف بسیار پایین می‌باشد (در حدود ۱۴٪) و با افزایش pH، بازده افزایش می‌یابد به طوری که زمانی که pH برابر ۱۱ شد، بیشترین بازده (در حدود ۵۷٪) دیده می‌شود. سپس با افزایش بیشتر pH و رسیدن به حالت به طور کامل بازی دوباره بازده حذف سامانه به ۵۲٪ کاهش می‌یابد.

در مطالعه انجام شده توسط *Kodja* و همکاران [۱۸]، در بازه‌ی pHهای بین ۶/۶ تا ۱۲ بیشترین بازده حذف ۲- فنیل فنل توسط فرایند فتوکاتالیستی UV+ ZnO در pH برابر ۱۲ گزارش شده است. در مورد دلیل این پدیده دو فرایند تأثیر گذار هستند. اول اینکه وجود یون OH⁻ در سامانه امکان تشکیل رادیکال هیدروکسیل که عامل اکسید کننده اصلی در فرایند حذف می‌باشد را افزایش می‌دهد. بنابراین در حالت بازی انتظار می‌رود بازده سامانه نسبت به حالت اسیدی بیشتر باشد [۱۹]. دوم آنکه ویژگی‌های ماده آلاینده و ماده کاتالیست در تعیین pH بهینه مؤثر هستند. سطح ماده در میزان pH که به PZC (نقطه بی باری الکتریکی) یا pK_a نامیده می‌شود، از نظر الکتریکی خنثی می‌باشد. در pHهای بالاتر از نقطه بی‌باری الکتریکی، سطح ماده دارای بار الکتریکی منفی و در pHهای پایین‌تر، سطح ماده دارای بار الکتریکی مثبت می‌باشد. آلاینده‌های گوناگون دارای pK_a متفاوتی می‌باشند که به ساختار شیمیایی آن مواد بستگی دارد [۲۰]. pK_a برای فنل ۹/۸۹ می‌باشد. در مورد ذره‌های کاتالیست نیز همین درست است. به طور مثال pK_a برای ZnO بین ۸ و ۹ [۲۱] و برای TiO_2 بین ۶/۲ تا ۷/۵ گزارش شده است [۲۲]. بر این مبنا می‌توان گفت که در pHهای کمتر از ۸، سطح ماده کاتالیست (ZnO) و ماده آلاینده (فنل)



شکل ۱۰- تأثیر توان لامپ روی بازده حذف سامانه. (غلظت فنل ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۷ و کاتالیست ۸۰ گرم بر متر مربع).

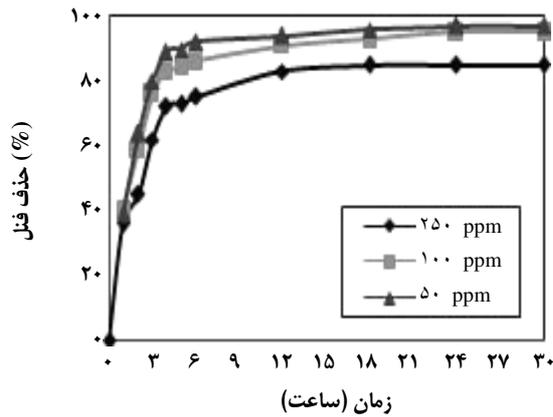
یک حد اشباع می‌باشد و با افزایش شدت تابش دیگر بازده سامانه افزایش چندانی نخواهد داشت.

تأثیر مقدار ماده کاتالیست

از آنجا که سامانه مورد مطالعه از نوع تثبیت شده بود، میزان ماده کاتالیست به صورت چگالی سطحی (جرم بر واحد سطح) گزارش شده است. برای بررسی تأثیر میزان ماده کاتالیست بر بازده حذف سامانه، مقدار ماده کاتالیست به کمک آماده سازی سه صفحه بتنی با مقدارهای ۲۰، ۶۰ و ۸۰ گرم بر متر مربع ZnO تغییر داده شد که نتیجه‌های آن در شکل ۱۱ دیده می‌شود.

در مطالعه Watts و Cooper [۱۲] بر روی حذف ۴- کلروفنل به وسیله نانو کاتالیست تیتانیوم اکسید تثبیت شده بر بستر بتنی نیز دیده شد که ابتدا با افزایش مقدار کاتالیست به بازده حذف افزوده می‌شود اما بعد از رسیدن به یک مقدار بیشینه، با افزایش بیشتر ماده کاتالیست بازده بدون تغییر چشمگیری ثابت می‌ماند. همانگونه که در شکل ۱۱ مشخص است، با افزایش چگالی سطحی کاتالیست بازده سامانه نیز افزایش می‌یابد و بیشترین بازده در چگالی سطحی ۸۰ گرم بر متر مربع اتفاق افتاده است (بازده پایانی ۴۹ درصد پس از ۵ ساعت). دلیل این امر آن است که با افزایش میزان ماده کاتالیست، میزان تولید عامل اکساینده هیدروکسیل و در نتیجه بازده حذف سامانه افزایش می‌یابد. در ادامه با افزایش بیشتر چگالی سطحی به میزان ۲۰۰ گرم بر متر مربع، بازده حذف افزایش چندانی نداشت (۵۱ درصد حذف پس از ۵ ساعت) که دلیل این مسئله قرارگیری ذره‌های کاتالیست بر روی یکدیگر

از سطح راکتور استفاده شد. همانگونه که در شکل ۱۰ دیده می‌شود، با افزایش توان لامپ و در نتیجه افزایش شدت تابش منبع نوری، بازده حذف سامانه نیز افزایش می‌یابد. با افزایش توان لامپ از ۸ وات به ۱۶ وات که معادل تغییر شدت تابش از ۴/۴۲ به ۵/۰۳ mW/cm^2 می‌باشد، بازده حذف سامانه پس از ۵ ساعت از ۳۶ به ۴۴ درصد افزایش می‌یابد. در ادامه با افزایش توان لامپ از ۱۶ به ۳۲ وات که معادل تغییر شدت تابش از ۵/۰۳ به ۷/۰۵ mW/cm^2 می‌باشد، بازده سامانه از ۴۴ به ۶۲ درصد افزایش می‌یابد. Chiou و همکاران [۲۳]، در پژوهش خود بر روی حذف فنل به وسیله فرایند فتوکاتالیستی UV+TiO₂، با تغییر دادن توان لامپ از ۲۰ تا ۴۰۰ وات شاهد افزایش سرعت واکنش و بازده حذف سامانه بوده‌اند. دلیل این پدیده آن است که با افزایش توان لامپ و در نتیجه افزایش شدت تابش، ذره‌های ماده کاتالیست بیشتر تهییج شده و در نتیجه رادیکال آزاد هیدروکسیل بیشتری تولید می‌کنند و بازده حذف سامانه افزایش می‌یابد. نکته مهم در مورد این پدیده آن است که در صورت یکسان بودن سایر شرایط منبع نوری مانند طول موج (در مورد این آزمایش با استفاده از لامپ‌های UV-A به طول موج ۳۶۵ نانومتر) افزایش بازده حذف با شدت تابش رابطه مستقیم خطی دارد و نه با توان لامپ‌ها. به طور مثال با دو برابر شدن توان لامپ از ۸ به ۱۶ وات تنها ۸ درصد به بازده حذف نهایی سامانه پس از ۵ ساعت اضافه شده درحالی که با افزایش توان لامپ از ۱۶ به ۳۲ وات (دو برابر شدن دوباره‌ی توان لامپ‌ها)، ۱۸ درصد به بازده حذف سامانه افزوده شده است. همانگونه که گفته شد، این امر بدان علت است که شدت تابش عامل اصلی افزایش بازده حذف می‌باشد به طوری که با افزایش توان از ۸ به ۱۶ وات، شدت تابش از ۴/۴۲ به ۵/۰۳ mW/cm^2 افزایش می‌یابد یعنی حدود ۱۳ درصد افزایش دارد درحالی که افزایش توان لامپ از ۱۶ به ۳۲ وات معادل تغییر شدت تابش از ۵/۰۳ به ۷/۰۵ mW/cm^2 می‌باشد که معادل حدود ۴۰ درصد افزایش شدت تابش می‌باشد. در نتیجه تأثیر آن در افزایش بازده حذف از حالت اول بیشتر است. در ادامه پژوهش، آزمایش برای تعیین شرایط بهینه سامانه با یک لامپ با توان بالاتر (۱۶۰ وات) نیز تکرار شد و دیده شد که بازده حذف سامانه در این حالت با شرایطی که از لامپ ۳۲ وات استفاده شده بود افزایش چندانی ندارد. علت این پدیده آن است که با توجه به اندازه‌های راکتور و فاصله کم منبع تابش با نقاط گوناگون سطح راکتور، میزان شدت تابش منبع نوری دارای



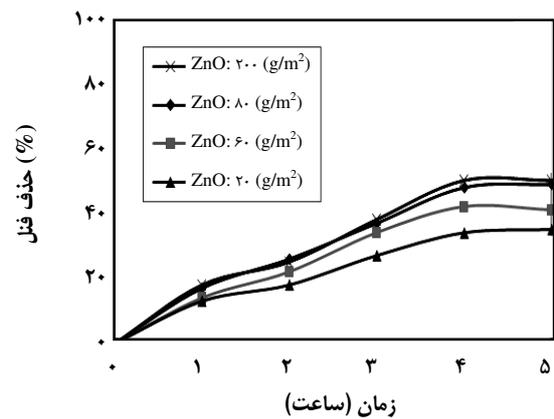
شکل ۱۲- بازده حذف سامانه در شرایط بهینه برای غلظت‌های گوناگون فنل.

۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بازده حذف پس از ۲۴ ساعت برابر ۸۵ درصد بوده و پس از آن ثابت می‌ماند. در این شرایط سامانه به تنهایی قادر به کاهش غلظت فنل خروجی نمی‌باشد و بایستی از روش‌های تکمیلی در غلظت‌های اولیه بالاتر از ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده شود.

نتیجه گیری

در این پژوهش حذف فنل از پساب به‌وسیله فرایند فتوکاتالیستی ZnO+UV مورد مطالعه قرار گرفت. استفاده از فرایندهای فتوکاتالیستی به علت بازده بالا و قدرت حذف انواع آلاینده‌ها امروزه مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. یکی از مشکلات موجود در مسیر استفاده از این روش در مقیاس واقعی، بازیافت نانو کاتالیست‌ها در حالت معلق می‌باشد که نیازمند صرف هزینه و تجهیزات جداسازی می‌باشد. در این پژوهش، با مطالعه بر روی انواع روش‌های تثبیت، از نانو ذرات تثبیت شده بر بستر بتنی استفاده شد، در نتیجه، امکان استفاده از این روش در مقیاس واقعی فراهم شد.

با تثبیت نانو ذرات اکسید بر بستر بتنی و بهینه سازی شرایط در شرایط غلظت اولیه فنل ۵۰ میلی‌گرم در لیتر فنل، میزان ماده کاتالیست ۸۰ گرم بر متر مربع، pH برابر ۱۱ و توان منبع تابش لامپ UV برابر ۳۲ وات، بازده حذف سامانه پس از ۵ ساعت به ۹۲ درصد رسید که میزان غلظت مجاز فنل خروجی را پاسخگوست. در جدول ۱ نتیجه‌های کار پژوهشگران در مقایسه با این پژوهش آمده است.



شکل ۱۱- تأثیر مقدار ماده کاتالیست روی بازده حذف سامانه. (غلظت فنل ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۷ و توان لامپ ۸ وات).

با توجه به اندازه‌های صفحات بتنی می‌باشد که در عمل کارایی در فرایند حذف ندارد.

تعیین شرایط بهینه

پس از تعیین شرایط بهینه سامانه شامل روش تثبیت، غلظت آلاینده، pH، شدت تابش، مقدار ذره‌های ماده کاتالیست، سرانجام برای بررسی بیشترین توان سامانه، آزمایش با مقدارهای بهینه هر یک از عوامل یعنی pH برابر ۱۱، لامپ ۳۲ وات، میزان ماده کاتالیست برابر ۸۰ گرم در متر مربع برای غلظت‌های متفاوت در ۳۰ ساعت انجام شد (شکل ۱۲).

با توجه به نتیجه‌ها دیده می‌شود که در شرایط بهینه بازده حذف برای غلظت اولیه فنل معادل ۵۰ میلی‌گرم در لیتر پس از ۲۴ ساعت برابر ۹۷ درصد بوده و پس از این زمان بازده حذف ثابت می‌ماند. البته با توجه به اینکه میزان استاندارد فنل در خروجی تصفیه خانه برابر ۳ تا ۵ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد [۳]، در حالتی که غلظت اولیه فنل برابر ۵۰ میلی‌گرم در لیتر باشد، پس از حدود ۵ ساعت غلظت خروجی از مقدار استاندارد کمتر خواهد شد و عملیات تصفیه را می‌توان پس از این زمان ادامه داد. در حالتی که غلظت اولیه فنل معادل ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر است، بازده حذف پس از ۲۴ ساعت برابر ۹۵ درصد خواهد بود و پس از آن در زمان ۳۰ ساعت دیگر تغییری در بازده حذف صورت نمی‌گیرد. با توجه به میزان غلظت مجاز فنل در خروجی تصفیه خانه، در این حالت نیز سامانه کارایی لازم برای حذف آلاینده و رساندن آن به حد مجاز را پس از ۲۴ ساعت دارد. اما در مورد غلظت اولیه

جدول ۱- مقایسه نتیجه پژوهش با مطالعه سایر پژوهشگران

نوع فرایند	زمان ماند (ساعت)	غلظت اولی، فنل (می‌لی گرم بر لی‌تر)	راندمان حذف فنل (%)	پژوهشگران
نور خورشیدی + ZnO	۳	۲۰	۴۰	Peng و همکاران [۱۹]
ZnO + UV	۲/۵	۲۵	۹۳	Shukla و همکاران [۷]
TiO ₂ + UV	۱	۴۰	۸۵	Kusvuran و همکاران [۲۴]
فنتون	-	۲۵۰	۵۰	Maciel و همکاران [۲۵]
TiO ₂ + UV	۶	۵۰	۹۲	Salah و همکاران [۱۱]
نور خورشیدی + ZnO	۴	۱۰	۸۲	Parida و Parija [۱۰]
ZnO+UV	۵	۵۰	۹۲	تحقیق حاضر (۲۰۱۱)

قدردانی

بدینوسیله از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به برای حمایت مالی و معاونت محترم پژوهشی و فناوری دانشگاه تربیت مدرس تشکر و قدردانی می‌شود.

امید است در آینده نزدیک با اجرایی شدن نتیجه‌های پژوهش‌های دانشگاهی در این زمینه، شاهد بهبود کیفیت عملکرد تصفیه خانه و در نتیجه بهبود شرایط زیست محیطی کشور باشیم.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۳/۳۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۰/۴

مراجع

- [1] Ksibi M., Zemzemi A., Boukchina R., Photocatalytic Degradability of Substituted Phenols over UV Irradiated TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, **159**, p. 61 (2003).
- [2] Kuo-Hua Wang, Yung-Hsu Hsieh, Ming-Yeuan Chou, Chen-Yu Chang, Photocatalytic Degradation of 2-Chloro and 2-Nitrophenol by Titanium Dioxide Suspensions in Aqueous Solution, *Applied Catalysis B Environmental*, **21**, p. 1 (1999).
- [3] Pouloupoulos S.G., Haque M.M., Muneer M., Bahnemann D.W., Photochemical Treatment of Phenol Aqueous Solutions Using Ultraviolet Radiation and Hydrogen Peroxide, *Journal of Hazardous Materials*, **129**, p. 64 (2006).
- [4] Priya S. Shanmuga, Premalatha M., Anantharaman N. Solar Photocatalytic Treatment of Phenolic Wastewater- Potential, Challenges and Opportunities, *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, **3**, p. 112 (2008).
- [5] Aghaei M., Khezri B., Zare K., Aghaei H., Kinetic Study of Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O Using TiO₂ Catalyst, *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering (IJCCE)*, **30** (2), p. 89 (2011).
- [6] Shukla P.R., Wang S., Ang H.M., Tade M.O., Photocatalytic Oxidation of Phenolic Compounds Using Zinc Oxide and Sulphate Radicals under Artificial Solar Light, *Separation and Purification Technology*, **70**, p. 338 (2010).
- [7] Gaya U.I., Abdullaha A.H., Zainala Z., Mohd Zobir H. Photocatalytic Treatment of 4-Chlorophenol in Aqueous ZnO Suspensions: Intermediates, Influence of Dosage and Inorganic Anions, *Journal of Hazardous Materials*, **168**, p. 57 (2009).

- [8] Lachheb H., Houas A., Herrmann J.M., Photocatalytic Degradation of Polynitrophenols on Various Commercial Suspended or Deposited Titania Catalysts Using Artificial and Solar Light, *International Journal of Photoenergy*, **88**, p. 156 (2008).
- [9] Peng Feng Wang, Hongjuan, Yu Hao, Shuihui Chen, Preparation of Aluminum Foil-Supported Nano-Sized ZnO Thinfilms and Its Photocatalytic Degradation to Phenol under Visible Light Irradiation, *Materials Research Bulletin*, **41**, p. 2123 (2006).
- [10] Parida K.M., Parija S., Photocatalytic Degradation of Phenol under Solar Radiation Using Microwave Irradiated Zinc Oxide, *Solar Energy*, **80**, p. 1048 (2006).
- [11] Salah N.H., Bouhelassa M., Bekkouche S., Boultif A., Study of Photo-Catalytic Degradation of Phenol, *Desalination*, **166**, p. 347 (2004).
- [12] Watts Michael J., Cooper Adrienne T., Photocatalysis of 4-Chlorophenol Mediated by TiO₂ Fixed to Concrete Surfaces, *Solar Energy*, **82**, p. 206 (2008).
- [13] Rao K. Venkata Subba, Rachel A., Subrahmanyamb M., Boule P., Immobilization of TiO₂ on Pumice Stone for the Photocatalytic Degradation of Dyes and Dye Industry Pollutants, *Applied Catalysis B: Environmental*, **46**, p. 77 (2003).
- [14] Park Sung, Park Hye-Jung, Yoo Kang, Lee Ju-Hyeon, Lee Jae Chun, Photocatalytic Recovery of Ag Ions from Wastewater Using ZnO Nano-Powders Immobilized on Micro-Porous Alumina Substrates. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **300**, p. 30 (2007).
- [15] Delnavaz M., Ayati B., Ganjidoust H., Sanjabi S., Comparison Between Epoxy and Waterproof Sealers in TiO₂ Immobilization on Concrete Surface for Treating Phenolic Wastewater by Photocatalytic Process, *Modares Civil Engineering Journal*, **11** (2), p. 17 (2011) (in Persian).
- [16] Hong S.S., Ju C.S., Lim C.G., Ahn B.H., Lim K.T., Lee G.D., A Photocatalytic Degradation of Phenol over TiO₂ Prepared by Sol-Gel Method, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **7** (2), p. 99 (2001).
- [17] Pardeshi S.K., Patil A.B., A Simple Route for Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Zinc Oxide Suspension Using Solar Energy, *Solar Energy*, **82**, p. 700 (2008).
- [18] Khodja A.A., Sehili T., Pilichowski J.F., Boule P. Photocatalytic Degradation of 2-Phenylphenol on TiO₂ and ZnO in Aqueous Suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, **141**, p. 231 (2001).
- [19] Barakat M.A., Schaeffer H., Hayes G., Ismat-Shah S., Photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenol by Co-Doped TiO₂ Nanoparticles, *Applied Catalysis B: Environmental*, **57**, p. 23 (2005).
- [20] Singh H.K., Saquib M., Haque M., Muneera M., Bahnemann D., Titanium Dioxide Mediated Photocatalysed Degradation of Phenoxyacetic Acid and 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic Acid, in Aqueous Suspensions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **264**, p. 66 (2007).
- [21] Selvam K., Muruganandam M., Muthuvel I., Swaminathan M., The Influence of Inorganic Oxidants and Metal Ions on Semiconductor Sensitized Photodegradation of 4-Fluorophenol, *Chemical Engineering Journal*, **128**, p. 51 (2007).

- [22] Bahnemann W., Muneer M., Haque M.M., Titanium Dioxide-Mediated Photocatalyzed Degradation of Few Selected Organic Pollutants in Aqueous Suspensions, *Catalysis Today*, **124**, p. 133 (2007).
- [23] Chiou C.H., Wu C.Y., Juang R.S., Influence of Operating Parameters on Photocatalytic Degradation of Phenol in UV/TiO₂ Process, *Chemical Engineering Journal*, **139**, p. 322 (2008).
- [24] Kusvuran E., Samil A., Malik O., Atanur, Erbatur O., Photocatalytic Degradation Kinetics of Ddi- and Tri-Substituted Phenolic Compounds in Aqueous Solution by TiO₂/UV, *Applied Catalysis B: Environmental*, **58**, p. 212 (2005).
- [25] Maciel R., Sant'Anna GL Jr., Dezotti M., Phenol Removal from High Salinity Effluents Using Fenton' Sreagent and Photo- Fenton Reactions, *Chemosphere*, **57**, p. 711 (2004).

Archive of SID