

حذف رنگزا در فرایند فتوکاتالیستی با نانوذرات اکسید روی تثبیت شده در راکتور دیسکی آبشاری

حمید امیری^۱، بیتا آیتی*^۲، حسین گنجی دوست^۳

- ۱- دانشجوی دکتری مهندسی عمران، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس
۲- دانشیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس
۳- استاد گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

ayati_bi@modares.ac.ir*

تاریخ پذیرش: [۹۵/۱۱/۰۴]

تاریخ دریافت: [۹۵/۰۸/۰۵]

چکیده- صنایع نساجی به دلیل تنوع رنگزاهای مصرفی و روش‌های تولید، پساب‌هایی با کمیت و کیفیت شیمیایی متفاوت تولید می‌کنند. بعضی از این رنگ‌ها با داشتن ساختار شیمیایی پیچیده، نیازمند روش‌های کارا و دارای راندمان تصفیه، مانند روش‌های اکسیداسیون پیشرفته هستند. در این پژوهش به منظور افزایش کارایی فرایند فتوکاتالیستی در تصفیه پساب حاوی Reactive Yellow (RY81)، از یک راکتور دیسکی آبشاری تثبیت شده با نانوذرات اکسیدروی استفاده شد. در این راکتور به منظور غلبه بر محدودیت‌های انتقال جرم در راکتورهای با بستر تثبیتی، سطح دیسک‌ها به وسیله زبری مصنوعی پوشش داده شد، همچنین به دلیل وجود جریان آبشاری، علاوه بر ایجاد اختلاط، هوادهی فاضلاب به صورت خودکار انجام می‌شد. تاثیر پارامترهای غلظت اولیه رنگزا، pH، میزان کاتالیست پوشش داده شده و دبی جریان بر حذف رنگزا بررسی شد و میزان بهینه پارامترها، به ترتیب 5.0 mg/L ، 8 g/m^2 و 4.0 cc/s بدست آمد. نتایج مدلسازی سینتیکی نشان داد که مدل لانگمایر-هینشلوود با میزان k_{L-H} و K_{ads} به ترتیب $7.17 \text{ mg L}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ و $0.122 \text{ mg}^{-1} \text{ L}$ توانایی زیادی در پیش‌بینی نرخ واکنش دارد. در انتها به منظور پیش‌بینی ثابت واکنش شبه درجه اول، رابطه رگرسیون غیرخطی پیشنهاد شد که با دقت بالایی ($R^2=0.95$) تحت شرایط بهره‌برداری مختلف توانایی پیش‌بینی نرخ واکنش را دارد.

واژگان کلیدی: راکتور دیسکی آبشاری، رگرسیون غیرخطی، مدل لانگمایر-هینشلوود، زبری مصنوعی، رنگزای راکتیو زرد ۸۱

۱. مقدمه

در برابر تصفیه بیولوژیکی و دامنه pH متغیر، جزء آلاینده‌های سخت تجزیه پذیر محسوب می‌شوند [2]. از این رو برای تصفیه فاضلاب رنگی، فرایندهای تصفیه پیشرفته (AOPs) مانند $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ، ازن‌زنی، (فتو) فتون و اکسیداسیون الکتروشیمیایی توسعه یافته‌اند [3-5]. از بین بسیاری از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، سیستم‌های فتوکاتالیست TiO_2 و ZnO به عنوان یکی از روش‌های مناسب تصفیه

رنگزاهای دسته مهمی از مواد شیمیایی هستند که در صنایع نساجی، غذایی، چاپ، چرم، لوازم آرایشی و ... کاربرد دارند. رنگزاهای نساجی از ترکیبات حلقوی تشکیل شده‌اند که آثار نامطلوبی از جمله سمیت حاد و مزمن، سرطان‌زایی، جهش‌زایی و حساسیت‌زایی دارند [1]. فاضلاب‌های رنگی، به دلیل نسبت BOD/COD پایین، وجود ساختارهای شیمیایی متنوع، مقاومت

در راکتورهای فتوکاتالیستی میزان راندمان و بهره‌وری، علاوه بر انتقال جرم، به میزان زیادی به پارامترهای بهره‌برداری مانند غلظت اولیه آلاینده، دبی، میزان بارگذاری سطحی کاتالیست، اکسیژن محلول و شدت نور بستگی دارد [24 و 25]. همان‌گونه که اشاره شد در مطالعات قبلی برای افزایش انتقال جرم و اکسیژن‌رسانی در راکتورهای تثبیتی از روش‌های مکانیکی مانند ایجاد سرعت دورانی استفاده شده است. در این مطالعه، به منظور افزایش نرخ انتقال جرم و تأمین خودبه‌خودی اکسیژن، از راکتور دیسکی آبشاری تثبیت شده همراه با زبری مصنوعی استفاده شد. سطح دیسک‌های راکتور با نانوذرات ZnO پوشش داده و سعی شد طراحی هندسه راکتور به‌گونه‌ای باشد که اختلاط و آشفته‌گی جریان به صورت خودبه‌خودی و بدون استفاده از تجهیزات مکانیکی صورت پذیرد. به منظور بهبود عملکرد راکتور پیشنهادی، فاکتورهای غلظت اولیه، دبی، pH و میزان کاتالیست پوشش داده شده بررسی شد و بهترین مقادیر هر یک برای دستیابی به بیشترین بازدهی حذف رنگزا تعیین شد. همچنین برای پیش‌بینی ثابت واکنش فتوکاتالیستی در فرایند گفته شده، رابطه رگرسیونی غیرخطی ارائه شد.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱- راکتور مورد استفاده

در این پژوهش از راکتور فتوکاتالیستی دیسکی آبشاری با چهار دیسک دایره‌ای شکل به قطر ۳.۴cm و از جنس پلکسی-گلاس تثبیت شده با نانوذرات ZnO استفاده شد شکل (۱-الف). جریان فاضلاب به وسیله پمپ از مخزن ذخیره به بالاترین دیسک و سپس به صورت جریان آبشاری و از طریق روزنه‌های کف هر دیسک (تعداد ۱۲ عدد روزنه به قطر ۴mm) به دیسک پایینی و در انتها به مخزن ذخیره منتقل می‌شد. در ضمن این حرکت، علاوه بر هوادهی خودبه‌خودی، جریان آشفته‌ای از آلاینده روی سطح دیسک تشکیل می‌شد. بدین وسیله مشکل محدودیت انتقال جرم در راکتورهای فتوکاتالیستی با بستر تثبیتی تا حد زیادی مرتفع می‌شد. هندسه قرارگیری روزنه‌ها در دیسک‌های طبقات فرد به فاصله ۱/۵ سانتی‌متر از محیط خارجی و در دیسک‌های طبقات زوج به فاصله ۱/۵ سانتی‌متر از مرکز دیسک بود و این هندسه از ایجاد

آلاینده‌های سخت تجزیه‌پذیر مطرح هستند [6, 7]. استفاده از فرایندهای فتوکاتالیستی نیاز به فتوراکتور دارد. فتوراکتور وسیله‌ای است که نور و واکنش‌گر را بطور مؤثر و مناسب در تماس با یکدیگر قرار می‌دهد. در دهه اخیر انواع مختلفی از فتوراکتورها برای کاربردهای زیست‌محیطی توسعه یافته‌اند که به دو دسته کلی دوغابی و تثبیت شده تقسیم می‌شوند [8-10]. در فتوراکتورهای دوغابی اگرچه میزان تماس آلاینده با کاتالیست و نرخ انتقال جرم بالاست اما نیاز به واحدی برای جداسازی ذرات کاتالیست، باعث محدودیت استفاده از آن‌ها شده است [11]. از این رو در دهه اخیر تثبیت فتوکاتالیست روی بستر بیشتر مورد توجه قرار گرفته که البته میزان تماس آلاینده با سطح کاتالیست و میزان انتقال جرم کمتری نسبت به حالت دوغابی دارد [12-15]. بدین جهت پژوهشگران مختلف برای افزایش نرخ انتقال جرم در راکتورهای تثبیتی پارامترهایی مانند شکل فیزیکی و هندسه راکتور، سرعت جریان، سرعت همزدن، دبی جریان و ایجاد زبری مصنوعی را بررسی کردند [14, 16-20]. Dionysiou و همکاران، از راکتور دیسکی دورانی برای تصفیه ۴-کلروفلن استفاده و تأثیر سرعت دورانی بین ۵ تا ۲۰ دور بر دقیقه را بر واکنش فتوکاتالیستی بررسی کردند. طبق نتایج حاصل با افزایش سرعت دورانی، راندمان حذف تا بالای ۹۰ درصد افزایش یافت [21]. مزایای راکتور استفاده شده، شامل عدم نیاز به واحد هوادهی و ایجاد اختلاط عمقی به وسیله سرعت دورانی بود. در مطالعه مشابه Son و همکاران، از فتوراکتور درام دوار برای تصفیه Bisphenol-A استفاده کردند [22]. آن‌ها در مدت زمان ماند ۹۰ دقیقه، راندمان‌های حذف ۹۷ و ۹۹ درصد را به ترتیب در سرعت‌های دورانی ۶۰ و ۱۲۰rpm به دست آوردند. حذف کامل آلاینده در سرعت دورانی ۲۴۰rpm در زمان ماند ۴۰ دقیقه حاصل شد ولی در سرعت دورانی ۳۶۰rpm تغییری در زمان ماند لازم برای حذف کامل آلاینده مشاهده نشد. این نشان می‌دهد که سرعت دورانی تا حدی در افزایش راندمان در این نوع راکتور مؤثر است. در مطالعات دیگر از فتوراکتور درام تثبیت شده برای تصفیه فاضلاب رنگی استفاده و برای افزایش مساحت سطحی و نرخ انتقال جرم روی سطح درام‌ها تیغه‌ها و یا صفحات موجداری افزوده شد [11, 23].

۲-۲- روش کار

در این پژوهش، تاثیر پارامترهای دبی، غلظت اولیه رنگزا، میزان کاتالیست تثبیت شده و pH در حذف رنگزا در فرایند فتوکاتالیسی به روش OFAT بررسی شد که محدوده پارامترهای گفته شده در جدول (۱) ارائه شده است.

به منظور بهینه‌یابی پارامترهای بهره‌برداری، ابتدا آزمایش‌هایی مطابق شرایط جدول انجام شد و سپس ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول برای هر آزمایش به دست آمد. در پایان معادله رگرسیون غیرخطی برای پیش‌بینی نرخ واکنش شبه درجه اول با استفاده از نرم‌افزار CurveExpert بر داده‌ها برازش شد [26]. نکته قابل ذکر اینکه تمام آزمایش‌ها در دمای محیط آزمایشگاه با سه بار تکرار (22 ± 2 درجه سلسیوس) انجام گرفت و انحراف معیار نسبی در تمامی آن‌ها کمتر از ۵ درصد بدست آمد که بیانگر تکرارپذیری آزمایش‌ها بود.

۳-۲- مدل‌سازی سینتیکی لانگمایر-هینشلوود

سینتیک واکنش، اطلاعاتی را در مورد نرخ‌های واکنش و سازوکارهای تبدیل مواد واکنش‌دهنده به محصولات، می‌دهد. مدل لانگمایر-هینشلوود یکی از مدل‌های متداول در مطالعه سینتیک واکنش‌های همگن مانند فرایندهای فتوکاتالیستی است. فرم کلی مدل به صورت رابطه (۱) است [27].

$$R = -\frac{dC_{dye}}{dt} = \frac{k_{L-H}K_{ads}C_{dye}}{1 + K_{ads}C_{dye}} \quad (1)$$

در این رابطه C_{dye} نمایانگر غلظت رنگزا، k_{L-H} ثابت سرعت واکنش تجزیه رنگزا و K_{ads} ثابت سرعت جذب رنگزا به کاتالیست است. پژوهشگران مختلف نشان دادند که بین آلاینده اولیه و مواد واسط میانی رقابتی برای جذب به سطح کاتالیست وجود دارد [28-30]. تحت این شرایط رابطه (۱) را می‌توان به صورت رابطه (۲) بازنویسی کرد.

$$R = -\frac{dC_{dye}}{dt} = \frac{k_{L-H}K_{ads}C_{dye}}{1 + K_{ads}C_{dye} + \sum K_i C_i} \quad (2)$$

Beltran-Heredia و همکاران (۲۰۰۱)، رابطه (۳) را در

مورد تاثیر مواد واسط ارائه کردند [۳۱].

جریان اتصال کوتاه جلوگیری می‌کرد در ضمن به منظور افزایش انتقال جرم، زبری مصنوعی با استفاده از ورقه‌هایی به ضخامت و ارتفاع ۲ میلی‌متر و فاصله ۲ سانتی‌متر ایجاد شد شکل‌های (۱-ب و ۱-ج). حجم کل فاضلاب بررسی شده ۵ لیتر بود. در مرکز دیسک‌ها یک لامپ UVC، ۲۰ وات به صورت عمودی قرار داده شد به گونه‌ای که به هر یک از دیسک‌ها شدت نور مشابهی برسد و با استفاده از یک لامپ، کل چهار دیسک نوردهی شود. به منظور حفظ نکات ایمنی و نیز بازتابش و تمرکز بیشتر نور، فضای اطراف دیسک‌ها به وسیله فویل‌های آلومینیومی کاملاً پوشانده شد.

شکل (۱) شماتیک راکتور فتوکاتالیستی بررسی شده الف) نمای کلی راکتور ب) نمای بالای دیسک‌های فرد ج) نمای بالای دیسک‌های زوج

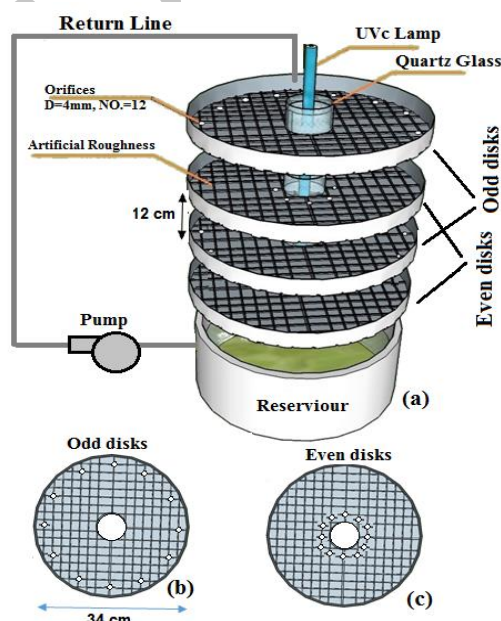


Fig. 1. Schematic of the constructed photocatalytic cascade disk reactor, (a) elements of reactor, (b) plan view of odd disks and (c) plan view of even disks

جدول (۱) مقادیر پارامترهای مطالعه شده در راکتور

Parameter	Symbol	Data range
pH	pH	3, 4, 6, 7, 8, 10
Initial concentration (mg/L)	C_0	5, 10, 25, 50, 100
Flow rate (cc/s)	Q	40, 60, 80
Catalyst Loading (gr/m^2)	C.L.	5, 20, 40, 60, 80

Table 1. Selected parameters of photocatalytic reactor

۳. بحث و نتایج

۳-۱- تعیین غلظت اولیه بهینه رنگزا

در شکل (۲) تاثیر غلظت اولیه بر فرایند فتوکاتالیستی ارائه شده است. مطابق شکل، زمان لازم برای حذف کامل آلاینده در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ mg/L به ترتیب ۶، ۱۰/۵، ۱۵، ۱۹ و ۵۸ ساعت است.

شکل (۲) تاثیر غلظت اولیه بر حذف رنگزا

(C.L. = 20 gr/m², Q=40cc/s, UV_C=20W, pH=7)

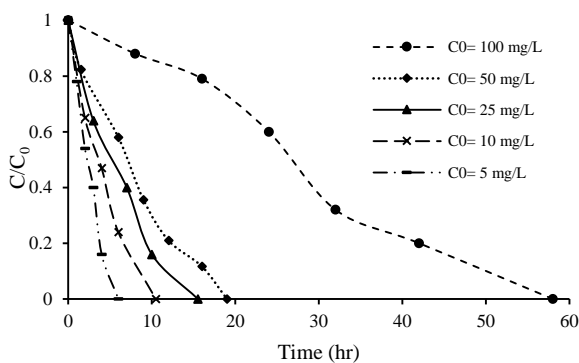


Fig. 2. Effect of initial concentration on dye removal

pH=7) UV_C=20W Q=40cc/s C.L. = 20 gr/m²

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه رنگزا، زمان لازم برای حذف آن افزایش می‌یابد زیرا تعداد بیشتر مولکول رنگزا باعث کاهش تعداد فوتون دریافتی به وسیله سطح کاتالیست و در نتیجه کاهش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید می‌شود [32 و 33]. نکته قابل ذکر اینکه رابطه زمان لازم برای حذف کامل آلاینده و غلظت اولیه به صورت خطی نیست و برای تعیین غلظت اولیه بهینه، باید میزان مصرف انرژی محاسبه شود [34]. از این رو با توجه به اینکه نسبت غلظت اولیه به زمان لازم برای حذف کامل رنگزا در غلظت اولیه ۵۰ mg/L بیشینه است، این غلظت به عنوان مقدار بهینه انتخاب و در ادامه پژوهش استفاده شد.

۳-۲- تعیین دبی بهینه

نتایج تاثیر دبی بازچرخش بر حذف رنگزا در شکل (۳) ارائه شده است. تغییر دبی جریان از ۴۰ به ۸۰ سی‌سی بر ثانیه موجب افزایش نرخ واکنش و کاهش زمان لازم برای حذف کامل آلاینده شد.

$$K_{ads}C_{dye} + \sum K_i C_i = K_{ads}C_0 \text{ dye} \quad (3)$$

در این رابطه $C_0 \text{ dye}$ نمایانگر غلظت اولیه رنگزا است. با جایگذاری رابطه ۳ در رابطه ۲ رابطه‌های ۴ و ۵ بدست می‌آیند.

$$R = -\frac{dC_{dye}}{dt} = \frac{k_{L-H}K_{ads}C_{dye}}{1 + K_{ads}C_0 \text{ dye}} \quad (4)$$

$$= k_{ap}C_{dye}$$

$$k_{ap} = \frac{k_{L-H}K_{ads}}{1 + K_{ads}C_0 \text{ dye}} \quad (5)$$

رابطه (۴) نشان‌دهنده فرم کلی معادلات واکنش شبه درجه اول است. در این واکنش ثابت سرعت آن مطابق رابطه (۵) محاسبه می‌شود. به طور کلی یکی از قدم‌های اساسی در مطالعات پایلوتی به دست آوردن k_{ap} است. زیرا با داشتن این ثابت می‌توان تغییرات غلظت آلاینده را در شرایط مختلف تعیین کرد. این متغیرها نیز خود به پارامترهایی بهره‌برداري مانند غلظت اولیه، دبی جریان، pH و میزان کاتالیست بستگی دارند.

۲-۴- مواد و تجهیزات

در این پژوهش رنگزای آزوئی Reactive Yellow 81 (RY81) با فرمول شیمیایی $C_{52}H_{34}C_{12}N_{18}Na_6O_{20}S_6$ محصول شرکت الوان ثابت به عنوان آلاینده شاخص استفاده شد. نانوذرات اکسیدروی با خلوص ۹۹ درصد ساخت US Research Nanomaterial's, Ink با اندازه ذرات بین ۳۰ تا ۱۰۰ نانومتر و مساحت سطحی $20-60 \text{ m}^2/\text{gr}$ و دانسیته 6.0 gr/cm^3 استفاده شد. سایر مواد استفاده شده شامل سود و اسید سولفوریک محصول شرکت مرک آلمان برای تنظیم pH، چسب اپوکسی بتن سوپر تهیه شده از شرکت شیمی بتن بهینه برای پوشش‌دهی و آب دوبار تقطیر بودند. برای تعیین میزان جذب و در نتیجه غلظت رنگزا از اسپکتروفتومتر Hach DR 400 استفاده شد. همچنین از حمام اولتراسونیک Fungilab مدل UE-6SFD برای دیسپرس کردن نانوذرات آگلومره شده و از pH متر دیجیتالی مترام مدل ۶۹۱ برای اندازه‌گیری pH، ترازوی دیجیتالی مدل PLS360-3-Kern برای توزین مواد، پمپ پرستالتیک Heidolph مدل PD-5001 برای تنظیم دبی و بازچرخش جریان و لامپ UV_C فیلیپس ۲۰ وات برای منبع نور UV استفاده شد.

[۳۸]. بدین منظور محلول‌هایی با درصد وزنی‌های ۰،۰۳، ۰،۰۵، ۰،۱، ۰،۲ (گرم کاتالیست/گرم آب مقطر) از نانوذرات تهیه و pH اولیه محلول‌های مذکور در زمان صفر و بعد از ۲۴ ساعت اندازه‌گیری شد. شکل (۵) نشان‌دهنده تغییرات pH هر یک از محلول‌های کاتالیست با درصد وزنی مختلف است. همان‌گونه که مشخص است میزان پتانسیل بی‌باری برای نانوذرات ZnO به کار رفته در این پژوهش، ۸/۰۲ است. در مطالعات گذشته نیز میزان پتانسیل بی‌باری ZnO، بین ۷/۵ تا ۹ اندازه‌گیری شده است [۳۸ و ۳۴].

شکل (۴) تاثیر pH بر حذف رنگزا (C.L.= 20 gr/m², UV_c=20W, C₀= 50mg/L)

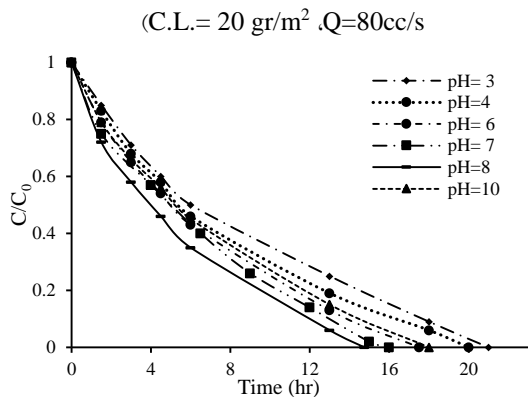


Fig. 4. Effect of pH on dye removal

(C₀= 50mg/L UV_c=20W Q=80cc/s C_L= 20 gr/m²)

شکل (۵) محاسبه pH_{Zpc} نانوذرات اکسید روی به روش تیتراسیون

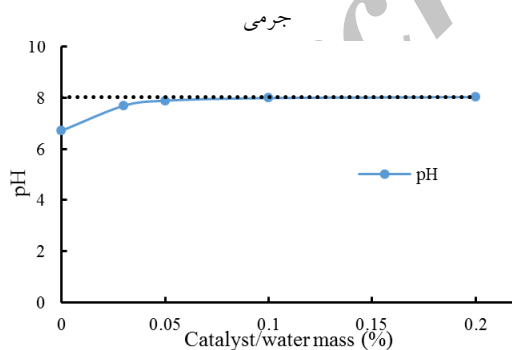


Fig. 5. pH_{Zpc} evaluation of ZnO nanoparticles by the mass titration method

مطابق نتایج آزمایشگاهی بیشترین میزان راندمان حذف در pH معادل ۸ بدست آمد که دقیقاً معادل نقطه بی‌باری کاتالیست است. علاوه بر تاثیر نقطه بی‌باری، دلیل دیگر انتخاب pH معادل ۸ به عنوان مقدار بهینه، این است که در pH اسیدی به دلیل غلظت بالای یون هیدروژن و امکان واکنش آن با

شکل (۳) تاثیر دبی بر حذف رنگزا

(C.L.= 20 gr/m², UV_c=20W, pH=7, C₀= 50mg/L)

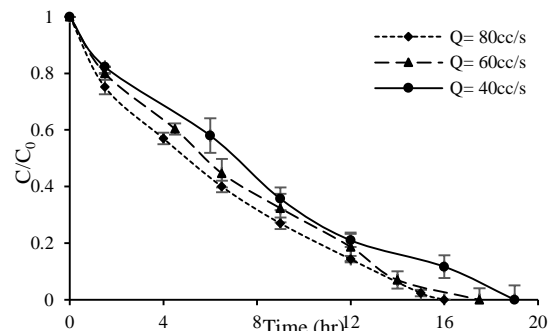


Fig. 3. Effect of flow rate on dye removal

(C.L.= 20 gr/m², UV_c=20W pH=7 C₀= 50mg/L)

افزایش دبی سه تاثیر اساسی بر فرایند گفته شده دارد. تاثیر اول مربوط به این است که با افزایش دبی تعداد دفعات عبور کاتالیست از سطح نانومواد افزایش می‌یابد و تاثیر دوم مربوط به افزایش آشفتگی جریان و در نتیجه عدد رینولدز است. افزایش عدد رینولدز، می‌تواند منجر به افزایش پدیده نفوذ مولکولی بین سطح کاتالیست و مولکول‌های رنگزا شود و نرخ انتقال جرم همرفتی افزایش یابد که این امر منجر به بهبود زمان حذف آلاینده می‌شود [14, 35, 36]. تاثیر سوم مربوط به افزایش انحلال اکسیژن با افزایش دبی، به عنوان ماده اصلی رباینده الکترون در لایه هدایت است. در مطالعه Adishkumar و همکاران (۲۰۱۵)، با افزایش دبی از ۲۵۰ به ۵۰۰ سی سی بر ثانیه، نرخ حذف فنل به دلیل افزایش انحلال اکسیژن حدود ۲۰٪ افزایش یافت [37]. با توجه به نتایج آزمایش‌های بالا، میزان دبی بهینه ۸۰ cc/s برای ادامه آزمایش‌ها انتخاب شد.

۳-۳- تعیین pH بهینه

در شکل (۴) نتایج مربوط به تاثیر pH بر راندمان حذف رنگزا ارائه شده است. مطابق نتایج، pH معادل ۸ دارای کمترین زمان لازم برای حذف کامل آلاینده است. پارامتر pH تاثیر پیچیده‌ای بر نرخ اکسیداسیون فتوکاتالیستی دارد و تاثیر آن علاوه بر طبیعت آلاینده به نقطه بی‌باری فتوکاتالیست نیز وابسته است. از آنجا که در نقطه بی‌باری نیمه‌هادی، میزان جذب آلاینده به سطح کاتالیست و نرخ اکسیداسیون کاتالیست ماکزیمم است، آزمایش‌هایی برای اندازه‌گیری نقطه بی‌باری نانوذرات ZnO به وسیله روش تیتراسیون جرمی انجام شد

۵-۳- مدل سازی نرخ واکنش به وسیله مدل رگرسیون

غیر خطی

به منظور محاسبه نرخ ظاهری واکنش تغییرات لگاریتمی غلظت رنگزا نسبت به زمان، تحت تغییر پارامترهای غلظت اولیه، میزان کاتالیست، pH و دبی رسم شد شکل (۷). شیب خط این نمودارها بیانگر نرخ ظاهری واکنش (k_{ap}) است. در شکل (۷-الف) میزان k_{ap} در غلظت های اولیه مختلف محاسبه شد. سپس با استفاده از نرم افزار CurveExpert برازش داده ها به رابطه (۵)، میزان k_{L-H} و K_{ads} به ترتیب $0.122 \text{ mg}^{-1} \text{ L} \cdot \text{hr}^{-1}$ و $0.17 \text{ L} \cdot \text{hr}^{-1}$ و همکاران، میزان دقت مدل های لانگمایر، فرنرندلیچ و ردلیچ-پترسون^۳ برای پیش بینی سازوکار جذب فاضلاب حاوی RY81 را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که مدل لانگمایر با دقت بیشتری توانایی پیش بینی سازوکار جذب این رنگزا را دارد زیرا جذب همگن رنگزا به صورت تک لایه روی سطح جاذب انجام می شود [41]. همچنین در مطالعه Vidya و همکاران، میزان ضرایب k_{L-H} و K_{ads} برای تصفیه فاضلاب حاوی رنگزای RY81 به وسیله نانوذرات اکسیدروی در حالت دوغابی به ترتیب $0.969 \text{ min ppm}^{-1}$ و 0.42 ppm^{-1} به دست آمد [42]. همان گونه که در شکل (۷) مشخص است (ب تا د) میزان نرخ واکنش ظاهری در میزان کاتالیست 40 gr/m^2 ، معادل ۸ و دبی 80 cc/s بهینه است. به وسیله نرم افزار CurveExpert بهترین مدل رگرسیون غیرخطی بر مقادیر نرخ واکنش درجه اول محاسباتی برازش شد رابطه های (۶ تا ۹).

$$k_{ap} = 0.89 * 0.996 C_0 * C_0^{-0.53} \quad (6)$$

$$R = 0.96$$

$$k_{ap} = 0.00558 + 0.00173 Q \quad (7)$$

$$R = 0.99$$

$$k_{ap} = 0.95 - 0.42 pH + 0.07 pH^2 - 0.00306 pH^3 \quad (8)$$

$$R = 0.98$$

$$k_{ap} = 0.0315 + 0.056 \ln(C.L.) \quad (9)$$

$$R = 0.98$$

که در آن ها k_{ap} نرخ واکنش شبه درجه اول (hr^{-1})، C_0 غلظت اولیه آلاینده (mg/L)، Q معادل دبی (cc/s)، $C.L.$ میزان کاتالیست پوشش داده شده (gr/m^2)، است.

گروه های آزوئی، تعداد الکترون موجود در سطح گروه های آزوئی کاهش یافته و در نتیجه فعالیت ذرات رادیکال هیدروکسیل با خاصیت الکتروفیلی کاهش می یابد. این امر موجب کاهش راندمان حذف در pH های اسیدی می شود.

۴-۳- تعیین میزان کاتالیست بهینه

در شکل (۶)، نتایج تاثیر میزان فتوکاتالیست پوشش داده شده در شرایط حذف کامل ارائه شده است. به دلیل ایجاد زبری مصنوعی روی سطح دیسک ها، بهینه سازی میزان کاتالیست دارای اهمیت ویژه ای بود.

شکل (۶) زمان لازم برای حذف کامل رنگزا در میزان کاتالیست

پوشش داده شده مختلف

(pH=8 Q=80cc/s U_c=20W C₀=50mg/L)

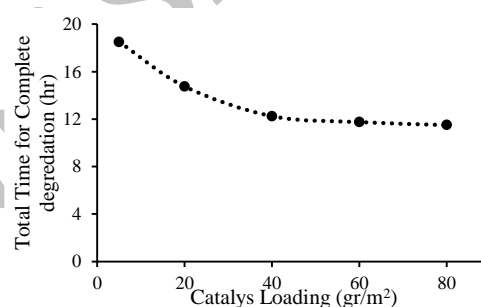


Fig. 6. Effect of catalyst loading on total time for complete degradation

(pH=8 Q=80cc/s U_c=20W C₀=50mg/L)

مطابق شکل، با افزایش میزان کاتالیست به دلیل افزایش تعداد محل های فعال روی سطح دیسک ها، زمان مورد نیاز برای حذف کامل رنگزا کاهش یافته اما با افزایش آن به بیش از 40 gr/m^2 ، کاهش زمان قابل توجه نبوده است. زیرا با افزایش ضخامت لایه پوششی، تخلخل سطحی کاهش یافته و کاتالیست ها متراکم می شوند و میزان نرخ انتقال جرم داخلی که به تخلخل و ضخامت کاتالیست بستگی دارد کاهش می یابد. همچنین در حضور نانوذرات اکسید روی دو فرایند همزمان جذب و فتوکاتالیستی اتفاق می افتد که افزایش ضخامت کاتالیست موجب کاهش سازوکار جذب شده است [35 و 39]. در پژوهش مشابه دیگری نیز با افزایش دانسیته سطحی کاتالیست، ضخامت کاتالیست افزایش و راندمان حذف کاهش پیدا کرده است [۴۰]. بنابراین 40 gr/m^2 به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

شکل (۷) تغییرات نیمه لگاریتمی غلظت رنگزای RY81 با زمان تحت شرایط مختلف
 الف) تغییر غلظت اولیه ب) تغییر دانسیته سطحی ج) تغییر pH د) تغییر دبی

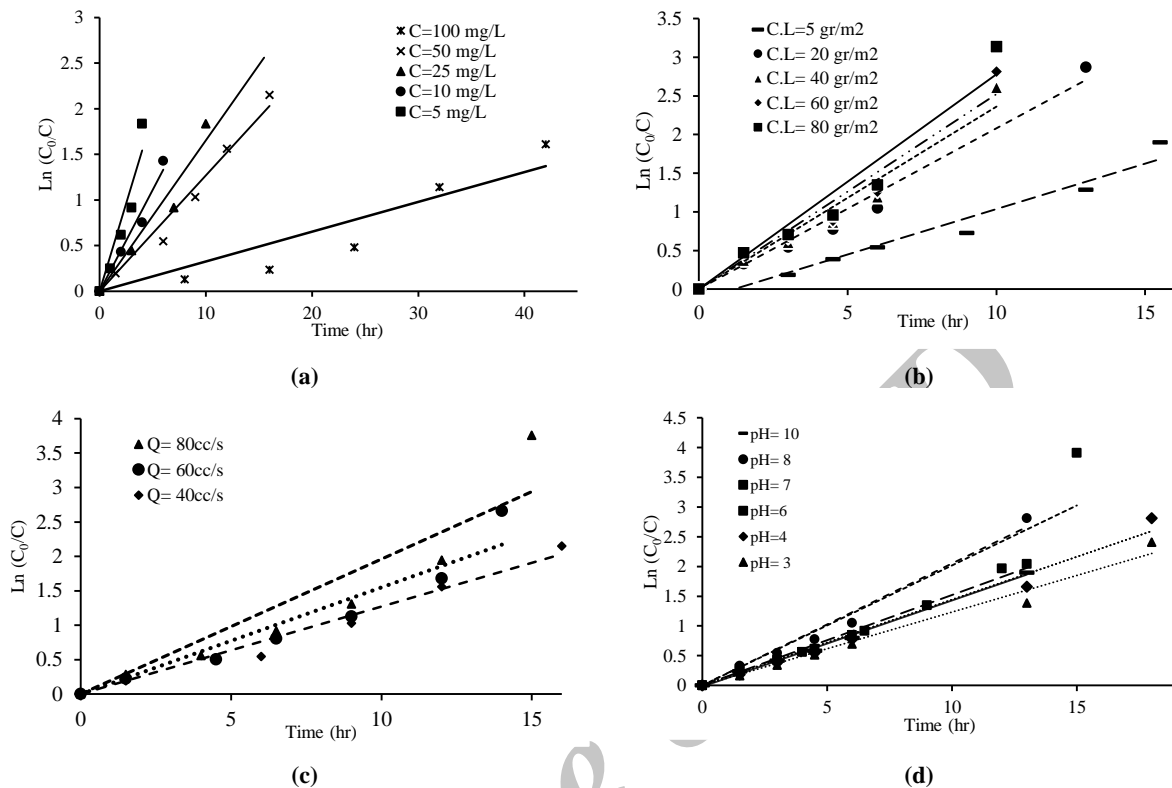


Fig. 7. Semi-logarithmic plot of RY81 concentration versus time (a) in different initial concentrations, (b) catalyst loading, (c) flow rate and (d) pH

مقایسه‌ای بین مقادیر آزمایشگاهی و محاسبه شده انجام شد
 شکل (۸).

همانگونه که مشخص است بین داده‌های آزمایشگاهی و مدل پیشنهادی هماهنگی خوبی وجود دارد و می‌توان از این رابطه در پیش‌بینی میزان نرخ واکنش در شرایط بهره‌برداری دیگر و طراحی این سیستم‌ها استفاده کرد.

شکل (۸) تغییرات مقادیر ثابت واکنش محاسبه شده توسط مدل و داده‌های آزمایشگاهی

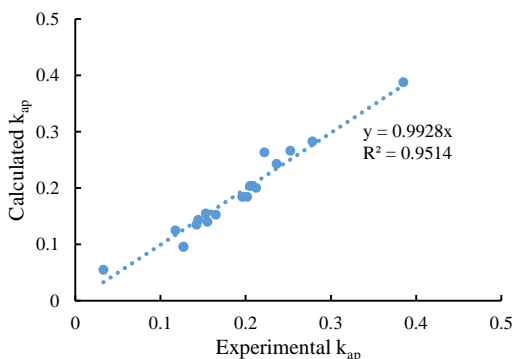


Fig. 8 Comparison of calculated and experimental k_{ap}

سپس با برازش مقادیر آزمایشگاهی محاسبه شده برای k_{ap} و رابطه‌های (۶ تا ۹)، رابطه (۱۰) برای محاسبه k_{ap} ارائه شد.

$$k_{ap} = 303.5 * [0.996^{C_0} * C_0^{-0.53}] * [0.00558 + 0.00173 Q] * [0.95 - 0.42 pH + 0.07 pH^2 - 0.00306 pH^3] * [0.0315 + 0.056 \ln(C.L.)] \quad (10)$$

$R = 0.97$

نمودار پراکنش یک ابزار مناسب برای نشان‌دادن رابطه و درجه همبستگی بین دو متغیر است. در این نمودار چنانچه داده‌ها روی یک خط مستقیم قرار گیرند، همبستگی دو متغیر بالا است. به علاوه، با فرض همبستگی خوب، اگر شیب خط برازش داده‌شده به داده‌ها نزدیک به یک باشد، نشان‌دهنده اهمیت رابطه بین دو متغیر است. به منظور بررسی کارایی رابطه در پیش‌بینی و مدلسازی راکتور دیسکی آبشاری، واکنش

۴- نتیجه گیری

در این مقاله امکان‌سنجی استفاده از فتوراکتور کاتالیستی دیسکی آبشاری در تصفیه فاضلاب صنایع نساجی بررسی شد که برای افزایش انتقال جرم در سطح دیسک‌ها زبری مصنوعی ایجاد شد. تاثیر پارامترهای غلظت اولیه رنگزا، pH، میزان کاتالیست پوشش داده شده و دبی جریان بر حذف رنگزا بررسی شد و میزان بهینه آنها به ترتیب 0.50 mg/L ، $8 \text{ } \mu\text{g/m}^2$ و 80 cc/s به دست آمد.

نتایج مدل‌سازی سینتیکی نشان داد که مدل لانگمایر-هینشلوود با میزان k_{L-H} و K_{ads} معادل $7/17 \text{ mg L}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ و $0/122 \text{ mg}^{-1} \text{ L}$ توانایی زیادی در پیش‌بینی نرخ واکنش دارد. همچنین به وسیله بهینه‌یابی پارامترهای گفته شده می‌توان تا حدود ۵۰ درصد زمان لازم برای حذف کامل آلاینده را کاهش داد. به منظور شبیه‌سازی ریاضی مقدار نرخ واکنش، ابتدا در شرایط آزمایشگاهی مختلف مقادیر نرخ واکنش درجه اول محاسبه و سپس معادله رگرسیون غیرخطی بر نتایج برازش شد. رابطه ارائه شده با دقت بالایی می‌تواند نرخ واکنش را در راکتور دیسکی آبشاری محاسبه کند.

۵- تشکر و قدردانی

بدین وسیله از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری و نیز معاونت پژوهشی دانشگاه تربیت مدرس برای تامین هزینه‌های این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

۶- مراجع

- Manenti DR., Soares PA., Módenes AN., Espinoza-Quñones FR., Boaventura RAR., Bergamasco R. & Vilar VJP. 2015 Insights into solar photo-fenton process using iron(III)-organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 266, 203-212.
- Ghanbari F. & Moradi M. 2015 A comparative study of electrocoagulation, electrochemical fenton, electro-fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 499-506.
- Khataee A., Soltani RDC., Karimi A. & Joo SW. 2015 Sonocatalytic degradation of a textile dye over gd-doped ZnO nanoparticles synthesized through sonochemical process. *Ultrasonics Sonochemistry*, 23, 219-230.
- Gupta VK., Jain R., Mittal A., Saleh TA., Nayak A., Agarwal S. & Sikarwar S. 2012 Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions. *Materials Science and Engineering: C*, 32, 12-17.
- Braham RJ. & Harris AT. 2009 Review of major design and scale-up considerations for solar photocatalytic reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 8890-8905.
- Rastegar M., Shadbad KR., Khataee A. & Pourrajab R. 2012 Optimization of photocatalytic degradation of sulphonated diazo dye CI reactive green 19 using ceramic-coated TiO₂ nanoparticles. *Environmental technology*, 33, 995-1003.
- Vaiano V., Sacco O., Stoller M., Chianese A., Ciambelli P. & Sannino D. 2014 Influence of the photoreactor configuration and of different light sources in the photocatalytic treatment of highly polluted wastewater. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 12, 63-75.
- Xiang Y. 2014 *Mass transfer phenomena in rotating corrugated photocatalytic reactors*. Master of Science thesis, Chemical & Biological Engineering Group, University of Ottawa, Ottawa, Canada.
- Son H-J., Jung C-W. & Kim S-H. 2008 Removal of Bisphenol-A using rotating photocatalytic oxidation drum reactor (RPODR). *Environmental Engineering Research*, 13, 197-202.
- Delnavaz M., Ayati B., Ganjidoust H. & Sanjabi S. 2012 Kinetics study of photocatalytic process for treatment of phenolic wastewater by TiO₂ nano powder immobilized on concrete surfaces. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 94, 1086-1098.
- Vezzoli, M., Martens, W. N. & Bell, J. M. 2011 Investigation of phenol degradation: True reaction kinetics on fixed film titanium dioxide photocatalyst. *Applied Catalysis A: General*, 404(1), 155-163.
- Corbel S., Becheikh N., Roques-Carnes T. & Zahraa O. 2014 Mass transfer measurements and modeling in a microchannel photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 92, 657-662.
- Amiri H., Ayati B. & Ganjidoust H. 2016 Textile dye removal using a photocatalytic cascade disc reactor
- Qaderi F., Ayati B. & Ganjidoust H. 2015 Investigation of kinetic and intermediate products of acid orange 7 removal by hybrid ozonation/photocatalytic processes. *Modares Journal of Civil Engineering*, 15(2), 79-89 (In persian).
- Ghalebizade M. & Ayati B. 2016 Analysis of degradation of acid orange 7 by electro-fenton process with graphite cathode coated by carbon nanotubes. *Modares Journal of Civil Engineering*, 16(1), 119-128 (In persian).
- Basturk E. & Karatas M. 2015 Decolorization of anthraquinone dye reactive blue 181 solution by UV/H₂O₂ process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 299, 67-72.

Journal of Physical Chemistry, **92**, 5726-5731.

30. Yetim T. & Tekin T. A 2016 Kinetic Study on Photocatalytic and Sonophotocatalytic Degradation of Textile Dyes. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, paper 8535.
31. De Heredia JB., Torregrosa J., Dominguez JR. & Peres JA. 2001 Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by uv radiation and by TiO₂/UV radiation: Comparison and modelling of reaction kinetic. *Journal of Hazardous Materials*, **83**, 255-264.
32. Reza K. M., Kurny A. S. W., & Gulshan F. 2015 Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Applied Water Science*, 1-10.
33. Avasarala BK., Tirukkovalluri SR. & Bojja S. 2010 Synthesis, characterization and photocatalytic activity of alkaline earth metal doped titania. *Indian J Chem*, **49A**, 1189-1196.
34. Giwa A., Nkeonye P. O., Bello K. A., Kolawole E. G. & Campos A. O. 2012 Solar photocatalytic degradation of reactive yellow 81 and reactive violet 1 in aqueous solution containing semiconductor oxides. *International Journal of Applied*, **2**(4), 90-105.
35. Rao NN., Chaturvedi V. & Li Puma G. 2012 Novel pebble bed photocatalytic reactor for solar treatment of textile wastewater. *Chemical Engineering Journal*, **184**, 90-97.
36. Yu H., Zhang K. & Rossi C. 2007 Theoretical study on photocatalytic oxidation of VOCs using nano- TiO₂ photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **188**, 65-73.
37. Adishkumar S., Kanmani S., Rajesh Banu J. & Tae Yeom I. 2016 Evaluation of bench-scale solar photocatalytic reactors for degradation of phenolic wastewaters. *Desalination and Water Treatment*, **57**(36), 16862-16870.
38. Pudukudy M. & Yaakob Z. 2015 Facile synthesis of quasi spherical ZnO nanoparticles with excellent photocatalytic activity. *Journal of Cluster Science*, **26**, 1187-1201.
39. Zamankhan Malayeri H., Ayati B. & Ganjidoust H. 2014 Photocatalytic phenol degradation by immobilized nano ZnO. *Water Environment Research*, **86**, 771-778.
40. Nawi M. A. & Sabar S. 2012 Photocatalytic decolourisation of Reactive Red 4 dye by an immobilised TiO₂/chitosan layer by layer system. *Journal of colloid and interface science*, **372**(1), 80-87.
41. Çelekli A., Yavuzatmaca M. & Bozkurt H. 2013 Binary adsorption of Reactive Red 120 and Yellow 81 on Spirogyra majuscula. *Middle East J Sci Res*, **13**, 740-748.
42. Vidya C., Shilpa Hiremath., Chandraprabha M N., M A Lourdu Antonyraj., Indu Venu Sabaraya., Aayushi Jain. & Kokil Bansal. 2104 Photo-Catalytic Degradation Reactive Yellow 81 using Bio-Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles. *International Review of Applied Biotechnology and Biochemistry*, **2**(1), 159-168.
- coated by ZnO nanoparticles: Effects of hydraulic parameters. *Journal of Environmental Engineering*, **142** (6), 04016019-1- 0401609-7.
17. De los Milagros Ballari M., Brandi R., Alfano O. & Cassano A. 2008 Mass transfer limitations in photocatalytic reactors employing titanium dioxide suspensions: I. Concentration profiles in the bulk. *Chemical Engineering Journal*, **136**, 50-65.
18. Rodgher V., Moreira J., Lasa H. & Serrano B. 2014 Photocatalytic degradation of malic acid using a thin coated TiO₂-film: Insights on the mechanism of photocatalysis. *AIChE Journal*, **60**, 3286-3299.
19. Donaldson AA. & Zhang Z. 2012 UV absorption by TiO₂ films in photocatalytic reactors: Effect of fold curvature. *AIChE Journal*, **58**, 1578-1587.
20. McCullagh C., Skillen N., Adams M., & Robertson PK. 2011 Photocatalytic reactors for environmental remediation: A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **86**, 1002-1017.
21. Dionysiou DD., Khodadoust AP., Kern AM., Suidan MT., Baudin I. & Lafné J-M. 2000 Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a bench-scale TiO₂ rotating disk reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, **24**, 139-155.
22. Sun J., Qiao L., Sun S. & Wang G. 2008 Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO₂ catalysts under visible light and sunlight irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, **155**, 312-319.
23. Ho N., Gamage JD. & Zhang ZJ. 2010 Photocatalytic degradation of eriochrome black dye in a rotating corrugated drum photocatalytic reactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **8** (1), 1-8.
24. Yatmaz H., Akyol A. & Bayramoglu M. 2004 Kinetics of the photocatalytic decolorization of an azo reactive dye in aqueous ZnO suspensions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**, 6035-6039.
25. Zalazar CS., Martin CA. & Cassano AE. 2005 Photocatalytic intrinsic reaction kinetics. II: Effects of oxygen concentration on the kinetics of the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid. *Chemical Engineering Science*, **60**, 4311-4322.
26. Behnajady MA. & Modirshahla N. 2006 Nonlinear regression analysis of kinetics of the photocatalytic decolorization of an azo dye in aqueous TiO₂ slurry. *Photochemical & Photobiological Sciences*, **5**, 1078-1081
27. Turchi CS. & Ollis DF. 1990 Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, **122**, 178-192.
28. Chan Y-C., Chen J-N. & Lu M-C. 2001 Intermediate inhibition in the heterogeneous UV-catalysis using a TiO₂ suspension system. *Chemosphere*, **45**, 29-35.
29. Al-Ekabi H. & Serpone N. 1988 Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix. *The*

Elimination of Dye-Containing Material in Photocatalytic Process Using Photocatalytic Cascade Disc Reactor Coated with ZnO Nano-Particles

Hamid Amiri¹, Bita Ayati^{2*}, Hossein Ganjidoust³

1- Ph.D. Student, Civil & Env. Eng., Faculty of Civil and Env. Eng., Tarbiat Modares University.

2- Assoc. Prof., Env. Eng. Division, Civil & Env. Eng. Faculty, Tarbiat Modares University.

3- Prof., Env. Eng. Division, Civil & Env. Eng. Faculty, Tarbiat Modares University.

*ayati_bi@modares.ac.ir

Abstract:

Use of different synthetic dyes in textile industries has increased in recent decade, resulting in release of the dye-containing industrial effluents into natural aquatic ecosystem. Since most of dyes are usually very recalcitrant to microbial degradation, removal of dye from effluent is a main concern in many studies. Different processes are used for treatment of dye effluent. In last few years, studies are focused on advanced oxidation process (AOPs) methods such as UV-ZnO, UV-H₂O₂, UV-O₃ and UV-TiO₂. Photocatalytic process such as UV-ZnO is an efficient method that treats non-degradable wastewater by active radicals. The photocatalysis needs a photo-reactor that contacts reactant, products and light. In recent years, different types of photo-reactors have been used for wastewater treatment. In some reactors, nano-photocatalysts are utilized in slurry form, and the other particles are coated on bed. In Photocatalytic reactors with fixed bed, nano-photocatalysts are immobilized on bed and do not need separation unit. However, the main disadvantage of these photo-reactors is the low mass transfer rate between wastewater and nano-photocatalysts. Consequently, Different optimal photo-reactors have been developed for increasing mass transfer rate. In this study, a novel photocatalytic cascade disc reactor coated with ZnO nano-photocatalysts is applied and in order to increase mass transfer rate, artificial roughness are created on the surface of disks. Applying artificial roughness changes mass transfer rate by providing vertical mixing, creating secondary currents and increasing the Reynolds number. This photo-reactor has a number of advantages including: eliminating the need for catalyst separation units as the catalyst is immobilized; creating flow mixing by non-mechanical method; increasing oxygen transport from gas phase to photocatalyst surface by providing the flow cascade pattern. The photo-reactor is used in order to remove Reactive Yellow 81 (RY81) dye from textile industry effluent, by means of UV-ZnO process. RY81 is a reactive dye composed of 10 Benzene rings and two -N=N azo bonds. The effect of initial Concentration of dye, pH, Catalyst surface loading and flow rate on removal efficiency is investigated, and the optimal value of those parameters are reported as 50 mg/L, 8, 40 gr/m² and 80 cc/s, respectively. A rate equation for the removal of RY81 is obtained by mathematical kinetic modeling. The Langmuir-Hinshelwood kinetic model is one of the most common kinetic models that are used for studying the kinetics of heterogeneous photo-catalysis. Results of reaction kinetic modeling indicate the conformity of removal kinetics with Langmuir-Hinshelwood model, and the constants k_{L-H} and K_{ads} are obtained as 7.17 mg L⁻¹ hr⁻¹, 0.122 mg⁻¹ L, respectively.

Considering various operational parameters into an equation, using regression analysis is appropriate. In this study, nonlinear regression model is developed for prediction pseudo- first order rate constant as a function of initial concentration of dye, pH, catalyst surface loading and flow rate. This equation properly predicts ($R^2=0.95$) the removal rate constant of RY81 removal in the photocatalytic cascade disk reactor under different operational conditions and a good consistency is observed between the calculated results and experimental findings.

Keywords:

Reactive Yellow 81, Non-linear regression, Cascade photocatalytic reactor, Langmuir-Hinshelwood