مجله علمی – پژوهشی مهندسی عمران مدرس دوره هفدهم، شماره ۲، سال ۱۳۹٦



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

حمید امیری'، 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 محیطزیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس ۳-استاد گروه مهندسی محیطزیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

ayati_bi@modares.ac.ir*

تاريخ پذيرش: [٩٥/١١/٠٤]

چکیده- صنایع نساجی به دلیل تنوع رنگزاهای مصرفی و روش های تولید، پساب هایی با کمیت و کیفیت شیمیائی متفاوت تولید می کنند. بعضی از این رنگ ها با داشتن ساختار شیمیایی پیچیده، نیازمند روش های کارا و دارای راندمان تصفیه، مانند روش های اکسیداسیون پیشرفته هستند. در این پژوهش به منظور افزایش کارائی فرایند فتوکاتالیستی در تصفیه پساب حاوی (RY81) Reactive Yellow، از یک راکتور دیسکی آبشاری تثبیت شده با نانوذرات اکسیدروی استفاده شد. در این راکتور به منظور غلبه بر محدودیت های انتقال جرم در راکتورهای با بستر تثبیتی، سطح دیسک ها به وسیله زبری مصنوعی پوشش داده شد، همچنین به دلیل وجود جریان آبشاری، علاوه بر ایجاد اختلاط، هوادهی فاضلاب به صورت خودکار انجام می شد. تاثیر پارامترهای غلظت اولیه رنگزا، Ap، میزان کاتالیست پوشش داده شده و دبی جریان بر حذف رنگزا بررسی شد و میزان بهینه پارامترها، به ترتیب Lym¹ می منطق اولیه رنگزا، Ap، میزان کاتالیست پوشش داده شده و دبی جریان داد که مدل لانگمایر – هینشلوود با میزان بهینه پارامترها، به ترتیب V۱۷ می کار و داری و دری میزان کاتالیست و زیادی در پیش بینی نرخ واکنش داد. در انتها به منظور پیش بینی ثابت واکنش شبه درجه اول، رابطه رگراسیون غیشنهاد شد که بادی در پیش بینی نرخ تحت شرایط بهره برداری مختلف توانایی پیش بینی نرخ واکنش را داره در اطه رگر سیون غیرخطی پیشنهاد شد که با دقت بالایی (200

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

۱. مقدمه

رنگزاها 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 سمّیت حاد و مزمن، سرطانزایی، جهشزایی و حسّاسیتزایی دارند [1]. فاضلابهای رنگی، به دلیل نسبت BOD/COD پایین، وجود ساختارهای شیمیایی متنوع، مقاومت

تاریخ دریافت: [۹۰/۰۸/۰۵]

1 Advanced Oxidation Process

در برابر تصفیه بیولوژیکی و دامنه pH متغیر، جزء آلاینده های سخت تجزیه پذیر محسوب می شوند [2]. از این رو برای تصفیه فاضلاب رنگی، فرایندهای تصفیه پیشرفته (AOP) مانند UV/H2O2، ازنزنی، (فتو) فنتون و اکسیداسیون الکتروشیمیایی توسعه یافته اند [3-5]. از بین بسیاری از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، سیستمهای فتوکاتالیست TiO2 و ZnO به عنوان یکی از روشهای مناسب تصفیه

آلایندههای سخت تجزیهپذیر مطرح هستند [6 , 7]. استفاده از

در راکتورهای فتوکاتالیستی میزان راندمان و بهرموری، علاوه بر انتقال جرم، به میزان زیادی به پارامترهای بهرهبرداری مانند غلظت اوليه آلاينده، دبي، ميزان بارگذاري سطحي كاتاليست، اكسيژن محلول و شدت نور بستگي 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 خودبه خودی 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 به گونهای باشد که اختلاط و آشفتگی جریان به صورت خودبهخودی و بدون استفاده از تجهیزات مکانیکی صورت پذیرد. به منظور بهبود عملكرد راكتور پیشنهادي، فاكتورهاي غلظت اوليه، دبي، pH و میزان کاتالیست پوشش داده شده بررسی شد و بهترین مقادیر هر یک برای دستیابی به بیشترین بازدهی حذف رنگزا تعيين شد. همچنين براي پيش بيني ثابت واکنش فتوکاتاليستي در فرايند گفته شده، رابطه رگرسيوني غيرخطي ارائه شد.

۲. مواد و روش ها ۲-۱- راکتور مورد استفاده

در این پژوهش از راکتور فتوکاتالیستی دیسکی آبشاری با چهار دیسک دایرهای شکل به قطر ۳٤cm 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 ۲۲ عدد روزنه به قطر Emm) به دیسک پایینی و در انتها به مخزن ذخیره منتقل میشد. در ضمن این حرکت، علاوه بر هوادهی خودبه خودی، 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 فاصله ٤/۵ سانتی متر از مرکز دیسک بود و این هندسه از ایجاد

فرايندهاي فتوكاتاليستي نياز به فتوراكتور دارد. فتوراكتور وسیلهای است که نور و واکنشگر را بطور مؤثر و مناسب در تماس با یکدیگر قرار میدهد. در دهه اخیر انواع مختلفی از فتوراكتورها براي كاربردهاي زيستمحيطي توسعه يافتهاند كه به دو دسته کلی دوغابی و تثبیت شده تقسیم میشوند [8–10]. در فتوراکتورهای دوغابی اگرچه میزان تماس آلاینده با كاتاليست و نرخ انتقال جرم بالاست اما نياز به واحدى براى جداسازی ذرات کاتالیست، باعث محدودیت استفاده از آنها شده است [11]. از این رو در دهه اخیر تثبیت فتوکاتالیست روى بستر بيشتر مورد توجه قرار گرفته كه البته ميزان تماس آلاینده با سطح کاتالیست و میزان انتقال جرم کمتری نسبت به حالت دوغابي دارد [12 -15]. بدين 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 همكاران، از راكتور ديسكي دورانی برای تصفیه ٤- کلروفنل استفاده و تاثیر سرعت دورانی بین ۵ تا ۲۰ دور بر دقیقه را بر واکنش فتوکاتالیستی بررسی كردند. طبق نتايج حاصل با افزايش سرعت دوراني، 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، راندمان های حذف ۹۷ و ۹۹ درصد را به ترتیب در سرعت های دورانی ۲۰ و ۱۲۰rpm به دست آوردند. حذف کامل آلاینده در سرعت دورانی ۲٤٠rpm در زمان ماند ٤٠ دقیقه حاصل شد ولی در سرعت دورانی ۳۶۰rpm تغییری در زمان ماند لازم برای حذف كامل آلاينده مشاهده نشد. اين نشان ميدهد كه سرعت دورانی تا حدی در افزایش راندمان در این نوع راکتور موثر است. در مطالعات دیگر از فتوراکتور درام تثبیت شده برای تصفيه فاضلاب رنگي استفاده و براي افزايش مساحت سطحي و نرخ انتقال جرم روی سطح درامها تیغهها و یا صفحات موجداري افزوده شد [11 , 23].

www.SID.ir

جریان اتصال کوتاه جلوگیری می کرد 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 JV، ۲۰واتی 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 کاملا 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 () plan view of even disks

جدول (۱) مقادیر پارامترهای مطالعه شده در راکتور

Parameter	Symbol	Data range
pH	pН	3, 4, 6, 7, 8, 10
Initial	C_0	5, 10, 25, 50, 100
concentration		
(mg/L)		
Flow rate (cc/s)	Q	40, 60, 80
Catalyst Loading	C.L.	5, 20, 40, 60,80
(gr/m^2)		
Table 1. Selected parameters of photocatalytic reactor		

دوره هفدهم / شماره ۲ / سال۱۳۹٦

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 بهینه یابی پارامترهای بهره برداری، ابتدا آزمایش هایی مطابق شرایط جدول انجام شد و سپس ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول برای هر آزمایش به دست آمد. در پایان معادله رگرسیون غیر خطی برای پیش بینی نرخ واکنش شبه درجه اول با استفاده از نرمافزار CurveExpert بر داده ها برازش شد [26]. نکته قابل ذکر اینکه تمام آزمایش ها در دمای محیط آزمایشگاه با سه بار تکرار (۲۲±۲ درجه سلسیوس) انجام گرفت و انحراف معیار نسبی در تمامی آن ها کمتر از ٥ درصد بدست آمد که بیانگر تکرارپذیری آزمایش ها بود.

در این رابطه C_{dye} نمایانگو 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 می توان به صورت رابطه (۲) بازنویسی کرد.

$$R = -\frac{d C_{dye}}{dt}$$

$$= \frac{k_{L-H}K_{ads}C_{dye}}{1 + K_{ads}C_{dye} + \sum K_iC_i}$$
(Y)

Beltran-Heredia و همکاران (۲۰۰۱)، رابطه (۳) را در مورد تاثیر مواد واسط ارائه کردند [۳۱].

۳. بحث و نتایج

۳-۱- تعيين غلظت اوليه بهينه 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 ۲، ۱۰/۵، ۱۵، ۱۹ و ۵۸ ساعت است.



Fig .2. Effect of initial concentration on dye removal pH=7) $W_C=20W$ Q40cc/s fL. = 20 gr/mf

همان گونه که مشاهده می شود، با افزایش غلظت اولیه رنگزا، زمان لازم برای حذف آن افزایش می یابد زیرا تعداد بیشتر مولکول رنگزا باعث کاهش تعداد فوتون دریافتی به وسیلهی سطح کاتالیست و در نتیجه کاهش تولید رادیکالهای هیدروکسیل و سوپراکسید می شود [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 مار بیشینه است، این غلظت به عنوان مقدار بهینه انتخاب و در ادامه پژوهش استفاده شد.

۲-۲- تعیین دبی بھینہ

نتایج تاثیر دبی بازچرخش بر حذف رنگزا در شکل (۳) ارائه شده است. تغییر دبی جریان از ٤٠ به ۸۰ سیسی بر ثانیه موجب افزایش نرخ واکنش و کاهش زمان لازم برای حذف کامل آلاینده شد.

$$K_{ads}C_{dye} + \sum K_i C_i = K_{ads}C_{0\,dye} \tag{(7)}$$

$$R = -\frac{\alpha \, \sigma_{aye}}{dt} = \frac{\kappa_{L-H} \kappa_{ads} \sigma_{aye}}{1 + \kappa_{ads} C_{0 \, dye}}$$
$$= k_{an} C_{dye}$$

$$k_{ap} = \frac{k_{L-H} K_{ads}}{1 + K_{ads} C_{0 \, dye}} \tag{(c)}$$

رابطه (٤) نشاندهنده فرم کلی معادلات واکنش شبه درجه اول است. در این واکنش ثابت سرعت آن مطابق رابطه (٥) محاسبه می شود. به طور کلی یکی از قدمهای اساسی در مطالعات پایلوتی به دست آوردن kap است. زیرا با داشتن این ثابت می توان تغییرات غلظت آلاینده را در شرایط مختلف تعیین کرد. این متغیرها نیز خود به پارامترهایی بهرهبرداری مانند غلظت اولیه، دبی جریان، Hf و میزان کاتالیست بستگی دارند.

۲–۴– مواد و تجهیزات

در این پژوهش رنگزای آزوئی Reactive Yellow 81 (RY81) با فرمول شیمیایی C₅₂H₃₄C₁₂N₁₈Na₆O₂₀S₆ محصول شركت الوان ثابت به عنوان آلاينده 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 ۲۰–۲۰ m²/gr و دانسیته gr/cm³ ٥/٦٠٦ 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 نتيجه غلظت رنگزا از اسيکتروفتومتر Hach DR 400 استفاده شد. همچنین از حمام اولتراسونیک Fungilab مدل UE-6SFD برای دیسپرس کردن نانوذرات اگلومره شده و از pH متر دیجیتالی متراهم مدل ۲۹۱ برای اندازه گیری pH ترازوى ديجيتالى مدل PLS360-3-Kern براى توزين مواد، يمپ پريستالتيک Heidolph مدل PD-5001 برای تنظيم دبی و بازچرخش جریان و لامپ UVc فیلییس ۲۰ واتی برای منبع

[۸۸]. بدین منظور محلولهایی با درصد وزنیهای ۰، ۳۰/۰۰ ۵۰/۰، ۱/۰، ۲/۰ (گرم کاتالیست/گرم آب مقطر) از نانوذرات تهیه و PH اولیه محلولهای مذکور در زمان صفر و بعد از ۲۶ ساعت اندازه گیری شد. شکل (۵) نشان دهنده تغییرات PH هر یک از محلولهای کاتالیست با درصد وزنی مختلف است. همان گونه که مشخص است میزان پتانسیل بی باری برای نانوذرات ZnO به کار رفته در این پژوهش، ۲۰/۸ است. در مطالعات گذشته نیز میزان پتانسیل بی باری ZnO، بین ۵/۷ تا ۹ اندازه گیری شده است [۲۸ و ۲۲].

سْکل (٤) تاثیر pH بر حذف رنگزا (UV_C=20W ،C₀= 50mg/L). (C.L.= 20 gr/m² ،Q=80cc/s





مطابق نتایج آزمایشگاهی بیشترین میزان راندمان حذف در pH معادل ۸ بدست آمد که دقیقا 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



PH تعيين pH بهينه

در شکل (٤) 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 اندازه گیری نقطه بیباری نانوذرات ZnO به وسیله روش تیتراسیون جرمی انجام شد

15

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

۴-۳- تعیین میزان کاتالیست بهینه

در شکل (٦)، نتایج تاثیر میزان فتوکاتالیست پوشش داده شده در شرایط حذف کامل ارائه شده است. به دلیل ایجاد زبری مصنوعی روی سطح دیسکها، بهینهسازی میزان کاتالیست دارای اهمیت ویژهای بود.



degradation (pH=8 Q80cc/s U/c=20W $C_0=50mg/L$)

مطابق شکل، با افزایش میزان کاتالیست به دلیل افزایش تعداد محلهای فعال روی سطح دیسکها، زمان مورد نیاز برای حذف کامل رنگزا کاهش یافته اما با افزایش آن به بیش از gr/m² • ٤، کاهش زمان قابل توجه نبوده است. زیرا با افزایش ضخامت لایه پوششی، تخلخل سطحی کاهش یافته و کاتالیستها متراکم میشوند و میزان نرخ انتقال جرم داخلی که به تخلخل و ضخامت کاتالیست بستگی دارد کاهش مییابد. همچنین در فتوکاتالیستی اتفاق میافتد 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 دانسیته سطحی کاتالیست،

5-3- مدلسازی نرخ واکنش به وسیله مدل رگرسیون غیرخطی

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 غلظتهای اولیه مختلف محاسبه شد. سپس با استفاده از نرمافزار CurveExpert و mg برازش داده ها به رابطه (٥)، میزان k_{L-H} و K_{ads} به ترتیب Celekli و کا ۷/۱۷ $L^{-1} hr^{-1}$ محاسبه شد. در مطالعه V/۱۷ $L^{-1} hr^{-1}$ و همکاران، میزان دقت مدلهای لانگمایر، فرندلیچ و ردلیچ-پترسون ^۳برای 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 ترتیب¹-۰/۹۶۹ min ppm و ۰/۶۲ ppm درست آمد [42]. همان گونه که در شکل (۷) مشخص است (ب تا د) میزان نرخ واکنش ظاهری در میزان کاتالیست ٤٠ gr/m² معادل ۸ و دبی ۸۰cc/s بهینه است. به وسیله نرم افزار CurveExpert بهترین مدل رگرسیون غیرخطی بر مقادیر نرخ واکنش درجه اول محاسباتی برازش شد رابطههای (٦ تا ۹).

$$k_{ap} = 0.89 * 0.996^{C_0} * C_0^{-0.53}$$
(7)
P = 0.96

$$k_{ap} = 0.00558 + 0.00173 Q \qquad (V)$$

$$P = 0.99$$

$$k = 0.99$$

$$k_{ap} = 0.95 - 0.42 \, pH + 0.07 \, pH^2 \qquad (\wedge)$$

$$- 0.00306 \, pH^3 \qquad (\wedge)$$

$$R = 0.98$$

$$k_{ap} = 0.0315 + 0.056 Ln (C.L.)$$
(4)
$$R = 0.98$$

C₀ ، (hr⁻¹) که در آنها k_{ap} نرخ واکنش شبه درجه اول (hr⁻¹)، غلظت اولیه آلاینده (mg/L) معادل دبی (cc/s)، C.L. میزان کاتالیست پوشش داده شده (gr/m²)، است.

3 Redlich-Peterson

1 Langmuir 2 Freundlich

16



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

1/

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 پیش بینی میزان نرخ واکنش در شرایط بهرهبرداری دیگر و طراحی این سیستمها استفاده کرد.

شکل (۸) تغییرات مقادیر ثابت واکنش محاسبه شده توسط مدل و داده-های آزمایشگاهی



سپس با برازش مقادیر آزمایشگاهی محاسبه شده برای k_{ap} و رابطههای (٦ تا ۹)، رابطه (۱۰) برای محاسبه k_{ap} ارائه شد.

$$\begin{array}{l} R_{ap} \\ = 303.5 * \left[0.996^{C_0} * {C_0}^{-0.53} \right] \\ * \left[0.00558 + 0.00173 \, Q \right] \\ * \left[0.95 - 0.42 \, pH + 0.07 \, pH^2 \\ - \, 0.00306 \, pH^3 \right] \\ * \left[0.0315 + 0.056 \, Ln \, (C. \, L.) \right] \\ R = \, 0.97 \end{array}$$

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 کارائی رابطه . در پیش بینی و مدلسازی راکتور دیسکی آبشاری، واکنش WWW.SID.tr 4. Manenti DR., Soares PA., Módenes AN., Espinoza-Quiñones 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.

5. Ghanbari F. & Moradi M. 2015 A comparative study of electrocoagulation, electrochemical fenton, electrofenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3**, 499-506.

6. 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.

7. 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.

8. Braham RJ. & Harris AT. 2009 Review of major design and scale-up considerations for solar photocatalytic reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**, 8890-8905.

9. 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.

10. 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.

11. Xiang Y. 2014 Mass transfer phenomena in rotating corrugated photocatalytic reactors. Master of Science thesis, Chemical & Biological Engineering Group, University of Ottawa, Ottawa, Canada.

12. 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.

13. 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.

14. 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.

15. Corbel S., Becheikh N., Roques-Carmes T. & Zahraa O. 2014 Mass transfer measurements and modeling in a microchannel photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 92, 657-662.

16. Amiri H., Ayati B. & Ganjidoust H. 2016 Textile dye removal using a photocatalytic cascade disc reactor

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 ۰۸۰mg/L، ۸ دgr/m² و ۸۰cc/s به دست آمد.

نتایج مدلسازی سینتیکی نشان داد که مدل لانگمایر-هینشلوود با میزان k_{L-H} و K_{ads} معادل ¹⁻¹ hr⁻¹ hr⁻¹ gelکنش دارد. ای ۲/۱۲۲ mg⁻¹ L 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 رگرسیونی غیرخطی بر نتایج برازش شد. رابطه ارائه شده با دقت بالایی میتواند نرخ واکنش را در

٥- تشكر و قدرداني

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.

٦- مراجع

1. 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).

2. 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).

3. Basturk E. & Karatas M. 2015 Decolorization of antraquinone dye reactive blue 181 solution by UV/H₂O₂ process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **299**, 67-72.

دوره هفدهم / شماره ۲ / سال۱۳۹٦

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*, **49**A, 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 majuscule. *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. & Laîné 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 nitrogendoped 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 TiO_2 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 photoreactors 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 photoreactors 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 photoreactor 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