

بررسی امکان تجزیه فتوکاتالیستی فنل با استفاده از فرآیند UV / TiO₂

علیرضا رحمانی^۱ عالیہ عنایتی موفق^۲

(دریافت ۸۵/۱/۱۵ پذیرش ۸۵/۴/۴)

چکیده

فنل یکی از ترکیبات آروماتیک بوده که به دلیل سمیت بالا و حضور آن در پسابهای صنایع، بایستی نسبت به حذف آن و جلوگیری از آلودگی آبهای پذیرنده اقدام نمود. در حال حاضر این ترکیب با استفاده از فرآیندهای کربن فعال و بیولوژیکی حذف می‌شود. هدف اصلی در این تحقیق بررسی امکان تجزیه فتوکاتالیزوری فنل با استفاده از فرآیند UV / TiO₂ و تبدیل آن به مواد پایدار نظیر آب و دی اکسید تیتانیوم می‌باشد. در این تحقیق محلول فنل با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر در مراحل جداگانه در مجاورت هوا، اشعه فرابنفش و دی اکسید تیتانیوم و ترکیبی از هر سه مورد فوق قرار گرفت و تأثیر زمان مجاورت، pH و مقدار دی اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایشها نشان داد که در بین فرآیندهای مورد مطالعه حذف فنل، فرآیند ترکیبی هوادهی، اشعه فرابنفش همراه با دی اکسید تیتانیوم دارای بالاترین راندمان نسبت به سایر فرآیندها می‌باشد. این نتایج همچنین نشان داد که افزایش pH باعث افزایش راندمان حذف فنل می‌گردد. بالاترین راندمان، در pH برابر ۱۱، زمان تماس سه ساعت تابش UV و ۱ گرم دی اکسید تیتانیوم، در حدود ۸۳ درصد به دست آمد. همچنین مشخص گردید که راندمان حذف فنل بعد از سه ساعت در pH فوق تنها نه درصد کمتر می‌باشد. با توجه به امکان بازیافت دی اکسید تیتانیوم از فرآیند، هزینه پایین و راندمان نسبتاً بالا، استفاده از روش فوق را می‌توان برای تصفیه پسابهای حاوی فنل توصیه نمود.

واژه‌های کلیدی: فنل، اشعه UV، دی اکسید تیتانیوم، فتوکاتالیست.

Investigation of Photocatalytic Degradation of Phenol through UV/TiO₂ Process

Alireza Rahmani¹, Aliyeh Enayati Movafagh²

(Received Apr. 4, 2006 Accepted Jun. 25, 2006)

Abstract

Phenol is one of the important contaminating materials that has high toxicity level receiving in water resources. Photocatalytic degradation process is one of the developing technologies in treatment of wastes containing persistent organic materials. Investigations show that oxidative degradation of organic compounds with oxygen reduction is caused under irradiation of photocatalysts such as TiO₂ suspended in aqueous solution containing organic compounds and oxygen. The main objective of this research is the study of photocatalytic oxidation of phenol in the presence of TiO₂ and the factors affecting the process. In this study phenol solution (50 mg/L) was prepared and in separate stages was exposed to air, UV, TiO₂ and a combination of them and various parameters such as exposure time, pH, and amount of TiO₂ were studied in terms of their effects on reaction progress. The results show that UV/TiO₂ process is most effective. This study shows that 83% of phenol was degraded by irradiation and air exposure for 9 hr in the presence of 0.1g TiO₂ in alkaline medium (pH=11). It is also showed that the efficiency of phenol degradation is less than 9 % with a 3 hr exposure and pH of 11. Based on the results, UV/TiO₂ process may be effectively applied in phenol removal from polluted water which is both technically and economically efficient.

Keywords: Phenol, UV light, TiO₂, Photocatalysis.

1- Associate Prof., School of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences, rah1340@yahoo.com
2-Public Health Expert, School of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences

۱- دانشیار گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، rah1340@yahoo.com
۲- کارشناس بهداشت محیط، گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان

نور از اشعه فرابنفش یا نور خورشید به شکل فوتون با طول موج کمتر از ۳۹۰ نانومتر در برخورد با اتم‌های تیتانیوم موجود در نمونه آب آلوده، الکترون‌های سطحی آن را تحریک کرده و باعث حرکت آنها از لایه والانس به لایه هدایتی می‌شود. نتیجه این تغییر انرژی، شکل‌گیری هاله‌ای در سطح اتم تیتانیوم و ایجاد الکترون آزاد به شکل (OH^0) یا سایر رادیکال‌ها خواهد شد که ترکیبات حاضر می‌توانند مواد آلی را اکسیده کرده و انواع فلزات را کاهش دهند (شکل ۱) [۱، ۴، ۱۳ و ۱۴].

از TiO_2 به دو روش فاز ثابت و فاز محلول به عنوان فتوکاتالیست استفاده می‌شود. هر دو تکنیک مزایای خاص خود را دارند. اما فاز محلول، غلظت‌های آلودگی بیشتری را نسبت به فاز ثابت حذف می‌کند، ولی به دلیل باقی ماندن دی‌اکسید تیتانیوم پس از عمل تصفیه در پساب، بایستی آن را نیز از محلول جدا نمود [۱۳].

هدف اصلی در این تحقیق مطالعه امکان تجزیه فتوکاتالیستی فنل با استفاده از اشعه فرابنفش و دی‌اکسید تیتانیوم و بررسی عوامل مؤثر در این فرآیند می‌باشد.

۲- مواد و روشها

در این تحقیق فتوراکتور مناسب طراحی و ساخته شد. منبع نور به کار گرفته شده یک لامپ UV کم فشار با طول ۸۰ سانتی‌متر بود که در ارتفاع ۱۵ سانتی‌متری از سطح نمونه تعبیه گردید. میزان شدت نور اندازه‌گیری شده برابر $0.9/10$ ژول بر ثانیه بر مترمربع با استفاده از رادیومتر در طول موج ۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر به دست آمد (Hagner ECI-UV-A). از دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان فتوکاتالیست استفاده گردید. TiO_2 مصرفی دارای سطح 50 مترمربع بر گرم بوده و متوسط قطر ذرات آن 30 نانومتر بود. محلول فنل با غلظت حدود 50 میلی‌گرم در لیتر با استفاده از فنل آزمایشگاهی (Merck) آماده گردید. جهت تنظیم pH در نمونه‌ها از اسید کلریدریک و هیدروکسید آمونیوم $0.1/1$ نرمال (Merck) استفاده شد. انجام آزمایشها بر روی حجمهای 100 میلی‌لیتری از نمونه انجام پذیرفت. به منظور دستیابی به نتایج قابل مقایسه، نمونه‌ها در مراحل جداگانه در معرض هوادهی، اشعه فرابنفش، هوادهی همراه با اشعه فرابنفش، هوادهی همراه با دی‌اکسید تیتانیوم و هوادهی همراه با اشعه فرابنفش و دی‌اکسید تیتانیوم قرار گرفتند. مقدار هوادهی در حدود 50 لیتر در ساعت بود. در نمونه‌های حاوی دی‌اکسید تیتانیوم به منظور اختلاط کامل از همزن مغناطیسی استفاده گردید (شکل ۲).

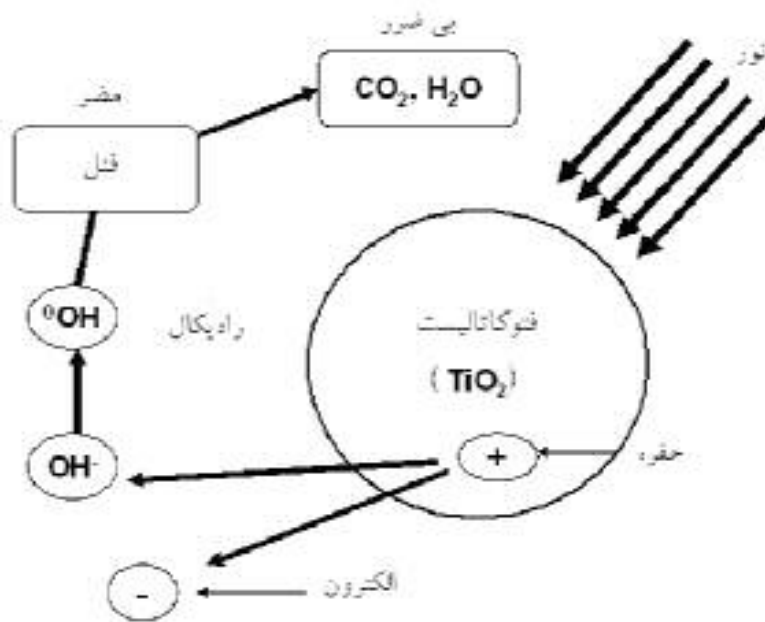
در طول هر فرآیند و در فواصل زمانی 3 ، 5 ، 7 و 9 ساعت، نمونه‌برداری از ظروف انجام شد. این آزمایشها به طور جداگانه در pHهای 3 ، 7 و 11 انجام پذیرفت. جهت تعیین تأثیر دی‌اکسید

با توجه به کمبود آب و بروز مشکلات زیست‌محیطی که در نتیجه تخلیه فاضلابها و پسابها به آبهای پذیرنده ایجاد شده است، تصفیه فاضلاب و بررسی امکان استفاده مجدد از آن مورد توجه قرار گرفته است. این عملیات با استفاده از فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی انجام شده و تا حصول کیفیت پساب خروجی به سطح استانداردهای موجود ادامه می‌یابد. در گذشته، عملیات تصفیه مقدماتی پساب جهت رفع مشکلات موجود کافی به نظر می‌رسید، ولی رشد سریع صنایع و تنظیم قوانینی سخت از سوی مجامع داخلی و بین‌المللی، صاحبان صنایع را مجبور به حل مشکلات پساب خود نموده است.

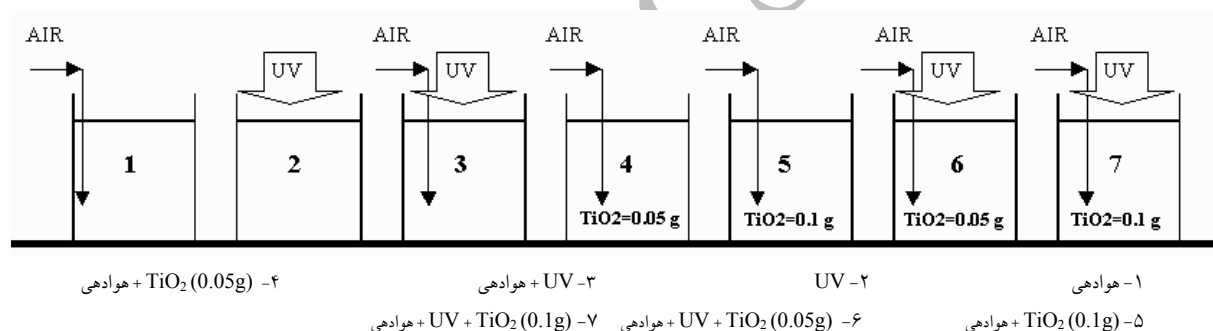
در میان ترکیبات مختلف آلاینده آب، فنل دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشد [۱]. فنل معمولاً در صنایع شیمیایی که در ساخت رزین‌ها، پلاستیک‌ها، فایبر، چسب، آهن، فولاد، آلومینیوم، سرب و شونده‌ها استفاده می‌شود، وجود دارد. همچنین در مواد ضد عفونی کننده و پاک کننده‌ها، سیگار، خروجی آگزوز وسایل نقلیه و برخی آفت کش‌ها نیز یافت می‌شود. فنل یک ماده شیمیایی به فرمول C_6H_6O می‌باشد. زمانی که این ماده در محیط رها شود به مدت طولانی باقی نمی‌ماند [۲ و ۳]. اما اگر به طور مداوم در محیط رها شود، زمان ماند آن در آب، خاک و هوا بالا می‌رود [۴].

روشهای مختلفی برای تصفیه پسابهای حاوی مواد آلی مقاوم از جمله فنل به کار برده می‌شود که از جمله آنها می‌توان به جذب در کربن فعال [۱]، اکسیداسیون شیمیایی و تصفیه بیولوژیکی اشاره کرد [۴]. همچنین استفاده از ترکیب فرآیندهای فوق می‌تواند در حذف آلاینده‌های مقاوم مؤثرتر باشد [۴]. اما به دلیل زمان طولانی و هزینه بالای این فرآیندها، تحقیقات برای ارائه روشهای مناسب‌تر، همچنان در حال انجام بوده که از جمله آنها می‌توان به تجزیه فتوکاتالیزوری اشاره نمود [۵ و ۶]. این روش از تکنولوژی‌های رو به رشد بوده و از اهمیت زیادی در زمینه تصفیه پسابها به خصوص برای تصفیه پسابهای حاوی مقادیر کم مواد آلی مقاوم در برابر تجزیه شیمیایی و بیولوژیکی برخوردار است [۱، ۷ و ۸]. در تجزیه فتوکاتالیزوری، مواد آلوده کننده تحت تأثیر تابش اشعه UV و در حضور ذرات اکسید فلزی نظیر TiO_2 و ZnO تجزیه می‌گردند [۱ و ۸].

از جمله نتایج حاصل از مطالعات انجام شده می‌توان به حذف 4 - کلروفنل، 2 - کلرو، 2 - نیترو فنل و EDTA در مجاورت دی‌اکسید تیتانیوم همراه با اشعه فرابنفش اشاره نمود [۸ و ۹]. دی‌اکسید تیتانیوم ماده‌ای است که جهت تجزیه مواد آلی به خوبی شناخته شده است [۱۰]. این ماده نسبتاً ارزان، غیر محلول در آب و غیر سمی است [۱۱ و ۱۲]. در تجزیه فتوکاتالیزوری، انرژی



شکل ۱- شمایی ساده از مکانیسم عمل شکسته شدن ماده آلی با استفاده از دی اکسید تیتانیوم در حضور اشعه فرابنفش



شکل ۲- نمای راکتور طراحی شده در این تحقیق

شده مربوط به pH برابر ۱۱ و کمترین، مربوط به pH برابر ۷ می باشد. این نتایج همچنین مؤید آن است که خروج فنل از محلول تحت تأثیر هوادهی، اشعه UV و استفاده همزمان از اشعه UV و هوادهی به ترتیب دارای کمترین راندمان در حذف فنل می باشند. اما وجود دی اکسید تیتانیوم همراه با فرآیندهای مزبور می تواند درصد حذف را به طور قابل ملاحظه ای بالا ببرد.

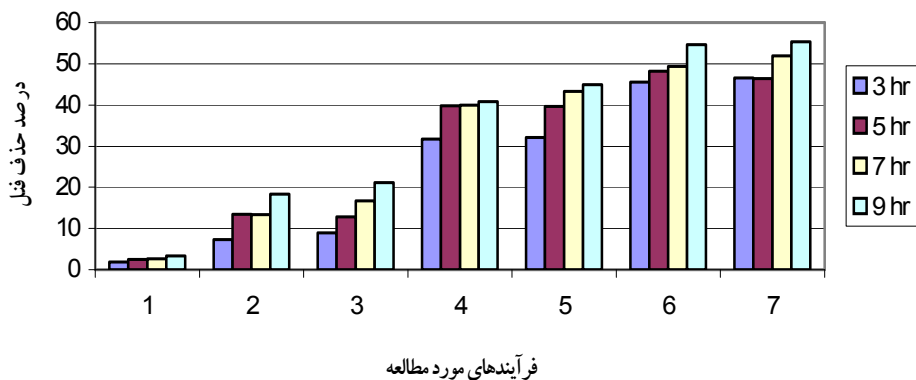
۴- بحث

تجزیه فوتوکاتالیستی فنل با استفاده از کاتالیزور دی اکسید تیتانیوم همراه با اشعه فرابنفش از جمله روشهای رو به توسعه می باشد. در این تحقیق تجزیه فوتوکاتالیزوری فنل با تأکید بر زمان ماند،

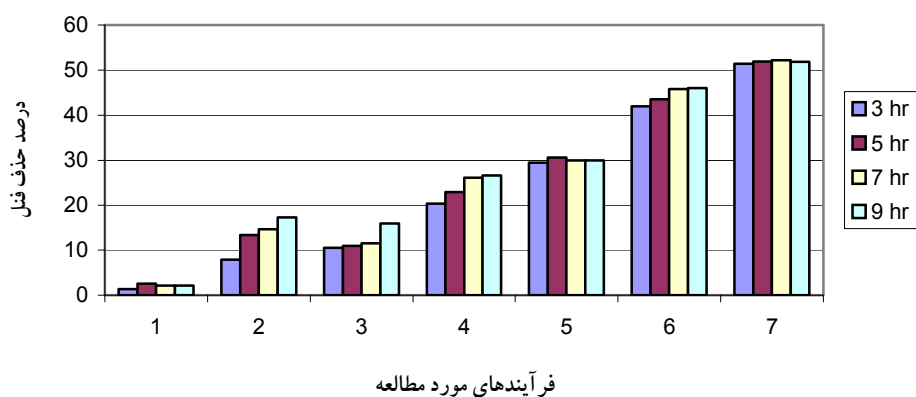
تیتانیوم در فرآیند حذف، از دو وزن ۰/۰۵ و ۰/۱ گرم در نمونه ها نیز استفاده گردید. در انتهای هر آزمایش، دی اکسید تیتانیوم موجود در نمونه ها صاف شده و فنل باقیمانده موجود در پساب به همراه سایر نمونه ها با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری و در طول موج ۵۰۰ نانومتر اندازه گیری گردید. کلیه آزمایشها در این تحقیق بر اساس دستورالعملهای کتاب استاندارد متد انجام پذیرفت [۱۵].

۳- نتایج

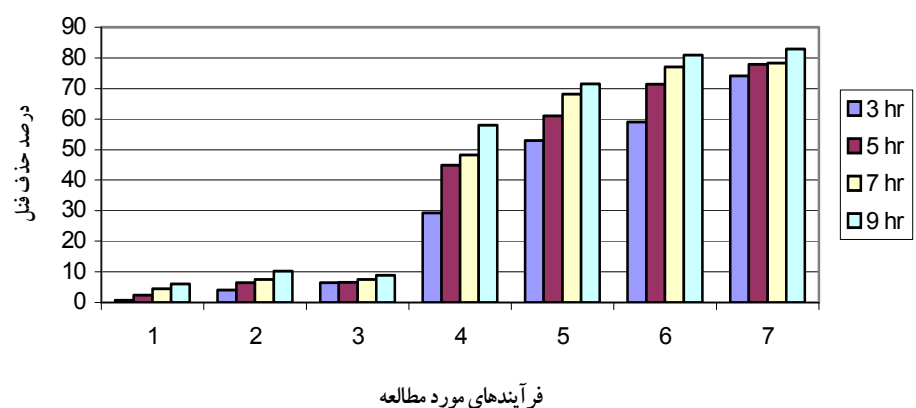
نتایج آزمایشهای تجزیه فنل با استفاده از فرآیندهای مورد مطالعه در pH های ۷.۳ و ۱۱ و در فواصل زمانی مختلف در شکلهای ۳ تا ۵ ارائه شده است. این نتایج نشان می دهد که با افزایش زمان ماند، درصد حذف فنل افزایش می یابد. بیشترین راندمان مشاهده



۱- هوادهی UV-۲ UV-۳ هوادهی + UV-۴ TiO_2 (0.05g) + هوادهی
 ۵- TiO_2 (0.1g) + هوادهی ۶- TiO_2 (0.05g) + UV + هوادهی ۷- TiO_2 (0.1g) + UV + هوادهی
 شکل ۳- مقایسه عملکرد فرآیندهای مورد مطالعه در حذف فتل (pH=۳)



۱- هوادهی UV-۲ UV-۳ هوادهی + UV-۴ TiO_2 (0.05g) + هوادهی
 ۵- TiO_2 (0.1g) + هوادهی ۶- TiO_2 (0.05g) + UV + هوادهی ۷- TiO_2 (0.1g) + UV + هوادهی
 شکل ۴- مقایسه عملکرد فرآیندهای مورد مطالعه در حذف فتل (pH=۷)



۱- هوادهی UV-۲ UV-۳ هوادهی + UV-۴ TiO_2 (0.05g) + هوادهی
 ۵- TiO_2 (0.1g) + هوادهی ۶- TiO_2 (0.05g) + UV + هوادهی ۷- TiO_2 (0.1g) + UV + هوادهی
 شکل ۵- مقایسه عملکرد فرآیندهای مورد مطالعه در حذف فتل (pH=۱۱)

راندمان عملیاتی تا سه ساعت، ۷۴ درصد است در حالی که افزایش زمان ماند تا نه ساعت راندمان را تنها ۸/۸ درصد افزایش می‌دهد. کاهش سرعت فرآیند بعد از سه ساعت می‌تواند به دلیل کاهش غلظت فنل باقیمانده در محلول باشد.

بنابراین با توجه به نتایج فوق می‌توان گفت که فنل به عنوان یک گروه دارنده هیدروکسید، زمانی که به صورت محلول در آب باشد در محیط قلیایی می‌تواند به حالت یون فنوکسید (با از دست دادن هیدروژن و ایجاد بار منفی بر روی گروه هیدروکسیل) درآید که در این حالت واکنش پذیرتر از خود فنل است. اما در محیطهای اسیدی، فنل معمولاً واکنش پذیری کمتری دارد و کمتر به حالت فنوکسید که حالت واکنش دهنده فنل است درمی‌آید [۱۷]. نتایج به دست آمده از این مطالعه نیز نشان دهنده این مطلب می‌باشد. با توجه به اینکه در این روش دی اکسید تیتانیوم استفاده شده به عنوان فتوکاتالیست مجدداً قابل بازیافت و جداسازی است، می‌توان گفت که فرآیند UV / TiO₂ در حذف فنل یک روش سازگار با محیط زیست است.

تغییرات pH و مقایسه آن با سایر فرآیندها و نقش آنها به تنهایی بر واکنش مورد بررسی قرار گرفت. در این میان تأثیر میزان ماده کاتالیزوری دی اکسید تیتانیوم نیز بررسی گردید. نتایج به دست آمده از آزمایشها در سه pH مورد مطالعه نشان می‌دهد که هوادهی به تنهایی توانایی کاهش فنل را حتی در فاصله زمانی نه ساعت نداشته و در ترکیب با اشعه فرابنفش نیز تنها مقدار اندکی راندمان حذف اضافه می‌گردد؛ در حالی که استفاده توأم هوادهی با دی اکسید تیتانیوم راندمان را افزایش می‌دهد. به این ترتیب نقش کاتالیزوری دی اکسید تیتانیوم مشخص می‌گردد. نتایج به دست آمده از کاربرد همزمان هر سه فرآیند در pH های مورد مطالعه نیز نشان دهنده افزایش راندمان شکسته شدن فنل است. در مطالعات انجام شده قبلی نیز دیده می‌شود که pH نقش مهمی در هنگام استفاده از دی اکسید تیتانیوم دارد [۹، ۴ و ۱۶]. راندمان حذف در pH های ۳، ۷ و ۱۱ در فاصله زمانی تا نه ساعت به ترتیب ۴۵/۵ تا ۵۹/۳، ۴۲ تا ۵۱/۸ و ۵۹ تا ۸۲/۹ درصد به دست آمد. با توجه به نتایج موجود دیده می‌شود که افزایش pH علاوه بر بهبود راندمان، زمان عملیاتی را نیز کاهش می‌دهد. در pH برابر ۱۱

۵- مراجع

- 1- Akbal, F., and Nur Onar, A. (2003). "Photocatalytic degradation of phenol." *J. Environmental monitoring and assessment*, 83, 295-302.
- 2- ARB / SSD / SES. (1997). *Phenol, toxic air contaminant identification, list summaries*, New Mexico University, 767-770.
- 3- Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology (ATSDR). (1999). *Managing hazardous materials incidents, volume III – Medical management guidelines for acute chemical exposures, TOXFAQs for Phenol*.
- 4- Wang, K.H., Hsieh, Y.H., Chou, M.Y., and Chang, C.Y. (1999). "Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution." *J. Applied Catalysis B: Environmental*, 21, 1-8.
- 5- Sawyer, C.N., McCarty, P.L., and Parkin, G.F. (2003). *Chemistry for environmental engineering and science, 5th Ed.*, McGraw-Hill, 251, 252, 297, 339.
- ۶- آرامی، م.، محمودی، ن.م.، سلمان تبریزی، ن.، و بحرینی، ذ. (۱۳۸۲). *رنگبری و تجزیه فنوکاتالیزوری رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ با فرآیند UV / TiO₂ / H₂O₂*، طرح تحقیقاتی دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران.
- 7- Bekkouche, S., Bouhelassa, M., Hadj Salah, N., and Meghlaoui, F.Z. (2004). "Study of adsorption of phenol on titanium oxide (TiO₂)." *J. Desalination*, 166, 355-362.
- 8- Theurich, J., Lindner, M. and Behnemann, D. W. (1996). "Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in aerated aqueous titanium dioxide suspensions: A kinetic and mechanistic study." *J. American Chemical Society, langmuir*, 12 (26), 6368 – 6376.
- 9- Jafari, J. A. (2004). "Simultaneous photo-oxidative degradation of EDTA and extra-oxidative recovery of copper from industrial effluents." *J. Iran Chem. & Chem. Eng.*, 23 (2), 65-71.
- 10- Tennakone, K., Tilakaratne, C.T.K., and Kottegoda, I.R.M. (1995). "Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported of polyethylene films." *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 87 (2), 177-179.
- 11- Lakshmi, S., Renganathan, R., and Fujita, S. (1995). "Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue." *J. Photochem. Photobiol.*, 88, 163-167.

- 12- Vidal, A., Diaz, A.I., Hraiki, E.A., Romero, M., Muguruza, I., Senhaji, F., and Gonzalez, J. (1999). "Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water: Pilot plant studies." *J. Catalysis Today*, 54(2), 283-290.
- 13- Poudyal, K., Clark, D., and Brag, A. (2002). "Titanium dioxide photocatalysis of metals." ENVE 436-01, *Bulletin: Hazardous Waste Management*, 1-4.
- 14- Raquel, F.P.N., and Welson, F.J. (1996). "TiO₂-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light." *J. Solar Energy*, 56 (5), 471-477.
- 15- Clesceria, L. S., Greenberg, A.E., and Eaton, A. D., eds.(1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, APHA, WEF, AWWA, 20th Ed., Washington DC.
- 16- Iliev, V., Mihaylova, A., and Bilyarska, L. (2002). "Photooxidation of phenols in aqueous solution." *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 184 (1-2), 121-130.
- ۱۷- بوید، م.، مترجمان: بکاولی، م.، هروی، م.، و رحیم زاده، م. (۱۳۷۶). *شیمی آلی، ویرایش ششم، نشر مشهد، جلد دوم، ۱۰۲۹ - ۱۰۳۹*.

Archive of SID