

کاهش آلاینده‌های سیانیدی آزاد از پساب صنعتی با روش نور کاتالیزوری در حضور کاتالیزور سنتز شده اکسید تیتانیم - اکسید آلومینیوم

زهرة خردپیشه^۱مجید صالحی نجف آبادی^۲

(دریافت ۹۰/۲/۳۰)

(پذیرش ۹۰/۹/۵)

چکیده

امروزه فرایندهای UV/TiO₂ به علت دارا بودن سرعت و بازده بالا از اهمیت ویژه‌ای در حذف آلاینده‌های آلی و معدنی از پسابهای صنعتی برخوردارند. اما یکی از مشکلات کاربرد کاتالیزورهایی با خواص فیزیکی مشابه با اکسید تیتانیم (آناتاز) در این فرایندها، جداسازی کاتالیزور از پساب است. در این تحقیق به منظور ساخت یک کاتالیزور با خواص فیزیکی مناسب و دارای قابلیت جداسازی آسان از پسابهای صنعتی، اکسید تیتانیم به فرم آناتاز بر روی سطح آلومینا (اندازه ذرات ۱۵۰ تا ۲۰۰ میکرومتر) به روش هیدرولیز مرطوب سنتز شد. به این منظور از ترکیب ایزوپروپیلات تیتانیم استفاده شد و پس از انجام واکنش روی سطح آلومینا به منظور سنتز اکسید تیتانیم به فرم آناتاز فرایند کلسینه شدن در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس انجام شد. میزان تشکیل فرم آناتاز از طریق تکنیک پراش ایکس ری اندازه‌گیری شد. در نهایت عمل حذف سیانیدهای آزاد در حضور کاتالیزور TiO₂ و Al₂O₃/TiO₂ با تغییر پارامترهایی نظیر زمان تابش اشعه UV، مقدار کاتالیست و غلظت اولیه سیانید در شرایط بهینه در یک فتوراکتور با استفاده از یک لامپ جیوه ۲۵۰ وات فشار بالا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که یک لایه از آناتاز TiO₂ بر روی سطح ذرات Al₂O₃ تشکیل می‌شود که مقدار آن بستگی به افزایش دفعات سنتز دارد. مطالعه سینتیکی فرایند حذف سیانید در حضور کاتالیست سنتزی Al₂O₃/TiO₂ نشان داد که نمودار غلظت برحسب زمان در این فرایند لگاریتمی است که دلالت بر سینتیک واکنش درجه اول دارد. همچنین نتایج آزمایش‌ها نشان داد که کاتالیست TiO₂ به دلیل خلوص بالا و اندازه ریز ذرات از فعالیت فتوکاتالیتیکی بالاتری در مقایسه با Al₂O₃/TiO₂ به منظور فرایند حذف برخوردار است، اما خواص فیزیکی کاتالیست Al₂O₃/TiO₂ از جمله قابلیت جداسازی آسان از پساب صنعتی و استفاده مجدد از آن در فرایند حذف، اقتصادی و کاربردی بودن آن را توجیه می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نور کاتالیزور، هیدرولیز مرطوب، اکسید تیتانیم آناتاز، فتوراکتور

Photocatalytic Free Cyanid Elimination Process from the Industrial Wastewater Using a Synthesis Al₂O₃/TiO₂ Catalyst

Zohreh Kheradpisheh¹Majid Salehii Najaf Abadi²

(Received May 20, 2011)

Accepted Nov. 26, 2011)

Abstract

The photocatalytic UV/TiO₂ process has particular importance due to having high rate and efficiency in the removal of organic and inorganic contaminants from industrial wastewater. One of the problem of utilization of a catalyst with physical properties similar to TiO₂ (anatase) is the separation of the catalyst from the wastewater effluent. In this study, synthesis of titanium oxide on the surface of alumina (particle size 150 to 200 μm) with the wet impregnation method was accomplished in order to create a catalyst with suitable physical properties to easy separation capability from industrial effluents. Hence, titanium isopropylate compound was used and after the reaction of alumina on the surface, in order to Synthesis of titanium oxide anatase form, calcinations being done in the temperature of 500 °C in an electric furnace. The amount of anatase phase formation was measured by X-ray diffraction technique. Finally the removal of free cyanide in the presence of TiO₂ and Al₂O₃/TiO₂ was investigated in optimal conditions with the Change of parameters such as irradiation time of UV, the amount of catalyst and initial concentration of cyanide. Experiments were carried out by using a batch photoreactor and a

1. M.Sc. of Environmental Health, Faculty of Public Health, Faculty Member of Persian Gulf Research Center for Health Promotion, Hormozgan University of Medical Sciences (+98 21) 3338583 (Corresponding Author) z.kheradpisheh@yahoo.com

2. M.Sc. of Applied Chemistry, Kavian Petrochemical, Asalouye, Boushehr

۱- کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، عضو هیئت علمی مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی در ارتقای سلامت خلیج فارس، دانشگاه علوم پزشکی هرمزگان (نویسنده مسئول) ۳۳۳۸۵۸۳ (۰۲۱) z.kheradpisheh@yahoo.com
۲- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، پتروشیمی کاویان، عسلویه، بوشهر

high pressure Hg lamp (250 watt). The results indicated that a layer of anatase TiO₂ formed on the surface of Al₂O₃ particles which its value depends on the increasing frequency synthesis. The study of the kinetic of cyanide removal process in the presence of the synthetic catalyst Al₂O₃/TiO₂ showed that the curve of concentration versus time is logarithmic in this process which indicated the reaction is the first order. The results also showed that the catalyst TiO₂ has a greater Photocatalytic activity in removal of cyanid compared to Al₂O₃/TiO₂ due to its higher purity and tiny particle size. However, the physical properties of Al₂O₃/TiO₂ catalyst including easy separation and reuse from industrial effluent in removal process, could justify economical and practical of its application.

Keywords: Photocatalyst, Wet Impregnation, TiO₂ (anatase), Photoreactor.

۱- مقدمه

آلاینده ماده‌ای است که بیشتر در نتیجه فعالیتهای صنعتی به مقادیر بیش از میزان مجاز در محیط پدیدار شده و بر محیط زندگی یا بر هر چیز ارزشمندی در محیط اثر مخرب می‌گذارد. خوشبختانه بشر در چند دهه اخیر تلاشهای فنی و مهندسی خود را در جهت مبارزه جدی با افزایش آلودگی محیط زیست توسعه داده است. از جمله این روشها، می‌توان به دام اندازی آلایندهها، تبدیل و تغییر شیمیایی پسماندها و مواد زائد و فرایندهای تبدیل مواد آلاینده به موادی با آلودگی کمتر اشاره کرد.

سیانیدها از جمله آلایندههایی هستند که بخش بزرگی از پساب خروجی از کارخانجات کک‌سازی، صنایع تولید فلزات قیمتی و کارخانجات آبکاری فلزات را تشکیل می‌دهند. نخستین بار در سال ۱۹۷۷ فرانک^۱ و بارد^۲ واکنش اکسیداسیون فتوکاتالیتیکی ترکیبات سیانید را با استفاده از نیمه‌هادی پودر شده TiO₂ بررسی کرده‌اند [۱]. از سال ۱۹۹۵ با افزایش توجه به مسائل محیط زیستی و سهم بالای پسابهای سیانیدی در آلوده ساختن محیط زیست، تلاش دوباره‌ای برای اکسیداسیون نور کاتالیزوری ترکیبات سیانیدی در شرایط مختلف صورت گرفته است [۲-۵]. با مطالعات تجربی روی اکسیداسیون نور کاتالیزوری سیانیدهای آزاد، این فرضیه وجود دارد که در مرحله آغاز فرایند، جذب پرتوهای نوری توسط فتوکاتالیست، ابتدا باعث ایجاد جفت الکترون و حفره می‌گردد سپس گروه هیدروکسیل توسط حفره‌ها به دام افتاده و منجر به تشکیل هیدروکسیل رادیکال می‌شود که یک عامل اکسید کننده قوی است [۳]. در صورتی که گونه‌های اکسیژن به عنوان به دام انداز الکترون‌های ناپایدار تولید شده عمل کنند، گونه‌های سوپر اکسید فعال را تولید می‌کنند. یون سیانات یا CNO⁻ محصول اولیه اکسایش نور کاتالیزوری سیانید در حضور TiO₂ است. ترتیب این فرایندها در جدول ۱ نشان داده شده است. در سالهای اخیر تخریب فتوشیمیایی ترکیبات آلی و معدنی مضر از پسابهای صنعتی در حضور اکسید تیتانیم نشانده شده بر روی یک بستر مقاوم مانند آلومینا یا سیلیکا، به منظور دستیابی به خواص فیزیکی و

فتوکاتالیتیکی بهتر مورد توجه قرار گرفته است. پالمیزانو و همکاران^۳ برای اولین بار در سال ۱۹۹۹ فرایند حذف ۴- نیترو فنل را در حضور کاتالیزور Al₂O₃/TiO₂ بررسی نموده‌اند. این تحقیق درصد بالایی از حذف ۴- نیترو فنل را در حضور کاتالیزور سنتزی نشان می‌دهد. در این روش بازده حذف بستگی زیادی به میزان رشد کریستال اکسید تیتانیم آناتاز بر روی سطح آلومینا دارد [۶-۸]. همچنین جاویر و همکاران^۴ در سال ۲۰۰۷ سینتیک فرایند اکسیداسیون فتوشیمیایی سیانیدها را بر روی کاتالیزور SiO₂/TiO₂ مطالعه کرده‌اند [۹]. به طور کلی برای ساخت کاتالیزورهای ترکیبی، به منظور دستیابی به خواص فیزیکی بهتر و یا بهبود رفتار نور کاتالیزوری ذرات، از روشهای تلفیق نیمه‌هادی با سطح یک جاذب، مانند هیدرولیز مرطوب، تهیه سل- ژل و یا روشهای پیشرفته دیگری شبیه روش ماکرو و مزو پروس استفاده می‌شود [۶، ۱۰ و ۱۱].

جدول ۱- فرایند فتوکاتالیزوری تخریب یون سیانید در حضور کاتالیزور

TiO₂ [۱۲]

مرحله	واکنش هر مرحله
۱	TiO ₂ +hν → TiO ₂ +e ⁻ +H ⁺
۲	e ⁻ +H ⁺ → heat
۳	e ⁻ +O ₂ → •O ₂ ⁻
۴	•O ₂ ⁻ +H ₂ O → HO ₂ •+HO•
۵	HO ₂ •+e ⁻ → HO ₂ ⁻
۶	≡TiO•+H ⁺ → ≡TiO•
۷	HO•+H ⁺ → HO•
۸	HO•+≡TiO• → HO•+≡TiO•
۹	CN ⁻ +H ⁺ → CN•
۱۰	CN•+≡TiO• → CN•+≡TiO•
۱۱	≡TiO•+e ⁻ → ≡TiO•
۱۲	2 CN• → (CN) ₂
۱۳	2(CN)+2 HO• → CNO ⁻ +CN ⁻ +H ₂ O
۱۴	2 HO• → H ₂ O ₂
۱۵	2 H ₂ O ₂ → 2 H ₂ O+O ₂

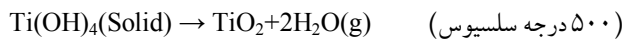
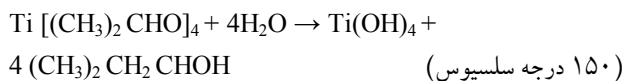
³ Palmisano et al.

⁴ Javier et al.

¹ Frank

² Bard

سلسیوس قرار گرفته است. به مدت ۸ ساعت عبور می‌کند و نهایتاً این مخلوط به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس قرار می‌گیرد [۶].



مراحل هیدرولیز و کلسینه شدن در هفت مرحله مجزا به منظور بررسی میزان پیشرفت لایه TiO_2 بر روی سطح آلومینا با مطالعه طیفهای XRD تکرار شد. شکل ۲ نمودارهای XRD مربوط به مراحل ساخت کاتالیست را نشان می‌دهد. کاتالیزورهای سنتز شده در هر یک از این مراحل به ترتیب Ti/AlI تا $\text{Ti}/\text{Al7}$ نامیده می‌شوند. در ادامه به منظور بررسی بیشتر خواص کاتالیست سنتز شده در چهار واکنش جداگانه توسط کاتالیزورهای Ti/AlI ، $\text{Ti}/\text{Al3}$ ، $\text{Ti}/\text{Al5}$ و $\text{Ti}/\text{Al7}$ با مقدار سیانید اولیه ۱۵ میلی‌گرم در لیتر و مقدار کاتالیست ۳/۵ گرم در لیتر در داخل یک فتوراکتور ناپیوسته، فرایند حذف سیانید مورد بررسی قرار گرفت. شمای فتوراکتور در شکل ۳ نشان داده شده است.

به منظور بررسی میزان کاهش غلظت نمونه‌های سیانیدی در فتوراکتور در شرایط و زمان‌های مختلف از یک دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتویی استفاده شد. نمونه‌های سیانیدی ابتدا در حضور معرف پیریدین-باربیتوریک اسید به یک کمپلکس رنگی تبدیل شده و نهایتاً جذب در طول موج ۵۷۸ نانومتر اندازه‌گیری می‌شود [۱۳].

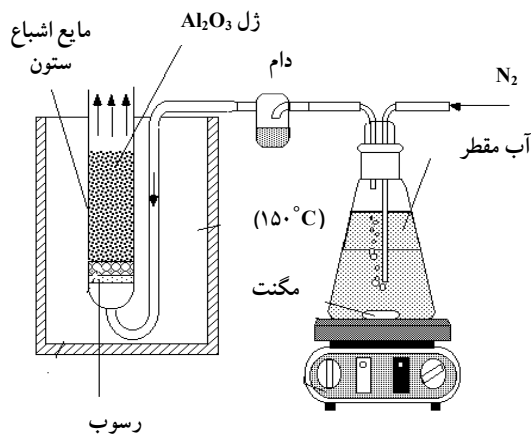
برای تعیین غلظت سیانید در نمونه‌ها از روش منحنی استاندارد استفاده شد. به این منظور ابتدا تغییرات جذب محلولهای استاندارد در دامنه ۰/۰۲ تا ۰/۲ میلی‌گرم در لیتر سیانید توسط روش پیریدین باربیتوریک اسید اندازه‌گیری شد و سپس منحنی کالیبراسیون رسم گردید. به منظور اندازه‌گیری مقدار بهینه کاتالیست ($\text{Ti}/\text{Al7}$) در فرایند حذف، محلولهای با غلظت ۱۵ ppm از سیانید ساخته شد. با توجه به اینکه واکنش‌های اکسیداسیون فتوشیمیایی سیانید در محیط‌های قلیایی صورت می‌گیرد، این محلول توسط سود ۰/۰۴ مولار در pH ناحیه ۱۲ تا ۱۳ تنظیم و با مقادیر ۰/۲، ۰/۵، ۱/۵، ۲/۰، ۲/۵، ۳/۰، ۳/۵، ۴/۰ گرم در لیتر از کاتالیزور در مدت زمان ۳۰، ۹۰، ۱۵۰، ۲۱۰ و ۲۷۰ دقیقه تابش، میزان غلظت سیانید باقیمانده اندازه‌گیری شد. سرعت تغییرات غلظت سیانید یا $-d[\text{CN}^-]/d[t]$ با محاسبه کسر $c-c_0/t-t_0$ و پس از ۳۰ دقیقه از شروع واکنش برابر با $\Delta c/1800$ است که بیانگر سرعت اولیه واکنش است [۱۴ و ۱۵].

در این مطالعه به منظور ساخت یک کاتالیزور با خواص فیزیکی مناسب و دارای قابلیت جداسازی آسان از پسابهای سیانیدی، کاتالیست $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ به روش هیدرولیز مرطوب سنتز شد. همچنین میزان پیشرفت مراحل ساخت از طریق پراش اشعه ایکس^۱ دنبال شد. در مرحله دوم خواص نور کاتالیزوری این کاتالیست در حذف سیانید در یک فتوراکتور ناپیوسته در حضور لامپ UV بررسی شد.

۲- مواد و روشها

دستگاههای استفاده شده در این تحقیق عبارت بودند از: ۱- دستگاه XRD مدل D8-Advance ساخت شرکت بروکر^۲ آلمان ۲- دستگاه هیدرولیز مرطوب (تهیه شده در آزمایشگاه) ۳- کوره الکتریکی، دستگاه اسپکتروفتومتر مدل CARRY 50 ۴- فتوراکتور با لامپ جیوه ۲۵۰ وات فشار بالا.

موادشیمیایی مورد استفاده: تیتانیم ایزوپروپیلات ۹۸ درصد محصول شرکت مرک^۳ آلمان، آلومینیم اکسید ۹۹ درصد محصول شرکت مرک آلمان، سدیم سیانید ۹۸ درصد، نقره نیترات ۹۹ درصد، پیریدین ۹۹ درصد، سولفامیک اسید ۹۹ درصد، باربیتوریک اسید ۹۹ درصد و کلرو آمین-T ۹۸ درصد که همگی محصول شرکت فلوکا^۴ سویس بودند. عملیات ساخت کاتالیزور در دستگاه هیدرولیز مرطوب صورت گرفت (شکل ۱). در طول



شکل ۱- سیستم مورد استفاده به منظور هیدرولیز مرطوب

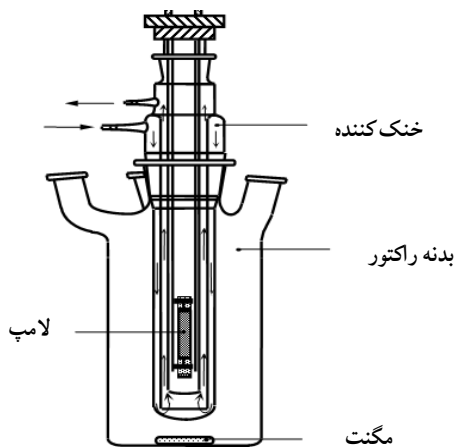
واکنش هیدرولیز مرطوب، بخار آب به همراه گاز نیتروژن از یک بستر مخلوط پودر آلومینیم اکسید (۱۲۰ میکرومتر) با ۲۰ میلی‌لیتر ایزوپروپیلات تیتانیم که در یک حمام روغن در دمای ۱۵۰ درجه

¹ X-ray-Diffraction (XRD)

² Bruker

³ Merck

⁴ Fluka

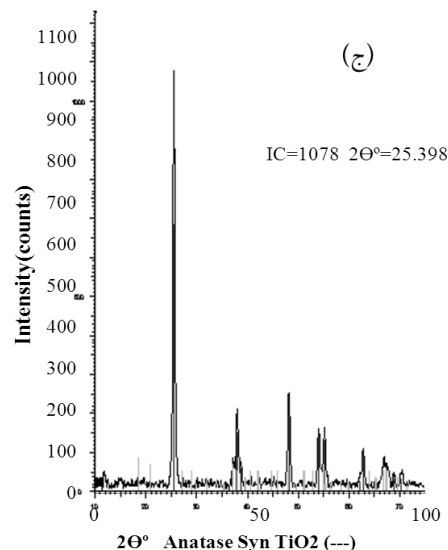
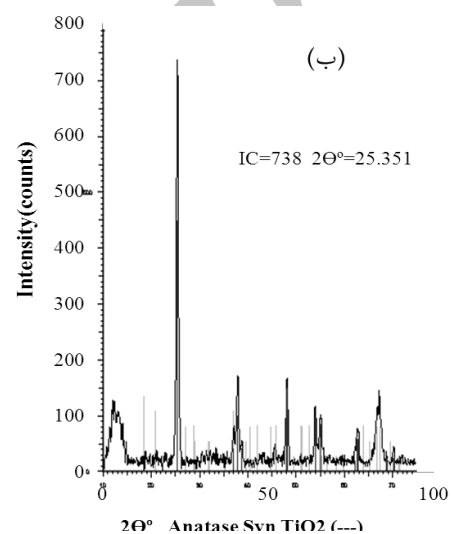
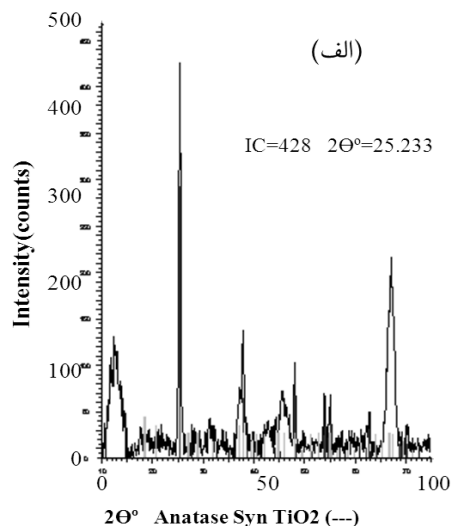


شکل ۳- شمای فتوراکتور

در تمامی آزمایش‌ها، فشار گاز سیلندر اکسیژن تنظیم شد و حدود ۲۰ دقیقه قبل از روشن نمودن لامپ محلول داخل فتوراکتور اکسیژن‌دهی گردید [۴]. روشن بودن همزن مغناطیسی در طول آزمایش ضروری است تا در دمای محیط یک مخلوط کاملاً هموزن تشکیل شده و از ته‌نشین شدن کاتالیزور در داخل فتوراکتور جلوگیری شود. در ادامه به منظور بررسی درجه واکنش با غلظت‌های سیانید اولیه برابر ۵، ۱۵ و ۳۰ میلی‌گرم در لیتر در زمان‌های مختلف تابش دهی، تغییرات غلظت سیانید توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. برای تعیین و بررسی کارایی کاتالیست‌های TiO_2 و Ti/Al_7 در حذف سیانیدها به ترتیب با مقدار کاتالیست ۰/۲ و ۳/۵ گرم در لیتر از TiO_2 و Ti/Al_7 ، در pH برابر ۱۳ با ساخت محلولهای ۱۵ ppm از یون سیانید روند حذف در مدت زمان‌های مختلف تابش دنبال شد [۱۲]. نهایتاً در شرایط بهینه توسط محلولهای ۱۵ ppm از یون سیانید میزان کاهش کارایی کاتالیست‌های باز یافتی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور کاتالیست پس از هر بار استفاده در فتوراکتور از پساب جداسازی و در آن کاملاً خشک شد و برای اندازه‌گیری‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

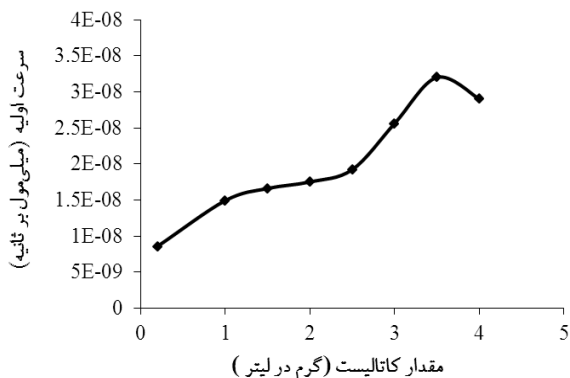
۳- نتایج

۳-۱- بررسی طیفهای XRD در مراحل هفت‌گانه ساخت کاتالیزور دی‌اکسید تیتانیم-اکسید آلومینیوم
شکل ۴ نتایج به دست آمده از شدت پیک‌های XRD مربوط به ساختار TiO_2 (آناتاز) را در زاویه $2\theta^\circ$ نسبت به ساختار روتیل در مراحل مختلف از ساخت کاتالیزور نشان می‌دهد. با توجه به این نتایج با افزایش مراحل هیدرولیز مرطوب، میزان رشد TiO_2 به فرم آناتاز بر روی سطح کاتالیزور افزایش می‌یابد. به طوری که مقادیر شدت پیک ساختار آناتاز در مراحل ۱، ۳، ۴، ۶ و ۷ به ترتیب برابر

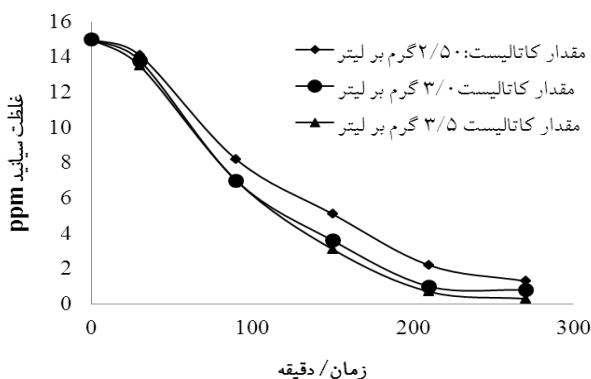


شکل ۲- نمودارهای XRD مربوط به مراحل ساخت کاتالیزور Al_2O_3/TiO_2 ، الف- مرحله اول سنتز، ب- مرحله چهارم سنتز و ج- مرحله هفتم سنتز

با ۰/۲، ۳/۰، ۳/۵ و ۳ گرم در لیتر پس از ۲۷۰ دقیقه تابش به ترتیب ۰/۳، ۰/۸، ۱/۳ و ۰/۳ میلی‌گرم در لیتر است.



شکل ۶- نمودار مربوط به سرعت اولیه بر حسب مقدار کاتالیست (شرایط واکنش: غلظت اولیه سیانید ۱۵ppm، pH برابر ۱۳، قدرت لامپ ۲۵۰ وات و ۲۰ دقیقه اکسیژن‌دهی قبل از شروع واکنش)



شکل ۷- نمودار بررسی میزان کاهش غلظت سیانید با مقادیر مختلف کاتالیست در زمان‌های مختلف (شرایط واکنش: pH برابر ۱۳، قدرت لامپ ۲۵۰ وات و ۲۰ دقیقه اکسیژن‌دهی قبل از شروع واکنش)

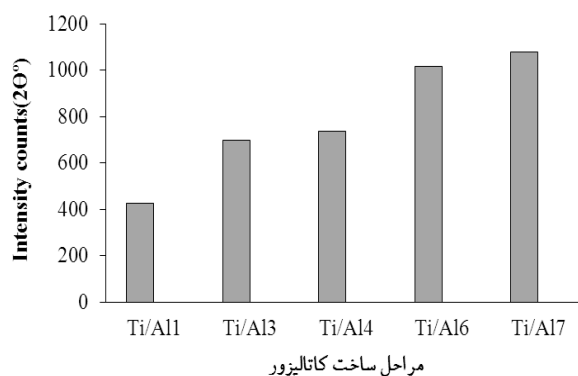
۳-۳- بررسی سینتیک فرایند UV-Al₂O₃/TiO₂ در حذف سیانید (رابطه سرعت)

در شکل ۸ اثر غلظت‌های اولیه سیانید بر روی سرعت حذف با رسم نمودارهای غلظت سیانید باقیمانده بر حسب زمان بررسی شده است. این نمودارها به خوبی نشان می‌دهند که در غلظت‌های بالای سیانید (۳۰ ppm) منحنی تغییرات غلظت با زمان خطی است، ولی در غلظت‌های پایین‌تر رابطه منحنی، لگاریتمی است.

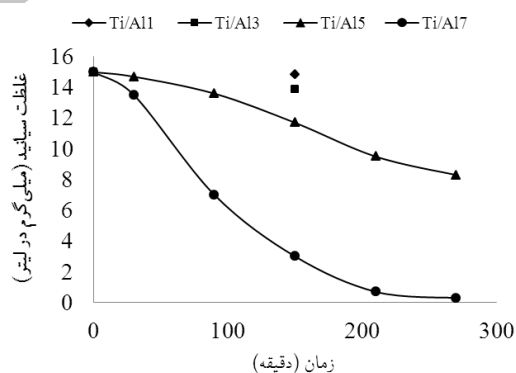
۳-۴- بررسی کارایی کاتالیست‌های TiO₂ و Ti/Al₇ در حذف سیانیدها در شرایط یکسان (مقدار کاتالیست ۰/۲ و ۳/۵ گرم در لیتر)

مقایسه نمودارها در شکل ۹ نشان می‌دهد که با به کار بردن ۰/۲ گرم در لیتر TiO₂ در فتوراکتور پس از ۲۷۰ دقیقه تابش‌دهی مقدار سیانید

با ۰/۲، ۳/۰، ۳/۵، ۷۳۸، ۷۰۰، ۱۰۱۸، ۱۰۷۸ است. با بررسی نمودار میله‌ای نتایج حاصل از شدت پیک‌ها در شکل ۴ مشخص می‌شود که بین مراحل چهارم تا ششم، مقدار شدت از ۷۳۸ به ۱۰۱۸ افزایش یافته ولی بین مراحل ششم و هفتم افزایش چشمگیری در شدت پیک TiO₂ آناز صورت نگرفته است. شکل ۵ نشان می‌دهد که در مراحل ۱ و ۳ سنتز، کاتالیست از کارایی چندانی برخوردار نیست ولی در مدت زمان ۲۷۰ دقیقه تابش‌دهی در حضور کاتالیست Al/Ti₅ و Al/Ti₇ به ترتیب، غلظت سیانید از ۱۵ میلی‌گرم در لیتر به ۰/۳ و ۸/۳ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافته است.



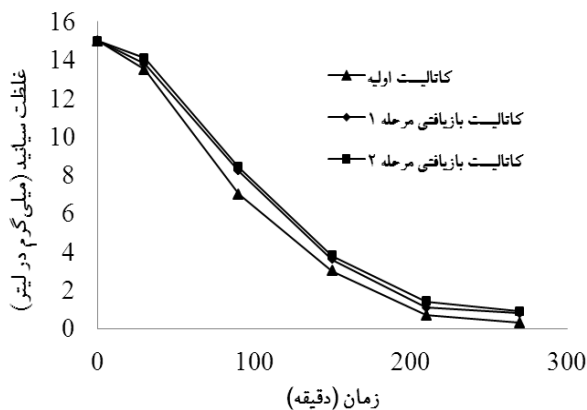
شکل ۴- نمودار میله‌ای افزایش شدت پیک TiO₂ آناز در مراحل مختلف سنتز



شکل ۵- نمودار مربوط به بررسی سرعت حذف با کاتالیست سنتز شده در مراحل ۱، ۳، ۵ و ۷ (شرایط واکنش: pH برابر ۱۳، قدرت لامپ ۲۵۰ وات و ۲۰ دقیقه اکسیژن‌دهی قبل از شروع واکنش)

۳-۲- بررسی مقدار بهینه کاتالیست Al₂O₃/TiO₂ در فرایند اکسیداسیون فتوشیمیایی

شکل ۶ نتایج حاصل از سرعت اولیه حذف سیانید با مقادیر ۰/۲ تا ۴/۰ گرم در لیتر از کاتالیزور را نشان می‌دهد. در این شکل بالاترین سرعت اولیه برابر با ۳/۲ × ۱۰^{-۸} میلی‌مول بر ثانیه، مربوط به شرایطی است که مقدار ۳/۵ گرم در لیتر از کاتالیست استفاده شد. با توجه به شکل ۷ غلظت‌های سیانید باقیمانده با مقدار کاتالیست

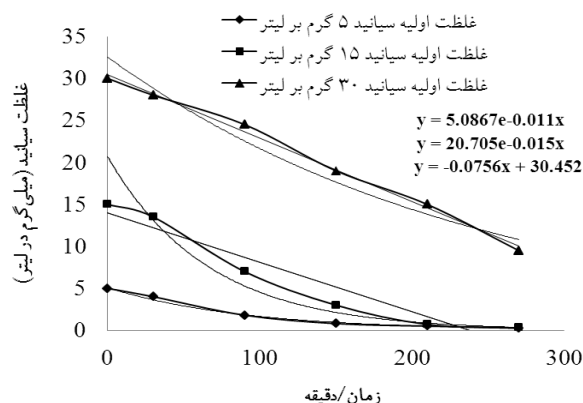


شکل ۱۰- نمودار مربوط به حذف سیانید با کاتالیست بازیافتی (شرایط واکنش: pH برابر ۱۳ مقدار کاتالیست ۳/۵ گرم در لیتر)

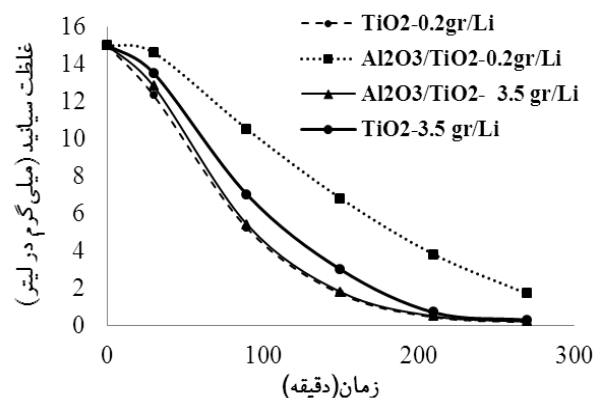
۴- بحث

نتایج حاصل از آزمایش‌ها در مرحله ساخت کاتالیست نشان می‌دهد که با افزایش مراحل ساخت کاتالیزور خلل و فرج موجود در سطح آلومینا با اکسید تیتانیم اشباع می‌شود. لذا بررسی طیفهای XRD بین مرحله ششم و هفتم از سنتز اکسید تیتانیم بر روی سطح آلومینا افزایش چشمگیری در شدت پیک اکسید تیتانیم آناتاز را نشان نمی‌دهد. همچنین افزایش بیشتر مراحل سنتز می‌تواند باعث کاهش مقاومت مکانیکی TiO_2 و ریزش آن از سطح آلومینا گردد. تمامی نتایج حاصل در حذف سیانید بسیار تأثیرپذیر از کیفیت کاتالیست سنتزی است. به طوری که هرچه عملیات سنتز و نشانند TiO_2 با ساختار آناتاز نسبت به ساختار روتیل با درصد بیشتری صورت گیرد، مقدار بهینه کاتالیست و میزان حذف سیانید با راندمان بالاتری خواهد بود. نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد در مقدار بهینه کاتالیست $Ti/Al7$ یعنی ۳/۵ گرم در لیتر و پس از ۲۷۰ دقیقه تابش دهی درون فتوراکتور، میزان سیانید باقیمانده ۰/۲۲ گرم در لیتر است. مقایسه این نتایج با تحقیقات پالمیزانو و همکاران در حذف ۴- نیترو فنل نشان می‌دهد که کاتالیست $Ti/Al7$ ساخته شده، از کیفیت بالا و راندمان مؤثری در حذف سانیدهای آزاد در مقایسه با TiO_2 (آناتاز) برخوردار است [۶]. نتایج به‌خوبی نشان می‌دهد، که سینتیک واکنش و رابطه سرعت حذف سیانید در حضور Al_2O_3/TiO_2 یا به عبارتی نسبت تغییرات غلظت برحسب زمان $-d[C]/d[t]$ در غلظتهای بالا ثابت بوده و رابطه واکنش از درجه صفر است، ولی در غلظتهای پایین‌تر رابطه منحنی، لگاریتمی $\ln[C]/[C]_0 = -kt$ است و رابطه سرعت واکنش از درجه اول است [۱۶]. بنابراین مکانیسم فرایند نور کاتالیزوری کاملاً مشابه با مکانیسم ارائه شده برای فرایند حذف در حضور TiO_2 (آناتاز) در مراجع است [۵ و ۱۲]. با توجه به نتایج با استفاده از TiO_2 خالص، بازده و سرعت حذف حتی از شرایطی که ۳/۵ گرم

باقیمانده ۰/۱۸ ppm است. در حالی که با استفاده از کاتالیست $Ti/Al7$ در بهترین حالت با زمان ۲۷۰ دقیقه تابش دهی، مقدار سیانید باقیمانده ۰/۲۲ ppm است.



شکل ۸- نمودار تغییرات سرعت واکنش با تغییر غلظت سیانید (شرایط واکنش: pH برابر ۱۳، قدرت لامپ ۲۵۰ وات و ۲۰ دقیقه اکسیژن‌دهی قبل از شروع واکنش)



شکل ۹- نمودار بررسی کارایی کاتالیست‌های TiO_2 و $Ti/Al7$ در حذف سیانیدها در شرایط یکسان واکنش: pH برابر ۱۳، قدرت لامپ ۲۵۰ وات و ۲۰ دقیقه اکسیژن‌دهی قبل از شروع واکنش (مقدار کاتالیست ۰/۲ و ۳/۵ گرم در لیتر)

۳-۵- بررسی میزان توانایی کاتالیست‌های بازیافتی در حذف سیانید

باتوجه به شکل ۱۰ با به‌کارگیری شرایط بهینه از جمله ۳/۵ گرم در لیتر $Ti/Al7$ ، مقدار سیانید باقیمانده در مدت زمان ۲۷۰ دقیقه تابش دهی با محلولهای ۱۵ ppm، برای کاتالیست‌های بازیافتی مرحله اول و دوم به ترتیب ۰/۸ و ۰/۹ میلی‌گرم در لیتر سیانید است. نتایج حاصل از این حذف در شکل ۱۰ نشان می‌دهد که سرعت حذف سیانید توسط کاتالیست بازیافتی در مرحله اول و دوم بازیافت بسیار نزدیک است.

۵- نتیجه‌گیری

از مقایسه نتایج حاصل از حذف سیانید به دو روش UV-TiO₂ و UV-Al₂O₃/TiO₂ می‌توان به قابلیت و کارایی این نیمه‌هادی سنتزی در تصفیه پسابهای سیانیدی پی برد. بررسی‌های سینتیکی نشان داد که فرایند UV-Al₂O₃/TiO₂ در غلظتهای پایین از سینتیک درجه اول تبعیت می‌کند. هر چند سرعت تخریب فتوشیمیایی در حضور کاتالیست Al₂O₃/TiO₂ نسبت به سرعت تخریب در حضور نیمه‌هادی TiO₂ کمتر است ولی خواص فوق‌العاده این کاتالیست می‌تواند در صنعت بسیار مفید باشد. از جمله این خواص امکان بازیافت کاتالیست از پسابها و استفاده مجدد از آن است.

در لیترا از کاتالیست Ti/Al₇ استفاده شده، بیشتر است، لذا همان‌طور که انتظار می‌رفت کاتالیزور TiO₂ از قابلیت نور کاتالیزوری بهتری نسبت به Ti/Al₇ برخوردار است. اندازه ریز ذرات اکسید تیتانیم و پایین بودن درصد TiO₂ در کاتالیست سنتزی می‌تواند توجه مناسبی بر این موضوع باشد [۶]. بررسی این موضوع که کاتالیست‌های بازیافتی تا چه اندازه‌ای می‌توانند در حذف سیانیدها مؤثر واقع شوند از لحاظ اقتصادی بسیار حائز اهمیت است. مطالعه میزان حذف سیانید در حضور کاتالیست‌های بازیافتی و خواص فیزیکی کاتالیست Al₂O₃/TiO₂ که به‌راحتی قابل جداسازی از پساب تصفیه شده است، این امکان را فراهم می‌کند که کاتالیست مجدداً مورد استفاده قرار گیرد.

۶- مراجع

- 1- Frank, S.N., and Bard, A.J. (1977). "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at titanium dioxide powder." *J. of Am. Chem. Soc.*, 99, 303-304.
- 2- Duran, A., Monteagudo, J.M., San Martin, I., and Aguirre, M. (2010). "Decontamination of industrial cyanide-containing water in a solar CPC pilot plant." *J. of Solar Energy*, 84, 1193-1200.
- 3- Marugan, J., Van Grieken, R., Cassano, A., and E., and Alfano, O.M. (2008). "Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions." *J. of Applied Catalysis B: Environmental*, 85, 48-60.
- 4- Marugan, J., Grieken, R.V., Cassano, A.E., and Alfano, O.M. (2009). "Scaling-up of slurry reactors for the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions." *J. of Catalysis Today*, 144, 87-93.
- 5- Aguado, J.R., Van Grieken, R.V., Lopez-Munoz, M.J., and Marugan, J. (2002). "Removal of cyanides in wastewater by supported TiO₂-based photocatalysts." *J. of Catalysis Today*, 75, 95-102.
- 6- Loddo, V., Marci, G., Martin, C., Palmisano, L., Rives, V., and Sclafani, A. (1999). "Preparation and characterization of TiO₂ (anatase) supported on TiO₂ (Rutile) catalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium and comparison with TiO₂ (anatase) supported on Al₂O₃." *J. of Applied Catalysis B: Environmental*, 20, 29-45.
- 7- Addamo, M., Augugliaro, V., Di Paola, A., Garcia-Lopez, E., Loddo, V., Marci, G., Molinari, R., and Palmisano, L. (2004). "Preparation, characterization and photoactivity of polycrystalline nanostructured TiO₂ catalysts." *J. of Phys. Chem.*, 108, 3303-3310.
- 8- Bellardita, M., Addamo, M., Di Paola, A., and Palmisano, L. (2007). "Photocatalytic behaviour of metal-loaded TiO₂ aqueous dispersions and films." *J. of Chem. Phys.*, 339, 94-103.
- 9- Javier, M., Rafael, G., Alberto, E., and Orlando, M. (2008). "Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions." *J. of Applied Catalysis B: Environmental*, 85, 48-60.

- 10- DeLos Reyes, J.A., Viveros, T., and Barrera, M.C. (2006). "Cyclohexane dehydrogenation over wet-impregnated Ni on Al₂O₃.TiO₂ SolGel Oxides." *J. of Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(16), 5693-5700.
- 11- Zhiming, Z., Tianying, Z., Zhenmin, C., and Yuan, W. (2011). "Preparation and characterization of titania-alumina mixed oxides with hierarchically macro-/mesoporous structures." *J. of Ind. Eng. Chem. Res.*, 50(2), 883-890.
- 12- Chiang, K., Amal, R., and Tran, T. (2003). "Photocatalytic oxidation of cyanide: Kinetic and mechanistic studies." *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 193, 285-297.
- 13- Andrew, D. (2005). *Standard methods for examination of water and wastewater*, 21th Ed., American Public Health Association, Washington, D.C.
- 14- Ghanbarian, M., Mahvi, A.H., Nabizadeh, R., and Saeedniya, S. (2008). "A pilot study of RO16 discoloration and mineralization in textile effluents using the nanophotocatalytic process." *J. of Water and Wastewater*, 69, 45-51. (In Persian)
- 15- Movahedian Attar, H., and Rezaee, R. (2006). "Investigating the efficiency of advanced photochemical oxidation (APO) technology in degradation of direct azo dye by UV/H₂O₂ process." *J. of Water and Wastewater*, 59, 75-83. (In Persian)
- 16- Movahedian Attar, H., Sid Mohammadi, A.M., and Assadi, A. (2009). "Comparison of different advanced oxidation processes degrading p-chlorophenol in aqueous solution." *Iranian J. of Environ. Health. Sci. Eng.*, 6(3), 153-160.