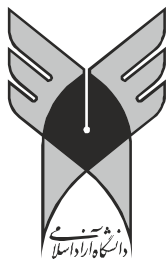


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد (M.Sc)

گرایش: طراحی فرآیند

عنوان:

تصفیه فتوکاتالیستی پساب آمونیاکی با استفاده از Na_2WO_4 تثبیت شده بر روی پایه معدنی (لیکا)

استاد راهنما:

دکتر شهرام شریف نیا

نگارش:

علی اکبر سدنی

پاییز

۱۳۹۳

سپاس‌گزاری

جناب آقای دکتر شریف نیا، استاد راهنما که در طول نگارش این مجموعه بارانمایی‌های عالمانه و بجایشان، سکان‌دار شایسته‌ای در هدایت این پایان‌نامه بوده‌اند.

و با سپاس‌گزاری ویژه از جناب آقای دکتر شیخ عربی و سرکار خانم محمدی که با سعه‌صدر مشاوره این تحقیق را پذیرفتند و در طول نگارش این مجموعه همواره از نظرات کارشناسانه‌شان، بهره‌جستم.

تقدیم به

سپاس از دو وجود مقدس با
... آنان که ناتوان شدند تا ما به توانایی برسیم
... موهایشان سپید شد تا ما روسفید شویم
... و عاشقانه سوختند تا گرمابخش وجود ما و روشنگر راهمان باشند

پدرانمان
مادرانمان



تعهذنامه اصالت رساله کارشناسی ارشد

اینجانب علی اکبر سدنی دانش آموخته مقطع کارشناسی ارشد به شماره دانشجویی ۹۰۰۷۳۵۹۵۹ در رشته مهندسی شیمی- طراحی فرآیند که در تاریخ ... از رساله خود تحت عنوان: " تصفیه فتوکاتالیستی پساب آمونیاکی با استفاده از ذرات Na_2WO_4 تثبیت شده بر روی پایه معدنی (لیکا)" با کسب نمره... و درجه... دفاع نموده ام بدین وسیله متعهد می شوم:

۱- این رساله حاصل تحقیق و پژوهش انجام شده توسط اینجانب بوده و در مواردی که از دستاوردهای علمی و پژوهشی دیگران (اعم از پایان نامه، کتاب، مقاله و...) استفاده نموده ام، مطابق ضوابط و رویه های موجود، نام منبع مورد استفاده و سایر مشخصات آن را در فهرست ذکر و درج کرده ام

۲- این رساله قبلاً برای دریافت هیچ مدرک تحصیلی (هم سطح، پایین تر یا بالاتر) در سایر دانشگاه ها و مؤسسات آموزش عالی ارائه نشده است.

۳- چنانچه بعد از فراغت از تحصیل، قصد استفاده و هرگونه بهره برداری اعم از چاپ کتاب، ثبت اختراع و ... از این رساله داشته باشم، از حوزه معاونت پژوهشی واحد مجوزهای مربوطه را اخذ نمایم.

۴- چنانچه در هر مقطع زمانی خلاف موارد فوق ثابت شود، عواقب ناشی از آن را بپذیرم و واحد دانشگاهی مجاز است با اینجانب مطابق ضوابط و مقررات رفتار نموده و در صورت ابطال مدرک تحصیلی ام هیچگونه ادعایی نخواهم داشت.

نام و نام خانوادگی: علی اکبر سدنی

تاریخ و امضاء:

فهرست مطالب

صفحه		عنوان
۵		چکیده
		پیشگفتار
	فصل اول	فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتو شیمیایی و فتوکاتالیستی
۲	۱-۱-	فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته
۴	۲-۱-	فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی
۵	۱-۲-۱-	نور و مفاهیم اولیه آن
۷	۱-۱-۲-۱-	اشعه ماورابنفش UV
۷	۳-۱-	عملکرد فتوکاتالیستی نور UV
۸	۱-۳-۱-	نیمه هادی ها
۹	۲-۳-۱-	چاهکهای الکترون
۱۱	۳-۳-۱-	فرآیند UV همراه با فتوکاتالیست
۱۱	۴-۳-۱-	مکانیسم واکنش های فتوکاتالیستی
۱۳	۵-۳-۱-	کاربرد های واکنشهای فتوکاتالیستی
۱۴	۶-۳-۱-	مزایای فرآیندهای فتوکاتالیستی
۱۴	۷-۳-۱-	خواص یک فتوکاتالیست مناسب
۱۵	۸-۳-۱-	فتوکاتالیست های بررسی شده
۱۶	۹-۳-۱-	سدیم تنگستات Na_2WO_4
۱۸	۱۰-۳-۱-	فتوکاتالیست های معلق و تثبیت شده
۱۹	۱۱-۳-۱-	ذرات بهینه کاتالیست
۲۰	۱۲-۳-۱-	اثر اکسیژن محلول
۲۱	۱۳-۳-۱-	اثر pH
۲۱	۱۴-۳-۱-	سینتتیک واکنش های فتوکاتالیستی

۲۲	تخریب و حذف فتوکاتالیستی آمونیاک	۱-۳-۱۵-
۲۴	فصل دوم: مروری بر مقالات گذشته	
	مقدمه	
	فصل سوم: مواد و روش های آزمایش	
۴۸	فتوکاتالیست، پایه و روش تثبیت	۱-۳-
۴۸	فتوکاتالیست	۱-۱-۳-
۴۸	پایه (نگهدارنده) فتوکاتالیست	۲-۱-۳-
۵۰	روش تثبیت فتوکاتالیست بر روی پایه	۳-۱-۳-
۵۱	فتوراکتور، ملحقات و آزمایش های تصفیه فتوکاتالیستی	۲-۳-
۵۱	فتوراکتور	۱-۲-۳-
۵۳	ملحقات فتوراکتور و آزمایش های تصفیه فتوکاتالیستی	۲-۲-۳-
۵۳	روش های آنالیز و اندازه گیری ها	۳-۳-
۵۳	آنالیز های تعیین مشخصات فتوکاتالیست تثبیت شده	۱-۳-۳-
۵۴	آنالیز XRD.	۱-۱-۳-۳-
۵۵	آنالیز SEM.	۲-۱-۳-۳-
۵۶	اندازه گیری های شاخص های پساب در فرآیند های تصفیه فتوکاتالیستی	۲-۳-۳-
۵۶	اندازه گیری غلظت آمونیاک	۱-۲-۳-۳-
۵۶	اندازه گیری غلظت آمونیاک به روش اسپکتروفتومتری	۲-۲-۳-۳-
۵۹	اندازه گیری غلظت آمونیاک به روش تیتراسیون	۳-۲-۳-۳-
	فصل نتایج و بحث	
	چهارم:	
۶۱	نتایج آنالیز های مشخصات فتوکاتالیست تثبیت شده	۱-۴-
۶۱	نتایج آنالیز FT-IR	۱-۱-۴-
۶۲	نتایج آنالیز XRD	۱-۱-۴-
۶۳	نتایج آنالیز SEM	۳-۱-۴-
۶۵	نتایج آزمایش های بررسی اثر غلظت اولیه آمونیاک در پساب	۲-۴-
۶۶	بررسی کاهش غلظت آمونیاک نسبت به زمان در شرایط عملیاتی مختلف	۳-۴-

۶۶	تأثیر دانه های لیکا به تنهای در حذف آمونیاک و در شرایط تاریکی	۱-۳-۴
۶۷	تأثیر هوادهی در حذف آمونیاک در شرایط تاریکی	۲-۳-۴
۶۸	اندازه گیری میزان جذب با استفاده از کاتالیست	۳-۳-۴
۶۹	تأثیر عملکرد کاتالیست ($\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{leca}$) تحت تابش نور UV در حذف آمونیاک	۴-۳-۴
۷۰	بررسی تأثیر مقدار جذب با تغییر pH	۴-۴
۷۰	بررسی اثر pH اولیه	۵-۴
۷۲	بررسی اثر شدت تابش UV بر تجزیه فتوکاتالیستی آمونیاک	۶-۴
	فصل پنجم:	
۷۴	نتیجه گیری و پیشنهادات	
۷۸	منابع	

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۴	جدول (۱-۱): پتانسیل اکسیداسیون اکسید کننده ها به همراه قدرت اکسیداسیون نسبی آنها
۱۵	جدول (۲-۱): انرژی فاصله ترازهای برخی نیمه هادی های استفاده شده به عنوان فتوکاتالیست
۴۹	جدول (۱-۳): آنالیز شیمیایی دانه های لیکا (Leca)

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۶	شکل (۱-۱): گستره طیف های الکترومغناطیسی
۶	شکل (۲-۱): نمودار الگوی رفتاری تشعشع الکترومغناطیسی (EMR) بر اساس مدل موجی نور
۹	شکل (۳-۱): نمودار تشکیل زوج الکترون و حفره در تراز های الکترونی یک نیمه هادی در اثر برخورد فوتون نوری با انرژی مناسب.
۱۱	شکل (۴-۱): چاهک های الکترونی در سطح و توده فتوکاتالیست
۱۲	شکل (۵-۱): شمای کلی از مکانیسم واکنش های فتوکاتالیستی
۱۷	شکل (۶-۱): تصاویر SEM از پودر اکسید روی ساخته شده به روش های مختلف
۱۸	شکل (۷-۱): شبکه واحد اکسید روی الف) ساختار شش وجهی روی سولفید ب) ساختار چهار وجهی
۲۶	شکل (۱-۲): ساختار مولکولی داروی سپیروفلوکسازین
۲۷	شکل (۲-۲): طیف جذب نور UV-VIS از نانو ذرات سنتز شده در محلول آبی با pH=7
۲۷	شکل (۳-۲): شمای از مکانیسم حذف فتوکاتالیستی داروی Cf با استفاده از نانو ذرات اکسید روی
۳۰	شکل (۴-۲): طیف جذب نور UV توسط فتوکاتالیست های ZnO و P25-TiO ₂
۳۲	شکل (۵-۲): سطوح انرژی نقایص ذاتی غالب در ZnO و اثرات پتانسیلی روی فرایند های فتوکاتالیستی
۳۴	شکل ۲-): مکانیزم تجزیه شیمیایی آمونیاک محلول در آب بوسیله کاتالیست TiO ₂ -Pt
۴۵	شکل (۷-۲): نمودار تجزیه آمونیاک بوسیله فتوکاتالیست (در اکسیژن اتمسفر)
۴۵	شکل (۸-۲): مکانیسم مراحل تجزیه آمونیاک گازی با اکسید نیتروژن بوسیله فتوکاتالیست
۴۹	شکل (۱-۳): شکل ظاهری دانه های لیکا
۵۲	شکل (۲-۳): شمایی از فتوراکتور طراحی شده
۵۲	شکل (۳-۳): طیف لامپ بخار جیوه استفاده شده در این پژوهش
۵۷	شکل (۴-۳): نمودار طیف جذب آمونیاک 1mM (1.7 ppm) توسط دستگاه اسپکتروفتومتر
۵۸	شکل (۵-۳): منحنی کالیبراسیون اندازه گیری غلظت آمونیاک
۶۱	شکل (۱-۴): نمودار های حاصل از FT-IR برای سه نمونه پودر Na ₂ WO ₄ و LECA و Na ₂ WO ₄ -LECA
۶۳	شکل (۲-۴): نمودار های حاصل از آنالیز XRD برای دو نمونه پودر Na ₂ WO ₄
۶۴	شکل ۴-): تصویر میکروسکوپی الکترونی پایه معدنی (لیکا) با بزرگنمایی های مختلف
۶۵	شکل ۴-): تصویر میکروسکوپی الکترونی کاتالیست تثبیت شده بر روی پایه معدنی (لیکا) با بزرگنمایی های مختلف
۶۶	شکل ۴-): روند کاهش غلظت آمونیاک در محلول پساب در طول فرآیند تصفیه فتوکاتالیستی
۶۷	شکل (۶-۴): تاثیر دانه های لیکا در تغییرات غلظت آمونیاک در پساب نسبت به زمان در

- تاریکی
- شکل (۷-۴) تغییرات غلظت آمونیاک در پساب نسبت به زمان در تاریکی با $\text{pH}=10.5$ ۶۸
- شکل (۸-۴) محاسبه میزان مقدار جذب با استفاده از کاتالیست ۶۹
- شکل (۹-۴) محاسبه میزان حذف آمونیاک تحت تاثیر عملکرد کاتالیست ($\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Ieca}$) ۶۹
- تحت تابش نور UV
- شکل (۴-) بررسی تاثیر مقدار جذب با تغییر pH ۷۰
- (۱۰):
- شکل (۴-) وابستگی حذف فتوکاتالیستی آمونیاک در پساب به مقادیر مختلف pH ۷۱
- (۱۱)
- شکل (۴-) مقایسه نتایج اثر شدت تابش UV بر حذف فتوکاتالیستی آمونیاک ۷۲
- (۱۲):

چکیده

در این تحقیق کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی در حذف آمونیاک از یک پساب ساختگی، با استفاده از فتوکاتالیست شناخته شده ذرات Na_2WO_4 به صورت تثبیت شده بر روی یک پایه مناسب (لیکا) در یک فتوراکتور جدید با کارایی بالا مورد بررسی قرار گرفته است. از این رو تلاش شده است با بکارگیری روش تثبیت و فتوراکتور مناسب جهت استفاده ذرات Na_2WO_4 به عنوان فتوکاتالیست؛ مشخصات کاتالیست ساخته شده و میزان کارایی و فعالیت فتوکاتالیستی آن در حذف آمونیاک مورد بررسی و ارزیابی قرار گیرد. معرفی نوع جدیدی از پایه تحت عنوان لیکا که با توجه به خصوصیات منحصر به فرد آن نظیر شناور بودن و پایداری نسبتاً مناسب در شرایط عملیاتی به عنوان یک انتخاب مناسب از پایه در این نوع کاتالیست، موضوع اصلی این پایان نامه است. ارزیابی کارایی فتوراکتور طراحی شده و فتوکاتالیست آماده شده از طریق انجام آزمایش های تصفیه فتوکاتالیستی پساب سنتزی تعدادی از شرایط اولیه و عملیاتی (غلظت اولیه ماده آمونیاک، میزان بهینه کاتالیست، اثر شدت تابش UV و pH اولیه) بر روی سرعت واکنش تخریب فتوکاتالیستی ماده آلاینده اولیه و روند کاهش بار آلاینده کلی محلول، با انجام آزمایش های مختلف برای حصول اطمینان از اثر فتوکاتالیستی، انجام شده است. آنالیزهای تعیین مشخصات فتو کاتالیست تثبیت شده، شامل آنالیز XRD؛ جهت مشخص کردن خصوصیات کریستالوگرافی و فازی کاتالیست، آنالیز SEM؛ جهت مشخص کردن خصوصیات مورفولوژی و سطحی کاتالیست، انجام گرفته است.

کلمات کلیدی: فتوکاتالیست، لیکا، پساب آمونیاکی، Na_2WO_4

پیشگفتار

امروزه پیشرفت های حاصله در علوم و فناوری های مختلف و استفاده از آنها در صنعت موجب پیدایش و افزایش مواد و مولکول های آلاینده و خطرناک جدیدی شده که می توانند در برابر تجزیه زیستی مقاومت نمایند. در این میان، ترکیبات آلی و نیتروژن دار، از جمله مواد مضر و خطرناک برای محیط زیست و موجودات زنده محسوب می شوند که عمدتاً از واحدهای صنایع غذایی، صنایع نساجی، صنایع کاغذ سازی، صنایع داروسازی، صنایع تولید روغن و کک سازی، پالایشگاه های نفت، مجتمع های پتروشیمی، و بسیاری از واحد های شیمیایی و صنعتی دیگر خارج شده و رها شدن آنها در محیط، بدون انجام عملیات تصفیه مناسب، از خطرات مهم زیست محیطی محسوب می شود. از طرف دیگر، با توجه به افزایش محدودیت های ناشی از قوانین جدید وسخت گیرانه زیست محیطی به منظور حفظ تعادل اکوسیستم طبیعی، نیاز به روش های تصفیه ای جدیدی می باشد که بتوانند این مواد را حذف و یا حداقل به موادی با مولکول های کوچک تر و قابل تصفیه تر تبدیل نمایند. روش های متعارف و متداول تصفیه مانند روش های زیستی، برای تصفیه پساب های حاوی چنین موادی پاسخگو نبوده و روشهای فیزیکی (مانند جذب سطحی بر روی جاذب) نیز تنها این مواد را از یک محیط (با غلظت کمتر و حجم بیشتر) به محیط دیگر (با غلظت بیشتر و حجم کمتر) و یا از یک شکل (پر خطر) به شکل دیگر (کم خطر) تبدیل می کند [۱].

البته از سالیان دور سوزاندن فاضلاب های حاوی مواد خطرناک مرسوم بوده است در حالی که این روش تنها برای فاضلاب هایی با غلظت بالا (بدون در نظر گرفتن آلودگی اتمسفریک هوا) قابل توجیه است.

استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی، فتوشیمیایی الکتروشیمیایی و فتوکاتالیستی جهت تصفیه فاضلاب های حاوی آلاینده های خطرناک، از جمله جدیدترین و آخرین راه حل ها برای حذف کامل این آلاینده ها مطرح می باشند. با این وجود، این روش ها نیز فعلاً از نظر اقتصادی (چه از نظر هزینه ثابت و چه از نظر هزینه عملیاتی) قابل رقابت با فرآیندهای تصفیه زیستی رایج نیستند. چرا که در تصفیه زیستی، میکرواورگانیزم ها بدون افزایش مقدار قابل ملاحظه ای ماده شیمیایی و فقط با کمک اکسیژن (تا هنگامی که سوبسترات آلی وجود دارد) واکنش اکسیداسیون را ادامه می دهند، در حالی که انجام این عمل توسط واکنش های اکسیداسیون شیمیایی، فتوشیمیایی، الکتروشیمیایی و فتوکاتالیستی مستلزم صرف هزینه فراوان، جهت تجزیه کامل آلاینده ها می باشد.

استفاده از روشهای فتوشیمیایی و فتوکاتالیستی با نگاه به الگوی طبیعت به عنوان یک راکتور فتوشیمیایی (فتوراکتور) عظیم بوده که در مجموعه آن خورشید به عنوان منبع انرژی و تشعشع الکترومغناطیسی نور، هوا به عنوان ترکیب گازی و آب به عنوان محیط مایع، شرایط واکنش های فتوشیمیایی در آب و هوا را امکان پذیر ساخته است و این مساله سبب توجه دانشمندان به بررسی بیشتر فرایند القاء نور و همچنین واکنش ها که با نور شروع می شوند شده است. امروزه حجم عظیم مقالات منتشر شده در زمینه توسعه تکنولوژی های فتوشیمیایی (در فرآیند ها زیست محیطی و بویژه در مورد تصفیه آب و هوا) و گسترش آن در مقیاس صنعتی مؤید این واقعیت است [۲].

در این بین، فرآیند های اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی به دلیل مزیت های نسبی (از جمله سهولت و هزینه عملیاتی کمتر)، در تحقیقات مرتبط با فرآیندهای پالایش و تصفیه آب و پساب های آلوده به مواد آلاینده خطرناک (که روش های کلاسیک و متداول تصفیه قادر به حذف و یا کاهش غلظت آنها نمی باشند) بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند. در بین فتوکاتالیست های مطرح نیز، دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) و اکسید روی (ZnO) به دلیل فعالیت فتوکاتالیستی زیاد، توجه بیشتری را به خود جذب کرده است.

با توجه به مطالب فوق، هدف از این تحقیق بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی در تجزیه و حذف آمونیاک از یک پساب ساختگی، با استفاده از فتوکاتالیست جدید (Na_2WO_4) به صورت تثبیت شده بر روی یک پایه مناسب و در یک فتوراکتور جدید با کارایی بالا می باشد. آنالیزهای تعیین مشخصات فتوکاتالیست تثبیت شده، شامل آنالیز XRD؛ جهت مشخص کردن خصوصیات کریستالوگرافی و فازی کاتالیست، آنالیز SEM؛ جهت مشخص کردن خصوصیات مورفولوژی و سطحی کاتالیست، انجام گرفته و کارایی فتوراکتور طراحی شده به وسیله انجام آزمایش های تصفیه، مورد بررسی و ارزیابی قرار می گیرد. همچنین تاثیر برخی از شرایط عملیاتی بر روی واکنش تجزیه فتوکاتالیستی آمونیاک بررسی می گردد.

فصل اول

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی و فتوکاتالیستی

رعایت دقیق استاندارد های زیست محیطی منوط به کنترل آلاینده های است که از طریق فرآیند های تصفیه بیولوژیکی حذف نمی شوند و فرآیندهای دیگری به منظور حذف اینگونه مواد سمی مورد توجه قرار گرفته است. در این میان تکنولوژی جدیدی به عنوان فتوکاتالیست مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. واکنش های فتوکاتالیستی و کاربرد آن ها در مورد تصفیه آب و فاضلاب، هوا، رنگ ها، سطوح خود تمیز کن^۱ و ...، جای پای خود را باز کرده است [3].

استفاده از روش های فتوشیمیایی برای از بین بردن آلاینده های آلی توسط اکسیداسیون و تبدیل آنها به مواد مفید توسط احیا بهترین راه برای مقابله با مشکل آلودگی محیط زیست است. فتوکاتالیست های مختلفی از جمله CdS , Fe_3O_4 , ZnS , WO_3 , SnO_2 , ZnO , TiO_2 به روش های مناسب (به صورت مجزا، ترکیب شده و داپ شده با فلز) برای این منظور مورد استفاده قرار گرفته اند. از جمله مهمترین کاربردهای واکنش های فتوکاتالیستی استفاده از سطوح TiO_2 در مسائل مربوط به محیط زیست است [4].

۱-۱- فرآیند های اکسیداسیون پیشرفته

فرآیند های اکسیداسیون پیشرفته (Aops)^۲ به فرآیند های اطلاق می شود که همراه با تولید رادیکال های آزاد هیدروکسیل (OH^\bullet) باشند که بیشترین کارایی را در اکسیداسیون ترکیبات آلی دارند و دلیل این کارایی، پتانسیل بالای اکسیداسیون رادیکال های هیدروکسیل (معادل ۲/۸ ولت) می باشد. پتانسیل اکسیداسیون برخی اکسید کننده های متداول در جدول (۱-۱) ارائه شده است. با توجه به این جدول مشاهده می شود که بعد از فلوئور، قوی ترین اکسید کننده، رادیکال هیدروکسیل می باشد. طول عمر رادیکال هیدروکسیل خیلی کوتاه است. اما از نظر پتانسیل اکسید کنندگی به قدری قوی است که می تواند به راحتی با جذب هیدروژن سبب اکسیداسیون یک ترکیب آلی گردد. مکانیسم واکنش رادیکال هیدروکسیل با ترکیبات آلی بسیار پیچیده است ولی با این حال مکانیسم انجام این واکنش و به طور کلی واکنش های رادیکالی را می توان به اختصار در سه مرحله بیان نمود:

1-Self-cleaning

2-Advanced Oxidation Processes

۱- واکنش های اولیه یا آغازین^۲ که در این مرحله رادیکال های آزاد تولید می گردند.

۲- واکنش های انتشاری^۳ که در این مرحله رادیکال های تولید شده از مرحله قبل به رادیکال های آزاد دیگر تبدیل می گردند.

۳- واکنش های پایانی^۴ که در این مرحله رادیکال های آزاد مرحله قبل به یک ترکیب پایدار تبدیل می گردند [۵و۴].

از نقطه نظر سنتی، واکنش های مرتبط به رادیکال های (OH^*)، بسیار سریعتر از سایر اکسید کننده ها می باشند. با این وجود، در اثر واکنش رادیکال هیدروکسیل با ترکیبات آروماتیک، تعداد بسیار زیادی ترکیبات واسطه تولید می شوند که این ترکیبات واسطه تولیدی، خود به عنوان رقیب ترکیبات اولیه، با رادیکال (OH^*) عمل می کنند. بنابر این تخریب کامل (معدنی شدن) یک ترکیب آلی در شرایط خاصی که غلظت رادیکال (OH^*) بسیار زیاد بوده و زمان واکنش به حد کافی بالا باشد، حاصل خواهد گردید. به همین دلیل وقتی از یک فرآیند اکسیداسیون پیشرفته به عنوان فرآیند تصفیه استفاده می گردد، انجام آزمایش ها در مقیاس آزمایشگاهی یا پیلوت بر روی ترکیبات آلی مورد نظر ضروری می باشد [۵]. در ارزیابی فرآیند های AOP، توجه به نکاتی نظیر واکنش پذیری نسبی آلاینده مورد نظر با رادیکال (OH^*)، میزان ماده اکسید کننده مورد نیاز برای دستیابی به کارایی حذف مورد نظر، اثرات عوامل نابود کننده رادیکال، درجه حرارت، pH و نسبت غلظت ماده اکسید کننده به آلاینده ها ضروری می باشد. با توجه به این که عمر رادیکال های هیدروکسیل کم می باشد، لذا باید در محل مصرف، تولید گردند. تهیه این رادیکال ها در غلظت های بالا، قبل از آغاز عملیات اجرایی تصفیه، توصیه نمی شود. در فرآیند های اکسیداسیون پیشرفته تصفیه پساب، این رادیکال ها معمولا با کاربرد یکی از روش های اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی و یا اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی تولید می گردند.

جدول (۱-۱) پتانسیل اکسیداسیون اکسید کننده ها به همراه قدرت اکسیداسیون نسبی آنها

قدرت اکسیداسیون	ماده اکسید کننده	پتانسیل اکسیداسیون
-----------------	------------------	--------------------

- 1-initiation Reaction
- 2-Propagation Reaction
- 3-Termination

۲/۲۳	رادیکال هیدروکسیل	۳/۰۳
۲/۰۶	اکسیژن اتمی	۲/۸۰
۱/۷۸	ازون	۲/۴۲
۱/۵۲	هیدروژن پراکساید	۲/۰۷
۱/۳۱	رادیکال پر هیدروکسیل	۱/۷۸
۱/۲۵	پرمنگنات	۱/۷۰
۱/۲۴	اسید هیپو برمو	۱/۶۸
۱/۱۷	کلرین دی اکساید	۱/۵۹
۱/۱۵	اسید هیپوکلرو	۱/۵۷
۱/۱۰	کلر	۱/۴۹
۱/۰۷	برم	۱/۴۵
۱/۰۰	ید	۱/۳۶

۱-۲- فرآیند های اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی

در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی، ترکیبی از اشعه ماوراء بنفش (UV) و یک اکسید کننده (مانند H_2O_2 , O_2 و ...) در اغلب موارد، سبب تولید رادیکال های هیدروکسیل و ادامه واکنش ها (اکسیداسیون و تخریب آلاینده ها در فرآیند های تصفیه پساب) با این رادیکال خواهد شد. بنابراین شناخت واکنش های فتوشیمیایی (و همین طور فتوکاتالیستی) مستلزم شناخت اولیه از طبیعت نور و مفاهیم اولیه آن و آشنایی با اشعه ماوراء بنفش می باشد. لذا در این بخش، ابتدا با نور و اشعه ماوراء بنفش آشنا شده و سپس به بررسی فرآیند های فتوکاتالیستی متداول در فرآیند های تصفیه آب و فاضلاب خواهیم پرداخت.

۱-۲-۱- نور و مفاهیم اولیه آن

انتقال انرژی از نظر کلاسیک به سه صورت هدایت^۶، جابجایی^۸ و تشعشع^۹ انجام می شود. تشعشع بر خلاف دو روش دیگر نیاز به محیط مادی جهت انتقال ندارد که نمونه مشخص آن، انتقال نور خورشید به زمین می باشد.

انرژی الکترو مغناطیس با استفاده از ذرات بنیادی به نام فوتون انتقال می یابد. واحد انتقال انرژی تحت عنوان کوانتا^{۱۰} بوده و بر اساس رابطه زیر تعریف می شود [۵].

$$(۱-۱)$$

$$Q = hU$$

در رابطه (۱-۱) انرژی انتقال یافته بر اساس واحدهای انتقال انرژی (کوانتا) و بر حسب ژول است.

همچنین h به ثابت پلانک معروف بوده و برابر 6.62×10^{-34} j.s می باشد. ارتباط بین دو مدل ذره ای و موجی تشعشع الکترو مغناطیس با استفاده از رابطه زیر برقرار است.

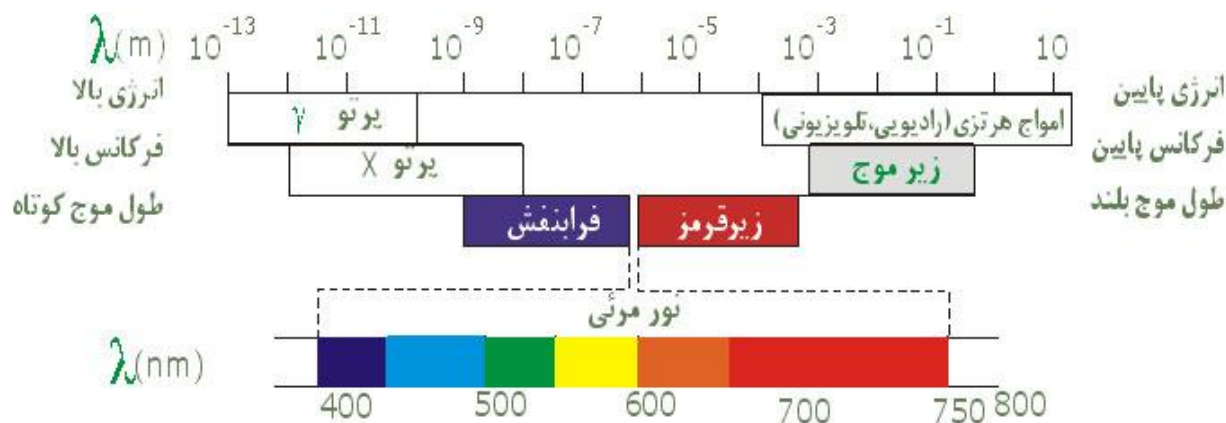
$$(۲-۱)$$

$$Q = \frac{hc}{\lambda}$$

همانطور که از رابطه (۲-۱) مشخص است، تشعشعات با طول موج کوتاهتر دارای انرژی بیشتری بوده و در مقابل امواج با طول موج بلندتر دارای انرژی کمتری می باشند. طول موج امواج الکترومغناطیس بطور پیوسته از طول موج های کوتاه

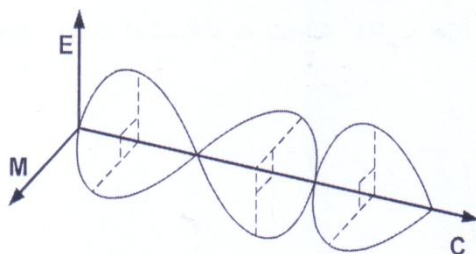
(اشعه گاما) تا طول موج های بسیار بلند (امواج تلویزیونی و رادیویی) گسترده شده است. شکل (2-1) گستره طیف های مختلفی از امواج الکترومغناطیس را نشان می دهد [۵].

۱-Conduction
۲-Convection
۳-Radiation
۴-Quanta



شکل (۱-۱): گستره ی طیف های الکترو مغناطیس [۵]

همانطور که در شکل (۱-۱) مشخص است طول موج نور مرئی در محدوده 400 nm تا 700 nm می باشد و تنها در این گستره چشم انسان قادر به دیدن نور می باشد. محدوده طول موج های 300 nm تا 400 nm به طول موج فرابنفش معروف می باشد و بین طول موج های مرئی و X-ray قرار می گیرد. در طی سال های اخیر اشعه فرابنفش به علت اثرات آن در یونیزه کردن ذرات و همچنین تاثیرات فتوکاتالیستی بر روی نیمه هادی ها^{۱۱} مورد توجه بیشتری قرار گرفته است و حتی روش های کاربردی آن در عرصه صنعتی و حتی زندگی روزمره بشری مثمر ثمر واقع شده است.



شکل (۲-۱) نمودار الگوی رفتاری تشعشع الکترو مغناطیسی (EMR) بر اساس مدل موجی نور

۱-۱-۲-۱- اشعه ماورا بنفش UV