

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و
نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه رازی است



دانشگاه رازی

دانشکده شیمی

گروه شیمی کاربردی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته ی شیمی کاربردی

عنوان پایان نامه:

تصفیه فتوکاتالیستی پساب آمونیاکی با استفاده از ذرات اکسید روی تثبیت شده

برروی پایه معدنی (لیکا)

استاد راهنما:

دکتر شهرام شریف نیا

نگارش:

امین بخشی زاده

اسفند ۱۳۹۱

سپاس گذاری:

به مصداق "من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق" بسی شایسته است از اساتید فرهیخته و فرزانه جناب آقای دکتر شهرام شریف نیا که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی های کارساز و سازنده بارور ساختند تقدیر و تشکر نمایم.

از خانواده عزیزم که همانند گذشته این بار نیز با حمایت های بی دریغ خود مرا یاری رساندند از صمیم قلب تشکر می نمایم و برایشان آرزوی سلامت و سعادت دارم

چکیده

در این تحقیق کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی در حذف آمونیاک از یک پساب ساختگی، با استفاده از فتوکاتالیست شناخته شده ذرات اکسید روی (ZnO) 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 به کارگیری روش تثبیت و فتوراکتور مناسب جهت استفاده ذرات اکسید روی (ZnO) 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 بعنوان 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 ۱۸ آزمایش جداگانه بررسی و ارزیابی شد. همچنین ۶ آزمایش شاهد برای حصول اطمینان از اثر فتوکاتالیستی، انجام شده است. 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 است.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
ح.....	پیشگفتار.....
	فصل اول: فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی و فتوکاتالیستی

۲.....	۱-۱- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته.....
۴.....	۲-۱- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی.....
۴.....	۱-۲-۱- نور و مفاهیم اولیه آن.....
۶.....	۱-۲-۱-۱- اشعه ماوراء بنفش UV.....
۷.....	۳-۱- عملکرد فتوکاتالیستی نور UV.....
۷.....	۱-۳-۱- نیمه هادی ها.....
۸.....	۱-۳-۲- چاهکهای الکترون.....
۱۰.....	۱-۳-۳- فرایند UV همراه با فتوکاتالیست.....
۱۲.....	۱-۳-۴- مکانیسم واکنش های فتوکاتالیستی.....
۱۲.....	۱-۳-۵- کاربرد های واکنشهای فتوکاتالیستی.....
۱۳.....	۱-۳-۶- مزایای فرایندهای فتوکاتالیستی.....
۱۳.....	۱-۳-۷- خواص یک فتوکاتالیست مناسب.....
۱۳.....	۱-۳-۸- فتوکاتالیستهای بررسی شده.....
۱۴.....	۱-۳-۹- اکسید روی ZnO.....
۱۷.....	۱-۳-۱۰- فتوکاتالیستهای معلق و تثبیت شده.....
۱۷.....	۱-۳-۱۱- دز بهینه کاتالیست.....
۱۸.....	۱-۳-۱۲- اثر اکسیژن محلول.....
۱۸.....	۱-۳-۱۳- اثر Ph.....
۱۸.....	۱-۳-۱۴- سینتیک واکنش های فتوکاتالیستی.....
۱۹.....	۱-۳-۱۵- تخریب و حذف فتوکاتالیستی آمونیاک.....

فصل دوم: مروری بر مقالات گذشته

فصل سوم: مواد و روشهای آزمایش

۴۳.....	۱-۳-۱- فتوکاتالیست، پایه و روش تثبیت.....
۴۳.....	۱-۳-۱-۱- فتوکاتالیست.....
۴۳.....	۱-۳-۲- پایه (نگهدارنده) فتوکاتالیست.....
۴۵.....	۱-۳-۳- روش تثبیت فتوکاتالیست بر روی پایه.....
۴۷.....	۱-۳-۲- فتوراکتور، ملحقات و آزمایش های تصفیه فتوکاتالیستی.....

۴۷	۱-۲-۳- فتوراکتور.....
۴۸	۲-۲-۳- ملحقات فتوراکتور و آزمایش های تصفیه فتوکاتالیستی.....
۴۹	۳-۳- روش های آنالیز و اندازه گیری ها.....
۴۹	۱-۳-۳- آنالیزهای تعیین مشخصات فتوکاتالیست تثبیت شده.....
۴۹	۱-۱-۳-۳- آنالیز XRD.....
۵۰	۲-۱-۳-۳- آنالیز SEM.....
۵۱	۲-۳-۳- اندازه گیری های شاخصهای پساب در فرآیندهای تصفیه فتوکاتالیستی.....
۵۱	۱-۲-۳-۳- اندازه گیری غلظت آمونیاک.....
۵۱	۲-۲-۳-۳- اندازه گیری غلظت آمونیاک به روش اسپکتروفتومتری.....
۵۳	۳-۲-۳-۳- اندازه گیری غلظت آمونیاک به روش تیتراسیون.....

فصل چهارم : نتایج و بحث

۵۶	۱-۴- نتایج آنالیزهای مشخصات فتوکاتالیست تثبیت شده.....
۵۶	۱-۱-۴- نتایج آنالیز XRD.....
۵۷	۲-۱-۴- نتایج آنالیز SEM.....
۶۰	۲-۴- نتایج آزمایش های بررسی اثر غلظت اولیه آمونیاک در پساب.....
۶۱	۳-۴- بررسی کاهش غلظت آمونیاک نسبت به زمان در شرایط عملیاتی مختلف.....
۶۱	۱-۳-۴- تاثیر هوادهی در حذف آمونیاک در شرایط تاریکی.....
۶۱	۲-۳-۴- تاثیر دانه های لیکا به تنهایی در حذف آمونیاک و در شرایط تاریکی.....
۶۱	۳-۳-۴- تاثیر پودر ZnO به تنهایی در حذف آمونیاک و در شرایط تاریکی.....
۶۲	۴-۳-۴- تاثیر پودر ZnO به تنهایی در حذف آمونیاک تحت نور UV.....
۶۲	۵-۳-۴- تاثیر عملکرد کاتالیست (ZnO/Leca) تحت تابش نور UV در حذف آمونیاک.....
۶۵	۵-۴- بررسی اثر pH اولیه.....
۶۶	۶-۴- بررسی اثر شدت تابش UV بر تجزیه فتوکاتالیستی آمونیاک.....
۶۷	۷-۴- تعیین مقدار بهینه دز کاتالیست.....

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۷۰	نتیجه گیری و پیشنهادات.....
۷۲	منابع.....

فهرست جداول

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

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۵.....	شکل (۳-۱): گستره ی طیف های الکترومغناطیسی
۶.....	شکل (۲-۱): نمودار الگوی رفتاری تشعشع الکترومغناطیسی (EMR) بر اساس مدل موجی نور.....
۸.....	شکل (۳-۱): نمودار تشکیل زوج الکترون و حفره در ترازهای الکترونی یک نیمه هادی در اثر برخورد فوتون نوری با انرژی مناسب.....
۹.....	شکل (۴-۱): چاهک های الکترونی در سطح و توده فتوکاتالیست
۱۱.....	شکل (۵-۱): شمای کلی از مکانیسم واکنش های فتوکاتالیستی.....
۱۵.....	شکل (۶-۱): تصاویر SEM از پودر اکسید روی ساخته شده به روش های مختلف.....
۱۶.....	شکل (۷-۱): شبکه واحد اکسید روی الف) ساختار شش وجهی روی سولفید، ب) ساختار چهار وجهی.....
۲۳.....	شکل (۱-۲): ساختار مولکولی داروی سیپروفلوکسازین
۲۳.....	شکل (۲-۲): طیف جذب نور UV-VIS از نانو ذرات سنتز شده در محلول آبی با PH=۷
۲۴.....	شکل (۳-۲): شمایی از مکانیسم حذف فتوکاتالیستی داروی Cf با استفاده از نانو ذرات اکسید روی.....
۲۶.....	شکل (۴-۲): طیف جذب نور UV توسط فتوکاتالیست های ZnO و P25-TiO ₂
۲۸.....	شکل (۵-۲): سطوح انرژی نقایص ذاتی غالب در ZnO و اثرات پتانسیلی روی فرایندهای فتوکاتالیستی.....
۳۰.....	شکل (۶-۲): مکانیزم تجزیه فتوشیمی آمونیاک محلول در آب بوسیله کاتالیست Pt- TiO ₂
۳۹.....	شکل (۷-۲): نمودار تجزیه آمونیاک بوسیله فتوکاتالیست (در اکسیژن اتمسفر).....
۴۰.....	شکل (۸-۲): مکانیزم مراحل تجزیه آمونیاک گازی با اکسید نیتروژن بوسیله فتوکاتالیست.....
۴۴.....	شکل (۱-۳): شکل ظاهری دانه های لیکا
۴۷.....	شکل (۲-۳): شمایی از فتوراکتور طراحی شده.....
۴۸.....	شکل (۳-۳): طیف لامپ بخار جیوه استفاده شده در این پژوهش
۵۳.....	شکل (۴-۳): نمودار طیف جذب آمونیاک توسط دستگاه اسپکتروفتومتر.....
۵۳.....	شکل (۵-۳): منحنی کالیبراسیون اندازه گیری غلظت آمونیاک.....
۵۷.....	شکل (۱-۴): نمودار آنالیز XRD انجام شده بر روی پودر ZnO تثبیت نشده (a) و پس از فرایند تثبیت (b).....
۵۸.....	شکل (۲-۴): تصاویر SEM تهیه شده از دانه های لیکا قبل از استفاده برای تثبیت با بزرگ نمایی های مختلف
۵۹.....	شکل (۳-۴): تصاویر SEM تهیه شده از کاتالیست تثبیت شده بر روی دانه های لیکا با بزرگ نمایی های مختلف
۶۰.....	شکل (۴-۴): روند کاهش غلظت آمونیاک در محلول پساب در طول فرآیند تصفیه فتوکاتالیستی
۶۳.....	شکل (۵-۴): تاثیر دانه های لیکا در تغییرات غلظت آمونیاک در پساب نسبت به زمان در تاریکی.....
۶۳.....	شکل (۶-۴): تاثیر هوادهی در تغییرات غلظت آمونیاک در پساب نسبت به زمان در تاریکی
۶۴.....	شکل (۷-۴): تغییرات غلظت آمونیاک در پساب تحت نور UV
۶۴.....	شکل (۸-۴): مقایسه بین سیستم های سوسپانسیون و کاتالیست تثبیت شده.....

- شکل (۹-۴) : درصد حذف آمونیاک در شرایط عملیاتی مختلف ۶۵
- شکل (۱۰-۴): وابستگی حذف فتوکاتالیستی آمونیاک در مقادیر مختلف pH ۶۶
- شکل (۱۱-۴): مقایسه نتایج انواع شدت نور UV بر حذف فتوکاتالیستی آمونیاک ۶۷
- شکل (۱۲-۴): تعیین مقدار بهینه کاتالیست مصرفی ۶۸

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 دارو سازی، صنایع تولید روغن و کُک سازی، پالایشگاه های نفت، مجتمع های پتروشیمی، و بسیاری از واحدهای 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 و سخت گیرانه زیست محیطی به منظور حفظ تعادل اکوسیستم طبیعی، نیاز به روشهای 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 روش های 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 (پرخطر) به شکل دیگر (کم خطر) تبدیل می کنند [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 فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی، فتوشیمیایی^۱، الکتروشیمیایی^۲ و فتوکاتالیستی^۳ 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 فرایندهای تصفیه زیستی رایج نیستند. چرا که در تصفیه زیستی، میکروارگانیسم 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 واکنشهای فتوشیمیایی در آب و هوا را امکان پذیر ساخته است و این مسئله 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 فرایند 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، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی به دلیل مزیت های نسبی (از جمله سهولت و هزینه عملیاتی کمتر)، در تحقیقات مرتبط با فرایندهای 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 جلب کرده است.

1-Photochemical Oxidation Processes
2-Electrochemical Oxidation Processes
3- Photocatalytic Oxidation Processes

با توجه به مطالب فوق، هدف از این تحقیق بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی در تجزیه و حذف آمونیاک از یک پساب ساختگی، با استفاده از فتوکاتالیست شناخته شده ذرات اکسید روی (ZnO) 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 تأثیر برخی از شرایط عملیاتی بر روی واکنش تجزیه فتوکاتالیستی آمونیاک بررسی می گردد.

فصل اول

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی و
فتوکاتالیستی

۱- مقدمه

رعایت دقیق استانداردهای زیست محیطی منوط به کنترل آلاینده‌هایی است که از طریق فرآیندهای تصفیه بیولوژیکی حذف نمی‌شوند و فرآیندهای دیگری به منظور حذف این گونه مواد سمی مورد توجه قرار گرفته است. در این میان تکنولوژی جدیدی به عنوان فتوکاتالیست مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. واکنش‌های فتوکاتالیستی و کاربرد آن‌ها در امور تصفیه آب و فاضلاب، هوا، رنگ‌ها، سطوح خود تمیزکن^۱ و، جای پای خود را باز کرده است [۳].

استفاده از روش‌های فتوشیمیایی برای از بین بردن آلاینده‌های آلی توسط اکسیداسیون و تبدیل آنها به مواد مفید توسط احیا بهترین راه برای مقابله با مشکل آلودگی محیط زیست است. فتوکاتالیست‌های مختلفی از جمله ZnS ، CdS ، Fe_3O_4 ، WO_3 ، SnO_2 ، ZnO ، TiO_2 به روش‌های مناسب (به صورت مجزا، ترکیب شده و داپ شده با فلز) برای این منظور مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از جمله مهم‌ترین کاربردهای واکنش‌های فتوکاتالیستی استفاده از سطوح TiO_2 در مسائل مربوط به محیط زیست است [۴].

۱-۱- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)^۲ به فرآیندهای اطلاق می‌شود که همراه با تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل (OH^\bullet) باشند که بیشترین کارایی را در اکسیداسیون ترکیبات آلی دارند و دلیل این کارایی، پتانسیل بالای اکسیداسیون رادیکال‌های هیدروکسیل (معادل ۲/۸ ولت) می‌باشد. پتانسیل اکسیداسیون برخی اکسیدکننده‌های متداول در جدول (۱-۱) ارائه شده است. با توجه به این جدول مشاهده می‌شود که بعد از فلوئور، قوی‌ترین اکسیدکننده، رادیکال هیدروکسیل می‌باشد. طول عمر رادیکال هیدروکسیل خیلی کوتاه است. اما از نظر پتانسیل اکسیدکنندگی به قدری قوی است که می‌تواند 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 واکنش‌های رادیکالی را می‌توان به اختصار در سه مرحله بیان نمود:

۱- واکنش‌های اولیه یا آغازین^۳ که در این مرحله رادیکال‌های آزاد تولید می‌گردند.

1-Self-cleaning
2- Advanced Oxidation Processes
3- Initiation Reaction

۲- واکنش های انتشاری^۱ که در این مرحله رادیکالهای تولید شده از مرحله قبل به رادیکال های آزاد دیگر تبدیل می گردند.

۳- واکنش های پایانی^۲ که در این مرحله رادیکال های آزاد مرحله قبل به یک ترکیب پایدار تبدیل می گردند [۴ و ۵].

از نقطه نظر سینتیکی، واکنش های مرتبط به رادیکال های (OH^\bullet)، بسیار سریع تر از سایر اکسیدکننده 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^\bullet) وارد واکنش گردیده و اصطلاحاً به عنوان نابودکننده^۴ رادیکال (OH^\bullet) عمل می کنند. بنابراین تخریب کامل (معدنی شدن) یک ترکیب آلی در شرایط خاصی که غلظت رادیکال (OH^\bullet) 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 پایلوت بر روی ترکیبات آلی مورد نظر ضروری می باشد [۵]. در ارزیابی فرآیندهای AOP، توجه به نکاتی نظیر واکنش پذیری نسبی آلاینده مورد نظر با رادیکال (OH^\bullet)، میزان ماده اکسیدکننده مورد نیاز برای دستیابی به کارایی حذف مورد نظر، اثرات عوامل نابودکننده رادیکال، درجه حرارت، pH و نسبت غلظت ماده اکسیدکننده 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 نمیشود. در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته تصفیه پساب، این رادیکال ها معمولاً با کاربرد یکی از روش های اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی و یا اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی تولید می گردند .

1- Propagation Reaction
2- Termination Reaction
3- Scavengers

جدول (۱-۱): پتانسیل اکسیداسیون اکسیدکننده ها به همراه قدرت اکسیداسیون نسبی آنها

پتانسیل اکسیداسیون	ماده اکسید کننده	قدرت اکسیداسیون
۳/۰۳	فلوئور	۲/۲۳
۲/۸۰	رادیکال هیدروکسیل	۲/۰۶
۲/۴۲	اکسیژن اتمی	۱/۷۸
۲/۰۷	اُزن	۱/۵۲
۱/۷۸	هیدروژن پراکساید	۱/۳۱
۱/۷۰	رادیکال پرهیدروکسیل	۱/۲۵
۱/۶۸	پرمنگنات	۱/۲۴
۱/۵۹	اسید هیپو برم	۱/۱۷
۱/۵۷	کلرین دی اکساید	۱/۱۵
۱/۴۹	اسید هیپو کلرو	۱/۱۰
۱/۴۵	اسید هیپو یدو	۱/۰۷
۱/۳۶	کلر	۱/۰۰
۱/۰۹	برم	۰/۸۰
۰/۵۴	ید	۰/۳۹

۱-۲- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی

در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی، ترکیبی از اشعه ماوراء بنفش (UV^۱) و یک اکسیدکننده (مانند H₂O₂، O₂ و . . .) در اغلب موارد، سبب تولید رادیکال های هیدروکسیل و ادامه واکنش ها (اکسیداسیون و تخریب آلاینده ها در فرآیندهای تصفیه پساب) با این رادیکال خواهد شد. بنابراین شناخت واکنشهای 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 فرایندهای فتوکاتالیستی متداول در فرآیندهای تصفیه آب و فاضلاب خواهیم پرداخت .

۱-۲-۱- نور و مفاهیم اولیه آن

انتقال انرژی از نظر کلاسیک به سه صورت هدایت^۲، جابجایی^۳ و تشعشع^۴ انجام می شود. تشعشع بر خلاف

1- Ultra Violet
2-Conduction
3-Convection
4-Radiation

دو روش دیگر نیاز به محیط مادی جهت انتقال ندارد که نمونه مشخص آن، انتقال نور خورشید به زمین می باشد.

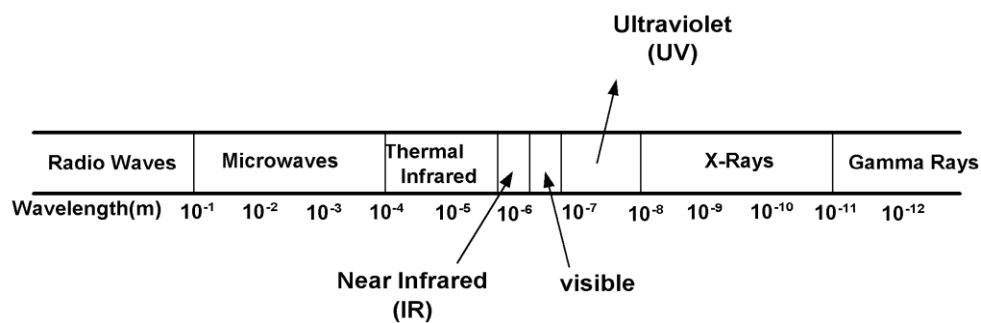
انرژی الکترومغناطیس با استفاده از ذرات بنیادی به نام فوتون انتقال می یابد. واحد انتقال انرژی تحت عنوان کوانتا^۱ بوده و بر اساس رابطه زیر تعریف می شود [۵].

$$Q = h\nu \quad (1-1)$$

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 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ می باشد. ارتباط بین دو مدل ذره ای و موجی تشعشع الکترومغناطیس با استفاده از رابطه زیر برقرار است.

$$Q = \frac{hc}{\lambda} \quad (2-1)$$

همان طور که از رابطه (۲-۱) مشخص است، تشعشعات با طول موج کوتاه تر 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 (۱-۲) گستره طیف های مختلفی از امواج الکترومغناطیس را نشان می دهد [۵].

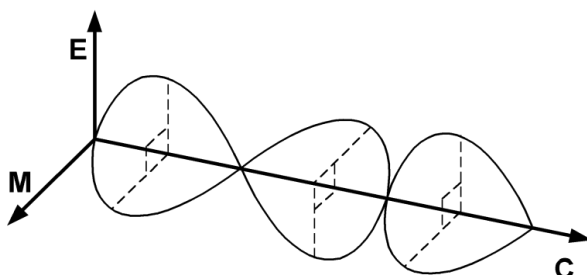


شکل (۱-۱): گستره ی طیف های الکترو مغناطیس [۵]

همانطور که در شکل (۱-۱) مشخص است طول موج نور مرئی در محدوده 0.4 nm تا 0.7 nm می باشد و تنها در این گستره چشم انسان قادر به دیدن نور می باشد. محدوده طول موج های 0.3 nm تا 0.4 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 بعلاوه اثرات آن در یونیزه کردن ذرات و همچنین تأثیرات فتوکاتالیستی بر روی نیمه هادی ها^۲ مورد

1-Quanta
2-Semiconductor

توجه بیشتری قرار گرفته است و حتی روشهای کاربردی آن در عرصه صنعتی و حتی زندگی روزمره بشری مژمر ثمر واقع شده است.



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

۱-۲-۱- اشعه ماوراء بنفش UV

طیف نوری UV را می توان به سه ناحیه، UV-A (۳۱۵nm تا ۴۰۰nm)، UV-B (۲۸۰nm تا ۳۱۵nm) و UV-C (۲۸۰nm تا ۱۰۰nm) تقسیم بندی کرد. از میان نواحی ذکر شده طیف های UV-B و UV-C عموماً کاربردهای زیست محیطی دارند. تشعشع UV-A به عنوان تشعشع با طول موج بلند و یا نور سیاه^۱ شناخته می شود. بیشتر لامپ های UV-A پیک انتشار ۳۵۵nm و بعضی نیز در ۳۵۰nm انتشار دارند و تشعشع UV-C که به عنوان تشعشع با طول موج کوتاه از آن نام می برند، به دلیل داشتن انرژی بالا، در گند زدایی آب و یا فاضلاب از آن استفاده می شوند. طیف خروجی از لامپ های بخار جیوه فشار پائین که برای مصارف گند زدایی استفاده می شود بیشتر شامل طول موجهای ۲۵۴nm می باشد که البته در حدود ۵ تا ۱۰ درصد از آن شامل طیف هایی با طول موج ۱۸۵nm می باشد. بر طبق نظر Unkroth و همکارانش عموماً میزان انرژی خروجی از لامپ های بخار جیوه فشار پائین برای انجام واکنش های فتوشیمیایی کم می باشد. بنابراین جهت بعضی از کاربردها، منابع انرژی مؤثر و بیشتری مانند لامپ های Excimer راه حل مناسب برای رسیدن به منابع تشعشعی UV در نظر گرفته شده است [۶]. نور UV علاوه بر تأثیر فتوشیمیایی، در انجام واکنش های شیمیایی، در نیمه هادی ها نیز (به عنوان کاتالیست) باعث تأثیرات فتوکالیستی درواکنشها می شود. در این تحقیق ابتدا انواع واکنش های شیمیایی نور UV، مورد بررسی قرار می گیرد و با معرفی عمومی از ساختار نیمه هادی ها نوع عملکرد آنها به عنوان کاتالیست در حضور تابش نور UV (واکنش های فتوکالیستی)، مورد بررسی قرار می گیرد.^۲

1- Black-Light

۱-۳- عملکرد فتوکاتالیستی نورفرا بنفش

فرایندهایی که در آن‌ها از تأثیر نور فرا بنفش بر عملکرد کاتالیست‌ها در شرایط واکنش استفاده می‌شود تحت عنوان واکنش‌های فتوکاتالیستی معرفی می‌شوند. از خصوصیت اصلی کاتالیست‌های حساس به نور، خاصیت نیمه‌هادی بودن آن‌ها می‌باشد. شناخت فتوکاتالیست‌ها مستلزم آشنایی به طبیعت نیمه هادی‌ها می‌باشد.

۱-۳-۱- نیمه هادی‌ها

برخلاف فلزات که دارای محیط پیوسته‌ای از الکترون‌ها می‌باشند (دریای الکترون)، نیمه هادی‌ها، مواد جامدی هستند که دارای هدایت الکتریکی بین مواد هادی و غیر هادی می‌باشند. نیمه هادی‌ها بوسیله دو پهنای انرژی جداگانه شناسایی می‌شوند. باند انرژی پائین ظرفیت^۱ و یک باند انرژی بالای هدایت^۲. هر باند دارای سطح انرژی جهت حضور الکترون می‌باشد. در هر باند فاصله بین سطوح انرژی بسیار کم بوده و در عمل یک طیف از انرژی می‌باشد که الکترون قادر به باقی ماندن در آن شرایط نمی‌باشد (شکاف پیوندی^۳). نور به عنوان یک منبع انرژی، قابلیت تحریک الکترون برای جهش آن از باند ظرفیت به باند هدایت را دارا می‌باشد. زمانی که یک الکترون در باند ظرفیت، انرژی را از طریق فوتون‌ها جذب می‌کند، انرژی آن افزایش یافته و الکترون را قادر می‌سازد که به یک سطح انرژی غیر اشغال شده از باند هدایت حرکت کند. البته به دلیل اینکه سطح انرژی در باند ظرفیت پائین‌تر از باند هدایت می‌باشد، الکترون‌های موجود در باند هدایت، سرانجام به باند ظرفیت برمی‌گردند. در این شرایط، انرژی مطابق با اختلاف انرژی بین دو باند، بعنوان گرما و یا فوتون، آزاد می‌گردد. به همین دلیل، نیمه هادی‌ها را، هادی‌های نوری نیز نامگذاری کرده‌اند چرا که از فوتون‌ها برای تحریک الکترون‌های نیمه هادی‌ها استفاده شده و قابلیت هادی شدن را به این مواد می‌بخشد [۷]. شکل (۱-۳) تشکیل زوج حفره الکترون روی یک نیمه هادی در اثر برخورد فوتون با انرژی مناسب را نشان می‌دهد.

1-Low energy valence
2- High energy conduction
3-Band gap