

به نام او

بیمار که بخشنده و مهربان است او در نزد من  
او که بخشنده و مهربان است او که آرامش

جان بخش و رفیع روح

بیمار که زنده است و میمیرد و میمیرد

بیمار که زنده است و میمیرد و میمیرد

به نام او

۱۳۸۰ / ۱۲ / ۱۹



دانشگاه علم و صنعت ایران

دانشکده مهندسی شیمی

## تصفیه پساب صنایع شوینده به روش فتوکاتالیز

016560

شیوا محمدی جم

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی معدنی

۳۹۸۷۸

استاد راهنما: دکتر شهرآرا افشار

استاد مشاور: دکتر سید مهدی علوی املشی

آذرماه ۱۳۸۰

۳۹۸۷۸

سارنگین جی تھی

پدم  
مستحکم  
پہلے سے تیار ہے  
پہلے سے تیار ہے

نارنگین جی بخش

مہرم  
پہلے سے تیار ہے  
پہلے سے تیار ہے  
پہلے سے تیار ہے

## چکیده

انواع مختلف سورفاکتانتها در کارخانجات صنعتی و مصارف خانگی به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرند. این ترکیبات مشکلات جدی زیست محیطی بسیاری موجب می شوند، زیرا زیست تخریب پذیری آنها معمولاً بسیار آهسته و گاهی بی نتیجه است. از آنجا که فتوکاتالیزور نیم رسانای  $TiO_2$  قابلیت بالایی در آلاینده زدایی مواد آلی و معدنی دارد، سیستم تخریب نوری را می توان عملاً جهت تصفیه پساب های حاوی سورفاکتانت به کار برد.

در این تحقیق سه نوع تیتانیا ( $TiO_2$ ) تهیه شده و تخریب نوری سورفاکتانت های سدیم دودسیل بنزن سولفونات (DBS) آنیونی، بنزیل دودسیل دی متیل آمونیوم کلراید (BDDAC) کاتیونی و دودسیل دی متیل بتائین (DDB) آمفوتری در سوسپانسیون های آبی کاتالیزور  $TiO_2$  تحت تابش دو منبع نور فرابنفش یعنی لامپ UV و نور خورشید مورد بررسی قرار گرفته است. آزمایشات در شرایط مختلفی نظیر pH اسیدی، بازی و خنثی و همچنین مقادیر مختلف کاتالیزور انجام شده اند. فرآیندهای تجزیه با استفاده از اندازه گیری کشش سطحی و ثبت تغییرات طیف جذبی UV پیگیری شده اند.

به پاس جاری زلال کوهساران دانش، معلمان و اساتید گرانمایه‌ای که نیوشیدن  
ترنم گذارشان بر دشت تشنهٔ آموختنم دینی است جاودان و تا ابد نثارشان نغمهٔ تقدیر  
فواهم سرود. اساتید ممتزم: سرکارفانم دکتر افشار که همواره از حمایت‌های بی‌دریغشان  
بهره‌مند بوده‌ام و آقایان دکتر علوی، دکتر سیّد سجادی، دکتر میلانی، دکتر کریم‌پور، دکتر  
طائب، دکتر اشرفی‌زاده و فانم دکتر تجردی.

با تقدیر فراوان از کلیهٔ کارشناسان مجرب و متعهدی که در طی اجرای این  
پایان‌نامه از راهنمایی، همکاری و همیاریهای صمیمانه‌شان بهره‌بردم. آقایان اصفهانی،  
مسین فلاح، مسن فلاح، یوسفی، دکتر زارعی و مهندس ایوانی.  
همچنین از زحمات همکاران گرامی آقایان مهندس فدایی، مهندس شادمانش،  
مهندس دل‌داری، مهندس نوریان، مهندس شریفی‌گی، مهندس پاک و مهندس بیات  
قدردانی می‌نمایم.

از بذل صمیمیت و مساعدت دوستان فوهم خانمها اثنی عشری، مهندس  
شاهسونی، مهندس استیری، مهندس پوریات، دفتر خالهٔ عزیزم آریتا، عمهٔ مهربانم فانم  
اعظم مومّدی و عموی بزرگوارم آقای فسرو مومّدی بسیار سپاسگزارم. مهربانی‌ها و  
گذشت‌های دوست بسیار عزیزم الهه و خاطرات خوش با او بودن را همواره به‌یاد فواهم  
داشت.

ممبّت، صفا و دلسوزیهای ژیلای فوهم، رضای مهربان و داوود عزیزم که در همهٔ مراحل یار و  
یاورم بوده‌اند را ارجمند می‌نهم و هرگز فراموش نخواهم کرد.

شایسته است مراتب قدردانی و تشکر خود را از همکاری صمیمانهٔ برادر ارجمندم  
جناب آقای مهندس محمدرضا زمانی که در تمامی مراحل اجرای پروژه و تدوین این  
پایان‌نامه از هیچگونه مساعدتی فروگذار نکردند ابراز نمایم. عزّت و سربلندی ایشان را در  
صحنهٔ صعود معنوی همچون عرصهٔ علم و دانش از درگاه ایزد مئتان فواهانم.

## فصل ۱ - کلیاتی در مورد فتوکاتالیز و شوینده‌ها

۱ - ۱ - مقدمه	۲
۱ - ۲ - تعریف فتوکاتالیز	۳
۱ - ۳ - طبقه‌بندی واکنشهای فتوکاتالیزی	۴
۱ - ۳ - ۱ - واکنشهای کاتالیزی نورالقا	۶
۱ - ۳ - ۲ - کاتالیز کردن به کمک نور	۷
۱ - ۴ - نقش فوتونها در فرآیندهای فتوکاتالیزی	۹
۱ - ۵ - نیم‌رساناها	۱۱
۱ - ۵ - ۱ - نیم‌رساناها - فتوکاتالیزورهای هتروژنی	۱۱
۱ - ۵ - ۲ - نیم‌رسانا در حضور یک سیال	۱۴
۱ - ۶ - مکانیسم فتوکاتالیز هتروژنی	۱۷
۱ - ۷ - جنبه‌های خاص فتوکاتالیز هتروژنی	۲۷
۱ - ۸ - کاربرد روشهای فتوکاتالیز هتروژنی	۳۰
۱ - ۸ - ۱ - تبدیل گروههای عاملی	۳۰
۱ - ۸ - ۱ - ۱ - اکسیداسیونها و گسستگی‌های اکسایشی	۳۰
۱ - ۸ - ۱ - ۲ - واکنشهای احیا	۳۱
۱ - ۸ - ۱ - ۳ - واکنشهای ایزومریزاسیون	۳۱
۱ - ۸ - ۱ - ۴ - واکنشهای استخلافی	۳۲
۱ - ۸ - ۱ - ۵ - واکنشهای تراکمی	۳۲
۱ - ۸ - ۱ - ۶ - پلیمریزاسیونها	۳۳
۱ - ۸ - ۲ - آلودگی‌زدایی محیط زیست	۳۳

- ۳۴..... ۱-۸-۲-۱- تصفیه فتوکاتالیزی آب
- ۳۶..... ۱-۸-۲-۱- تصفیه فتوکاتالیزی هوا
- ۳۷..... ۱-۸-۳- سترون کردن فتوکاتالیزی
- ۳۸..... ۱-۸-۴- درمان فتوکاتالیزی سرطان
- ۳۸..... ۱-۹-۱- تأثیر عوامل گوناگون بر سرعت و بازده واکنشهای فتوکاتالیزی
- ۳۸..... ۱-۹-۱- فاز کریستالی و روش تهیه فتوکاتالیزور
- ۳۹..... ۱-۹-۲- اندازه ذرات فتوکاتالیزور
- ۴۰..... ۱-۹-۳- جرم کاتالیزور
- ۴۰..... ۱-۹-۴- غلظت اولیه
- ۴۱..... ۱-۹-۵- طول موج تابش
- ۴۱..... ۱-۹-۶- شار تابش
- ۴۳..... ۱-۹-۷- اثر دما
- ۴۳..... ۱-۹-۸- اثر pH
- ۴۴..... ۱-۹-۹- اثر  $H_2O_2$  و  $O_2$
- ۴۵..... ۱-۹-۱۰- اثر یونهای معدنی
- ۴۶..... ۱-۹-۱۱- ترسیب فلزات و دوپه کردن یونی
- ۴۷..... ۱-۹-۱۲- افزودن کربن فعال به کاتالیزور
- ۴۷..... ۱-۱۰- مزایای فرآیند فتوکاتالیز نسبت به سایر روشهای تصفیه
- ۴۸..... ۱-۱۱- دستگاموری فتوکاتالیز
- ۴۸..... ۱-۱۱-۱- منابع تابش
- ۴۹..... ۱-۱۱-۲- فتوراکتورهای هتروژنی
- ۵۲..... ۱-۱۲- شوینده‌ها
- ۵۲..... ۱-۱۲-۱- تعریف
- ۵۳..... ۱-۱۲-۲- طبقه‌بندی سورفاکتانت‌ها

- ۱- ۱۲- ۳- انواع سورفاکتانت..... ۵۴
- ۱- ۱۲- ۳- انواع رایج سورفاکتانت‌های آنیونی..... ۵۴
- ۱- ۱۲- ۳- ۲- انواع رایج سورفاکتانت‌های غیر یونی..... ۵۶
- ۱- ۱۲- ۳- ۳- انواع رایج سورفاکتانت‌های کاتیونی..... ۵۷
- ۱- ۱۲- ۳- ۴- انواع رایج سورفاکتانت‌های آمفوتری..... ۵۸
- ۱- ۱۳- جنبه‌های زیست محیطی سورفاکتانت‌ها..... ۶۰

## فصل ۲ - روش کار

- ۲- ۱- مواد مورد نیاز..... ۶۶
- ۲- ۲- وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده..... ۶۶
- ۲- ۳- روش کار..... ۶۷
- ۲- ۳- ۱- ساخت فتوکاتالیزور  $TiO_2$ ..... ۶۸
- ۲- ۳- ۱- ۱- محلول نمک فلزی..... ۶۸
- ۲- ۳- ۱- ۲- ترسیب کنترل شده..... ۷۰
- ۲- ۳- ۱- ۳- انباشتگی و ژلاسیون..... ۷۲
- ۲- ۳- ۱- ۴- شستن و صاف کردن..... ۷۵
- ۲- ۳- ۱- ۵- خشک کردن..... ۷۶
- ۲- ۳- ۱- ۶- تکلیس (کلیناسیون)..... ۷۷
- ۲- ۳- ۲- روش تجزیه نوری سورفاکتانت‌ها..... ۷۸

## فصل ۳- نتایج و بررسی

- ۳- ۱- مقدمه..... ۸۲
- ۳- ۲- بررسی خواص کاتالیزورهای تهیه شده..... ۸۲
- ۳- ۳- تخریب نوری سورفاکتانت‌ها به وسیله لامپ UV..... ۸۷



- ۳-۴- مکانیسم تجزیه نوری سورفاکتانت..... ۹۲
- ۳-۵- بررسی اثر نوع کاتالیزور بر فرآیند فتوکاتالیز..... ۹۵
- ۳-۶- بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر فرآیند فتوکاتالیز..... ۹۶
- ۳-۷- بررسی تأثیر مقدار pH بر فرآیند فتوکاتالیز..... ۹۹
- ۳-۸- فتوکاتالیز خورشیدی و مقایسه با واکنش توسط لامپ UV..... ۱۰۱

### پیوست‌ها

- پیوست الف - گزارش آنالیز XRF مربوط به کاتالیزور HP
- پیوست ب - کارتهای ASTM مربوط به کریستالهای آنتاز، روتیل و بروکیت
- پیوست پ - گزارش آنالیز XRD مربوط به کاتالیزورهای DP3 , DP5 و HP
- پیوست ت - مقاله پذیرفته شده در چهارمین همایش کشوری بهداشت محیط

### فهرست مراجع

فصل ۱

- شکل ۱-۱ - ۱ - طبقه‌بندی واکنشهای فتوکاتالیزی..... ۵
- شکل ۱-۲ - خواص اکسید - احیا یک ترکیب کئوردینه هنگام تهییج نوری..... ۱۱
- شکل ۱-۳ - موقعیت Ti ها نسبت به O در دو ساختار کریستالوگرافی تیتانیا..... ۱۳
- شکل ۱-۴ - نمودار انرژی برای موردی که  $E_{f,sc}^{\circ} > E_{f,redox}$ ..... ۱۵
- شکل ۱-۵ - نمودار انرژی برای موردی که  $E_{f,sc}^{\circ} < E_{f,redox}$ ..... ۱۶
- شکل ۱-۶ - تهییج نوری شمایی در یک جامد نیم‌رسانا
- و راههای مختلف عملکرد حاملان بار..... ۱۷
- شکل ۱-۷ - موقعیت لبه‌های نوار برای برخی از نیم‌رساناها در تماس با محلول آبی..... ۱۸
- شکل ۱-۸ - مکانیسم واکنش تشکیل رادیکال‌ها بعنوان عوامل
- اکسید کننده بر روی فتوکاتالیزور  $TiO_2$  تحت تابش..... ۱۹
- شکل ۱-۹ - تأثیر پارامترهای شیمی - فیزیکی بر سرعت واکنش فتوکاتالیزی..... ۴۲

فصل ۲

- شکل ۲-۱ - حالات شبه پایدار و فوق اشباع..... ۷۰
- شکل ۲-۲ - ساختار هیدروژل..... ۷۴
- شکل ۲-۳ - ساختار دو لایه‌ای یک ذره باردار..... ۷۴
- شکل ۲-۴ - فتوراکتور مورد استفاده در فتوکاتالیز با منبع تابش لامپ UV..... ۷۹
- شکل ۲-۵ - فتوراکتور مورد استفاده در فتوکاتالیز با منبع تابش خورشید..... ۸۰

### فصل ۳

- شکل ۳-۱ - طیف XRD مربوط به کاتالیزور DP5..... ۸۴
- شکل ۳-۲ - طیف XRD مربوط به کاتالیزور DP3..... ۸۵
- شکل ۳-۳ - طیف XRD مربوط به کاتالیزور HP..... ۸۶
- شکل ۳-۴ - منحنی تغییرات کشش سطحی DBS در سوسپانسیون  $TiO_2$  DP5
- ۸۸..... بر حسب زمان تابش لامپ UV
- شکل ۳-۵ - طیف جذبی UV ترکیب DBS در سوسپانسیون  $TiO_2$  DP5
- ۸۸..... تحت تابش لامپ UV
- شکل ۳-۶ - منحنی تغییرات کشش سطحی BDDAC در سوسپانسیون  $TiO_2$  DP5
- ۹۰..... بر حسب زمان تابش لامپ UV
- شکل ۳-۷ - طیف جذبی UV ترکیب BDDAC در سوسپانسیون  $TiO_2$  DP5..... ۹۰
- شکل ۳-۸ - منحنی تغییرات کشش سطحی DDB در سوسپانسیون  $TiO_2$  DP5..... ۹۱
- شکل ۳-۹ - مکانیسم تخریب نوری پیشنهادی برای DBS..... ۹۴
- شکل ۳-۱۰ - منحنی‌های تغییرات کشش سطحی DBS بر حسب زمان تابش لامپ UV
- ۹۵..... در سوسپانسیون‌های ۴ gr/lit از کاتالیزورهای HP ، DP3 ، DP5
- شکل ۳-۱۱ - منحنی‌های تغییرات کشش سطحی DBS بر حسب زمان تابش لامپ UV
- ۹۷..... در سوسپانسیون‌های ۱ ، ۲ و ۴ گرم در لیتر  $TiO_2$  DP5
- شکل ۳-۱۲ - طیف جذبی UV محلول DBS پس از ۱۵ دقیقه تابش لامپ UV..... ۹۸
- شکل ۳-۱۳ - طیف جذبی UV محلول DBS پس از ۱۲ ساعت تابش لامپ UV..... ۹۸
- شکل ۳-۱۴ - منحنی‌های تغییرات کشش سطحی DBS بر حسب زمان تابش لامپ UV
- ۱۰۱..... در سوسپانسیون‌های اسیدی ، خنثی و بازی از  $TiO_2$  DP5
- شکل ۳-۱۵ - منحنی‌های تغییرات کشش سطحی DBS در سوسپانسیون  $TiO_2$  DP5
- ۱۰۲..... بر حسب زمان تابش لامپ UV و نور خورشید

شکل ۳- ۱۶ - طیف جذبی UV محلول DBS در سوسپانسیون  $TiO_2 DP5$

۱۰۲.....تحت تابش نور خورشید.....

شکل ۳- ۱۷ - منحنی‌های تغییرات شدت جذب DBS در  $\lambda = 224 \text{ nm}$  در سوسپانسیون

۱۰۳..... $TiO_2 DP5$  تحت تابش لامپ UV و نور خورشید.....

شکل ۳- ۱۸ - منحنی‌های تغییرات کشش سطحی BDDAC در سوسپانسیون  $TiO_2 DP5$

۱۰۴.....برحسب زمان تابش لامپ UV و نور خورشید.....

شکل ۳- ۱۹ - منحنی‌های تغییرات کشش سطحی DDB در سوسپانسیون  $TiO_2 DP5$

۱۰۵.....بر حسب زمان تابش لامپ UV و نور خورشید.....

جدول ۳- ۱ - نتایج آنالیز XRF مربوط به کاتالیزور HP.....۸۳

# فصل ۱

کلیاتی در مورد فتوکاتالیز و شوینده‌ها

۱-۱- مقدمه

مهمترین و گسترده‌ترین واکنش شیمیایی بر روی کره زمین، عمل طبیعی فتوستز در گیاهان است که در این واکنش با استفاده از انرژی خورشیدی اکسیداسیون آب و احیا  $CO_2$  صورت می‌گیرد. این واکنش شگفت‌انگیز که ضامن حیات نیز می‌باشد در سالهای اخیر بعنوان مدلی برای توسعه سیستمهای مصنوعی جهت ذخیره و تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی مفید شیمیایی توجه بسیاری از محققین دانشگاهی و صنایع را جلب نموده است.

با افزایش آگاهی نسبت به خطرات آلاینده‌ها و در نتیجه سخت‌تر شدن مقررات زیست محیطی مربوط به آنها و همچنین مشکل کمبود آب در بسیاری از نقاط، کوششهای بسیاری جهت حذف یا کاهش آنها انجام می‌گیرد. وجود آلودگی در هوا که نتیجه به کار بردن انواع سوختها در کارخانجات و موتور اتومبیلها و سوزاندن زباله می‌باشد و نیز آلاینده‌های سمی در آبهای سطحی و زیرزمینی که منشاء آنها پساب صنایع مختلف و فاضلابهای خانگی می‌باشند، نیاز ضروری به تحقیقات گسترده برای تجزیه کامل آنها و یا دست‌کم کاهش مقدارشان و تبدیل به موادی با سمیت کمتر را آشکار می‌سازد. البته این تحقیقات در جهتی انجام می‌گیرند که بتوان به یک منبع طبیعی با انرژی مؤثر و کارآمد- که بی خطرترین، تمیزترین و ایده‌آل‌ترین نشان انرژی خورشیدی است - دست یافت. ثابت شده است که با بهره‌گیری از تابش در ناحیه فرابنفش نزدیک و با استفاده از کاتالیزورهای مناسب در مخلوطهای گازی و مایع (یک فازی یا بیشتر) می‌توان تبدیلات شیمیایی گونه‌های مختلف را انجام داد و این روش به دلایلی که ذکر خواهد شد یکی از بهترین روشهای موجود برای تجزیه آلاینده‌های آب و هوا می‌باشد.

در طی ۲۰ سال اخیر تحقیقات بنیادی و کاربردی گسترده‌ای بر روی این موضوع در سراسر جهان انجام گرفته است، به‌طوری‌که بیش از ۲۰۰۰ مقاله راجع به آن به چاپ رسیده است. مقاله‌های مربوطه از حدود ماهیانه ۰/۷ مقاله در اوایل سال ۱۹۸۰ به بیش از ۲۳ مقاله در ماه در سال ۱۹۹۸

افزایش یافت. تحقیقات اولیه در سالهای ۷۰ و ۸۰ به تبدیل فتوولتایی و ذخیره انرژی اختصاص داشت. بعدها سنتز، فراورش و شناسایی مواد نیم‌رسانای جدید به صورت یک گرایش اصلی درآمد که به فرآیندهای صنعتی نظیر الکترونیک مرتبط می‌شد [۱].

امروزه هدف از تحقیق و توسعه در این زمینه استفاده از روش فتوکاتالیز<sup>۱</sup> برای پاکسازی هوا و تصفیهٔ پساب و آبهای نوشیدنی است که تشکیل سری فرآیندهایی را می‌دهند که به نام فن‌آوری اکسیداسیون پیشرفته<sup>۲</sup> (AOTs) معروفند.

هدف از اجرای این پروژه تجزیهٔ آلاینده‌های اصلی پساب صنایع شوینده (سورفاکتانتها<sup>۳</sup>) توسط روش مذکور می‌باشد. سورفاکتانتها یکی از چند عامل جدی آلودگی آبها به‌شمار می‌روند، زیرا زیست تخریب‌پذیری<sup>۴</sup> آنها معمولاً بسیار آهسته و گاهی بی‌نتیجه است. از آنجا که توانایی آلودگی‌زدایی و باکتری‌کشی نیم‌رسانای  $TiO_2$  تحت تابش نور UV بسیار قابل توجه است، انتظار می‌رود تجزیهٔ سورفاکتانتها از طریق اکسیداسیون نوری بعنوان روشی ارزان و مفید جهت پاکسازی آب آینده‌ای درخشان در حفظ محیط زیست داشته باشد.

## ۲-۱- تعریف فتوکاتالیز

فتوکاتالیز زمینه‌ای است که تحقیقات تئوری و کاربردی بر روی آن سریعاً در حال رشد است. این عمل دربرگیرندهٔ دو تکنیک با شیوه‌های عمل متفاوت می‌باشد [۲]:

- ۱- فتوشیمی، که در آن انرژی بوسیلهٔ تابش فراهم می‌شود.
- ۲- کاتالیز کردن، که از لحاظ انرژی مورد بحث قرار نمی‌گیرد بلکه بیشتر بر روی سرعت واکنش تأثیر می‌گذارد تا موقعیت یک تعادل.

کاتالیز کردن به فرآیندی اشاره می‌کند که بوسیلهٔ آن یک ماده (کاتالیزور) واکنشی را که از نظر ترمودینامیکی مطلوب ولی از نظر سینتیکی آهسته است تسریع می‌کند و کاتالیزور در پایان هر

1- photocatalysis

2- Advanced Oxidation Technologies

3- surfactants

4- biodegradability