

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِيْمِ
اللّٰهُمَّ اكْرَمْ مَحْمَدًا
وَكَرْمَهُ وَكَرْمَ أَبْرَاهِيمَ

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتكارات و

نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه

متعلق به دانشگاه رازی است



گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی
گرایش ترمودینامیک و سینتیک

تصفیه فتوکاتالیستی پساب آمونیاکی با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیم ثبیت
شده بر روی پایه معدنی

استاد راهنما :

دکتر شهرام شریف نیا

نگارش :

یاسر شاویسی

شهریور ۱۳۹۰

از زحمات آقای دکتر شهرام شریف نیا استاد راهنمای
گرانقدرم که در راهنمایی و فراهم نمودن امکانات لازم جهت
انجام این پروژه از هیچ تلاشی فروگذار ننموده اند کمال تشکر
را دارم.

تقدیم به پدر و مادرم
که آسمان زندگی ام از فروغ شان روشن
است.

چکیده

در این تحقیق کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی در تجزیه و حذف آمونیاک از یک پساب ساختگی، با استفاده از فتوکاتالیست شناخته شده نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) به صورت تثبیت شده بر روی یک پایه مناسب 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 از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (Degussa P-25) به عنوان فتوکاتالیست؛ مشخصات کاتالیست ساخته شده و میزان کارایی و فعالیت فتوکاتالیستی آن در تجزیه و حذف آلاند (آمونیاک) مورد بررسی و ارزیابی قرار گیرد و معرفی نوع جدیدی از پایه تحت عنوان پرلیت که با توجه به خصوصیات منحصر به فرد آن نظیر شناور بودن و پایداری نسبتاً مناسب در شرایط عملیاتی 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 آلاند، اثر شدت نور UV و pH اولیه) بر روی سرعت واکنش تخریب فتوکاتالیستی ماده آلاند اولیه و روند کاهش بار آلاندگی کلی محلول، با انجام ۱۵ آزمایش جداگانه بررسی و ارزیابی شد. همچنین ۶ آزمایش شاهد برای حصول اطمینان از اثر فتوکاتالیستی، فتوکاتالیست آماده شده و ۲ آزمایش بررسی حذف فوتوكاتالیستی آمونیاک با افزایش زمان تابش اشعه نور UV در شرایط های بهینه بدست آمده، 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 مطالعه

صفحه

عنوان مطالعه

چکیده

۲	پیشگفتار
۵	فصل اول: فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی و فتوکاتالیستی
۶	۱- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته
۸	۲- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی
۹	۱-۱- نور و مقاومیت اولیه آن
۱۲	۱-۱-۲-۱- اشعه مادو، بخش UV
۱۳	۱-۳- فرایند های فتوکاتالیستی
۱۳	۱-۳-۱- نیمه هادی ها
۱۶	۲-۳-۱- فرایند UV/TiO ₂
۱۶	۳-۳-۱- مکانیسم واکنش های فتوکاتالیستی
۲۱	۴-۳-۱- کاربرد های واکنشهای فتوکاتالیستی
۲۳	۵-۳-۱- مزایای فرایندهای فتوکاتالیستی
۲۳	۶-۳-۱- خواص یک فتوکاتالیست مناسب
۲۴	۷-۳-۱- فتوکاتالیست های بررسی شده
۲۵	۸-۳-۱- فتوکاتالیستهای معلق و تثبیت شده
۲۷	۹-۳-۱- دز بهینه کاتالیست
۲۸	۱۰-۳-۱- اثر اکسیژن محلول
۲۸	۱۱-۳-۱- pH
۲۹	۱۲-۳-۱- اثر حرارت بر ساختار دی اکسید تیتانیوم
۳۰	۱۳-۳-۱- اثر جاذب ها بر تیتانیا
۳۰	۱۴-۳-۱- سینتیک فتوکاتالیستی
۳۲	۱۵-۳-۱- تخریب و حذف فتوکاتالیستی آمونیاک
۳۲	فصل دوم: مروری بر مقالات گذشته
۴۹	فصل سوم: مواد و روش‌های آزمایش
۵۰	۱-۳- فتوکاتالیست، پایه و روش تثبیت
۵۰	۱-۱-۳- فتوکاتالیست
۵۱	۲-۱-۳- پایه (نگهدارنده) فتوکاتالیست
۵۳	۳-۱-۳- روش تثبیت فتوکاتالیست بر روی پایه
۵۵	۲-۳- فتوراکتور، ملحقات و آزمایش های تصفیه فتوکاتالیستی

۵۵-۵۶	۱-۲-۳- فتوراکتور
۵۷	۲-۲-۳- ملحقات فتوراکتور و آزمایش های تصفیه فتوکاتالیستی
۵۸	۳-۲- روش های آنالیز و اندازه گیری ها
۵۸	۱-۳-۳- آنالیزهای تعیین مشخصات فتوکاتالیست ثبیت شده
۵۸	۱-۱-۳-۳- آنالیز XRD
۶۰	۲-۱-۳-۳- آنالیز SEM
۶۲	۲-۳-۳- اندازه گیری های شاخصهای پساب در فرآیندهای تصفیه فتوکاتالیستی
۶۲	۱-۲-۳-۳- اندازه گیری غلظت آمونیاک
۶۲	۱-۲-۳-۳- اندازه گیری غلظت آمونیاک به روش اسپکتروفوتومتری
۶۴	۲-۲-۳-۳- اندازه گیری غلظت آمونیاک به روش تیتراسیون
۶۸	فصل چهارم : نتایج و بحث
۶۹	۱-۴- نتایج آنالیزهای مشخصات فتوکاتالیست ثبیت شده
۶۹-۷۱	۱-۱-۴- نتایج آنالیز XRD
۷۱-۷۶	۲-۱-۴- نتایج آنالیز SEM
۷۷-۷۸	۴- نتایج آزمایش های بررسی اثر غلظت اولیه آمونیاک در پساب
۷۸	۳-۴- بررسی کاهش غلظت آمونیاک نسبت به زمان در شرایط عملیاتی مختلف
۷۸	۱-۳-۴- تاثیر هوادهی در حذف آمونیاک در شرایط تاریکی
۷۹	۲-۳-۴- تاثیر دانه های پرلیت به تنها یی در حذف آمونیاک و در شرایط تاریکی
۷۹	۳-۳-۴- تاثیر دانه های پرلیت به تنها یی در حذف آمونیاک تحت نور UV
۷۹	۴-۳-۴- تاثیر پودر TiO_2 به تنها یی در حذف آمونیاک و در شرایط تاریکی
۷۹	۵-۳-۴- تاثیر پودر TiO_2 به تنها یی در حذف آمونیاک تحت نور UV
۸۰	۶-۳-۴- تاثیر عملکرد حذف آمونیاک با ($TiO_2/Perlite$) بدون تابش نور UV و در شرایط تاریکی
۸۰-۸۳	۷-۳-۴- تاثیر عملکرد کاتالیست ($TiO_2/Perlite$) تحت تابش نور UV در حذف آمونیاک
۸۵	۵-۴- بررسی اثر pH اولیه
۸۶	۶-۴- بررسی اثر شدت نور UV بر تجزیه فتوکاتالیستی آمونیاک
۸۷-۸۸	۷-۴- بررسی حذف فتوکاتالیستی آمونیاک با افزایش زمان تابش اشعه نتیجه گیری
۸۹-۹۲	
۹۳-۹۹	منابع

فهرست جدول ها

عنوان	صفحة
جدول (۱-۱) : پتانسیل اکسیداسیون اکسیدکننده ها به همراه قدرت اکسیداسیون نسبی آنها	۸
جدول (۲-۱) : انرژی فاصله ترازهای برخی نیمه هادیهای استفاده شده به عنوان فتوکاتالیست	۲۵
جدول (۳-۱) : مشخصات فیزیکی و شیمیایی فتوکاتالیست TiO_2 Degussa P-25	۵۲
جدول (۲-۳) : آنالیز شیمیایی دانه های پرلیت (perlite)	۵۴
جدول (۳-۳) : آزمایش های تصفیه فتوکاتالیستی انجام شده به همراه شرایط اولیه و عملیاتی آنها	۶۸
جدول (۴-۱) : نتایج محاسبات انجام شده جهت تعیین ساختار کاتالیست در نمونه های TiO_2 بر اساس منحنی های XRD	۷۲
جدول (۲-۴) : درصد کاهش غلظت آمونیاک در پایان هر آزمایش	۷۹

فهرست شکل ها

عنوان	صفحة
شكل (۱-۱): نمودار الگوی رفتاری تشعشع الکترومغناطیسی(EMR) بر اساس مدل موجی نور	۱۰
شكل (۲-۱): گستره طیف های الکترو مغناطیس	۱۱
شكل (۳-۱): نمودار تشکیل زوج الکترون و حفره در ترازهای الکترونی یک نیمه هادی در اثر برخورد فوتون نوری با انرژی	۱۴
شكل (۴-۱): شمای کلی از مکانیسم فتو کاتالیستی TiO_2	۲۲
شكل (۱-۲): مکانیزم تجزیه آمونیاک محلول در آب بوسیله کاتالیست $Pt-TiO_2$	۳۷
شكل (۲-۲): نمودار تجزیه آمونیاک بوسیله فتو کاتالیست (در اکسیژن اتمسفر)	۴۸

- ٤٩ شکل (٣-٢): مکانیزم مراحل تجزیه آمونیاک گازی با اکسید نیتروژن بوسیله فتو کاتالیست
- ٥٣ شکل (١-٣): شکل ظاهری دانه های پرلیت
- ٥٨ شکل (٣-٣): شمایی از فتوراکتور طراحی شده
- ٥٩ شکل (٤-٣): طیف لامپ بخار جیوه استفاده شده در این پژوهش
- ٦٥ شکل (٥-٣): نمودار طیف جذب آمونیاک توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر
- ٦٦ شکل (٦-٣) : منحنی کالیبراسیون اندازه گیری غلظت آمونیاک
- ٧٢ شکل (١-٤) : نمودار آنالیز XRD
- ٧٥ شکل (٢-٤) : تصاویر SEM تهیه شده از نمونه پودر TiO_2 P-25 تازه و تثبیت نشده
- ٧٦ شکل (٣-٤) : تصاویر SEM تهیه شده از لیکا تازه و قبل از استفاده برای تثبیت TiO_2
- ٧٧ شکل (٤-٤): تصاویر SEM تهیه شده از نمونه TiO_2 تثبیت شده بر روی پرلیت
- ٧٨ شکل (٦-٤) : روند کاهش غلظت آمونیاک در محلول پساب در طول فرآیند تصفیه فتوکاتالیستی
- ٨١ شکل (٧-٤): تغییرات غلظت آمونیاک در پساب نسبت به زمان در تاریکی
- ٨٢ شکل (٨-٤): تغییرات غلظت آمونیاک در پساب نسبت به زمان تحت نور
- ٨٢ شکل (٩-٤): درصد حذف آمونیاک در پساب در شرایط های مختلف
- ٨٣ شکل (١٠-٤) : تاثیرات دمای کلسیناسیون بر روی بازدهی حذف فتوکاتالیستی آمونیاک در پساب
- ٨٥ نمودار (١١-٤): وابستگی حذف فتوکاتالیستی آمونیاک در پسابهای صنعتی در مقادیر مختلف pH
- ٨٦ شکل (١٢-٤): مقایسه نتایج انواع شدت نور UV بر حذف فتوکاتالیستی آمونیاک
- ٨٧ شکل (١٣-٤): تجزیه فتوکاتالیستی آمونیاک در پساب نسبت به زمان
- ٨٧ شکل (١٤-٤): تجزیه فتوکاتالیستی آمونیاک در پساب نسبت به زمان

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 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 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 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 فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی، فتوشیمیایی^۲، الکتروشیمیایی^۳ و فتوکاتالیستی^۴ 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، میکروآرگانیسم 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 روش های فتو شیمیایی و فتو کاتالیستی 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 مسئله سبب توجه دانشمندان به بررسی بیشتر فرایند القاء نور و همچنین واکنش ها که با نور شروع می

1- Fernandes, 2005; Gorgate, 2002

2- Photochemical Oxidation Processes

3- Electrochemical Oxidation Processes

4- Photocatalytic Oxidation Processes

شوند شده است. امروزه حجم عظیم مقالات منتشر شده در زمینه توسعه تکنولوژی های فتو شیمیابی (در فرایند ها زیست محیطی و بویژه در مورد تصفیه آب و هوا) و گسترش آن در مقیاس صنعتی مؤید این واقعیت است.¹

در این بین، فرآیندهای 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) به دلیل فعالیت فتوکاتالیستی زیاد، توجه بیشتری را به خود جلب کرده است.

با توجه به مطالب فوق، هدف از این تحقیق بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی در تجزیه و حذف امونیاک از یک پساب ساختگی، با استفاده از فتوکاتالیست شناخته شده نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) به صورت ثبت شده بر روی یک پایه مناسب و در یک فتوراکتور جدید با کارایی بالا می باشد. آنالیزهای تعیین مشخصات فتوکاتالیست ثبت 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 پیش رفته فتوشیمیایی و
فتوكاتالیستی

در این فصل، ابتدا با فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفت‌های طور کلی آشنا شده و سپس فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفت‌های نوری (شامل فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفت‌های فتوشیمیایی و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفت‌های فتوکاتالیستی) معرفی شده و مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۱-۱- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفت‌های

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفت‌های (AOPs)^۱ 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، قوی ترین اکسیدکننده، رادیکال هیدروکسیل می‌باشد^۲. طول عمر رادیکال هیدروکسیل خیلی کوتاه است. اما از نظر پتانسیل اکسیدکننگی 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.

۲- واکنش‌های انتشاری^۴ که در این مرحله رادیکال‌های تولید شده از مرحله قبل به رادیکال‌های آزاد دیگر تبدیل می‌گردند.

۳- واکنش‌های پایانی^۵ که در این مرحله رادیکال‌های آزاد مرحله قبل به یک ترکیب پایدار تبدیل می‌گردند.^۶

1- Advanced Oxidation Processes

2- Lergrini, 1993; De AK, 1999

3- Initiation Reaction

4- Propagation Reaction

5- Termination Reaction

6 - Blin E, 1998

از نقطه نظر سیتیکی، واکنش های مرتبط به رادیکال های (OH^{\bullet})، بسیار سریع تر از سایر اکسید کننده ها می باشد. 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 نابود کننده^۱ رادیکال (OH^{\bullet}) عمل می کند. بنابراین تخریب کامل (معدنی شدن^۲) 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 پیشرفت به عنوان فرآیند تصفیه استفاده می گردد، انجام آزمایش ها در مقیاس آزمایشگاهی یا پایلوت بر روی ترکیبات آلی مورد نظر ضروری می باشد. در ارزیابی فرآیندهای AOP، توجه به نکاتی نظری واکنش پذیری نسبی آلاینده مورد نظر با رادیکال (OH^{\bullet})، 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^۳. با توجه به این که عمر رادیکال های هیدروکسیل کم می باشد، لذا باید در محل مصرف، تولید گردد. تهیه این رادیکال ها در غلظت های بالا، قبل از آغاز عملیات اجرایی تصفیه، توصیه نمی شود. در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفت به عنوان فتوکاتالیستی تولید می گردد. یکی از روش های اکسیداسیون پیشرفت به عنوان فتوکاتالیستی تولید می گردد.

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

پتانسیل اکسیداسیون	ماده اکسید کننده	قدرت اکسیداسیون
۳/۰۳	فلوئور	۲/۲۳
۲/۸۰	رادیکال	۲/۰۶
۲/۴۲	اکسیرن اتمی ^۴	۱/۷۸
۲/۰۷	أُزن	۱/۵۲
۱/۷۸	هیدروژن	۱/۳۱
۱/۷۰	رادیکال	۱/۲۵
۱/۶۸	یرمنگنات	۱/۲۴
۱/۰۹	اسید هیپو برمو	۱/۱۷
۱/۰۷	کلرین دی	۱/۱۵
۱/۴۹	اسید هیپو	۱/۱۰
۱/۴۵	اسید هیپو یدو	۱/۰۷
۱/۳۶	کلر	۱/۰۰
۱/۰۹	برم	۰/۸۰
۰/۰۴	ید	۰/۳۹

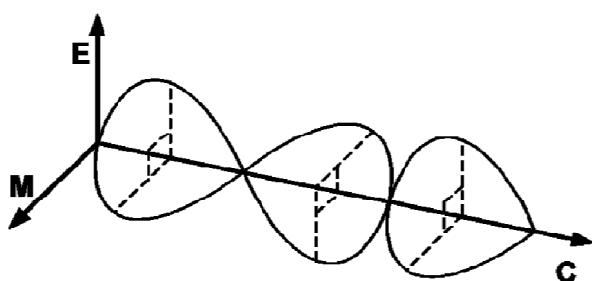
۱-۲- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی

در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی، ترکیبی از اشعه ماوراء بنفش (UV) و یک اکسیدکننده (مانند O_2 , H_2O_2 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 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 فرایندهای فتو کاتالیستی متداول در فرآیندهای تصفیه آب و فاضلاب خواهیم پرداخت.

۱-۱- نور و مفاهیم اولیه آن

انتقال انرژی از نظر کلاسیک به سه صورت هدایت^۱، جابجایی^۲ و تشعشع^۳ انجام می شود. تشعشع برخلاف دو روش دیگر نیاز به محیط مادی جهت انتقال ندارد که نمونه بارز و مشخص آن، انتقال نور خورشید به زمین می باشد.

رفتار نور را می توان از نظر بنیادی بر اساس دو مکانیسم معرفی کرد. از یک طرف براساس تعریف تشعشع الکترو مغناطیسی^۴، نور موجی است که شامل یک میدان الکتریکی^۵ (E) و یک میدان مغناطیسی^۶ (M)^۷ می باشد که عمود به هم بوده و در راستای بعد سوم که همان سرعت نور (C) می باشد در حرکت است (مطابق شکل ۱-۱).



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

- 1- Ultra Violet
- 2 -Conduction
- 3 -Convection
- 4 -Radiation
- 5 -Electromagnetic Radiation (EMR)
- 6 -Electricified
- 7 -Magnetic Field

تشعشع EMR دارای دو مشخصه مهم طول موج و فرکانس می باشد. طبق تعریف طول موج فاصله اندازه گیری شده (بر حسب متر) بین دو Peak کامل موج و فرکانس، تعداد موج های گذرنده از یک نقطه ثابت در هر ثانیه (Hertz) می باشد. رابطه طول موج و فرکانس بصورت زیر بیان می شود.

$$C = \lambda D \quad , \quad C = 3 \times 10^8 \text{ m/s} \quad (1-1)$$

که در آن C سرعت نور یا تشعشعات الکترومغناطیسی و برابر 3×10^8 متر بر ثانیه، λ طول موج و v فرکانس موج می باشند.

در طول موج های کوتاه، تشعشع الکترومغناطیس بر مواد تاثیر شیمیایی می گذارد که تئوری موج قادر به تشریح آن نمی باشد. از طرف دیگر تئوری ذره ای امواج الکترو مغناطیسی قادر به برطرف کردن این نقطه ضعف می باشد. بر اساس این تئوری انرژی الکترو مغناطیس بر پایه ذرات بنیادی بنام «فتون» انتقال می یابد. واحد انتقال انرژی تحت عنوان کوانتا^۱ بوده و بر اساس رابطه زیر تعریف می شود.

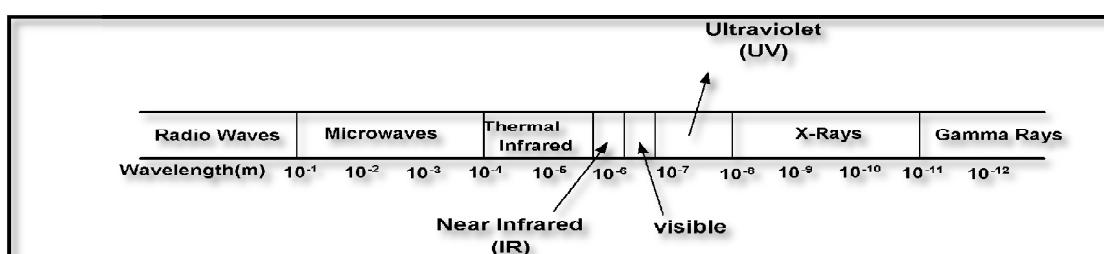
$$Q = h \times v \quad (2-1)$$

که در آن Q انرژی منتقل شده بر اساس واحد انتقال انرژی (کوانتا) و بر حسب ژول، h ثابت پلانک^۲ برابر با 6.62×10^{-38} ژول بر ثانیه و v فرکانس موج می باشند.

ارتباط بین دو مدل ذره ای و موجی تشعشع الکترومغناطیس نیز به وسیله رابطه زیر برقرار می باشد:

$$Q = h \times c / \lambda \quad (3-1)$$

همانطور که از رابطه (3-1) 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 (1-2) گستره طیف های مختلف امواج الکترومغناطیس را نشان می دهد.



شکل (1-2): گستره طیف های الکترو مغناطیس

1 -Quante

2- Planck's Constant

همانطور که از شکل (۲-۱) مشخص است، طول موج نور مرئی در محدوده ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر می باشد و تنها در این گستره چشم انسان قادر به دیدن نور می باشد. محدوده طول موج های ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر به طول موج UV معروف می باشد و بین طول موج های مرئی و x-ray قرار می گیرد. در طی سال های اخیر اشعه UV بعلت اثرات آن در یونیزه کردن ذرات و همچنین تأثیرات و کاربردهای فتوشیمیایی و فتوکاتالیستی مورد توجه بیشتری قرار گرفته است و روش های کاربردی آن در عرصه صنعتی و حتی زندگی روزمره بشری متمرث مر واقع شده است.

۱-۱-۲- اشعه ماوراء بمنفس 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 عموما 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 موج های 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 عموما 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.^۲ نور UV علاوه بر تأثیر فتو شیمیایی، در انجام واکنش های شیمیایی، در نیمه هادی ها نیز (به عنوان کاتالیست) باعث تأثیرات فتوکاتالیستی در واکنش ها 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 فتوکاتالیستی)، مورد بررسی قرار می گیرد.

1- Black - Light

2- Unkroth et al, 1997