

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



دانشکده فنی مهندسی
گروه مهندسی شیمی

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

عنوان پایان نامه

**حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌ی آمونیاکی با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیم داپ شده با
نیترژن بر پایه لیکا**

استاد راهنما:

دکتر شهرام شریف نیا

نگارش:

علیمراد کمرخانی

بهمن ۱۳۹۱

- سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.
- از استاد ارجمند جناب آقای دکتر شهرام شریف نیا که در تمامی مراحل این پروژه مرا از راهنمایی های خود بهره مند ساختند کمال امتنان و تشکر را دارم و برای ایشان از خداوند متعال توفیق روزافزون مسئلت دارم.

تقدیم به

پسر آرین

امید بخش جانم که آسایش او آرامش من است و یادش خاطر من را نور باران می کند.

چکیده

در این تحقیق تجزیه فتوکاتالیستی آمونیاک با استفاده از نانو ذرات TiO_2 داپ شده با نیتروژن به صورت تثبیت شده بر روی پایه لیکا که دارای دارای درصد تخلخل حدود ۸۵٪ و قابلیت شناور بودن است، تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفته است. آزمایشها در یک راکتور batch، در فاز مایع و تحت تابش نور مرئی انجام شد. از روش های اسپکتروفوتومتری، تیتراسیون و IC برای اندازه گیری غلظت آمونیاک و محصولات استفاده شد. ارزیابی کارایی راکتور و فتوکاتالیست آماده شده از طریق انجام آزمایشهای تجزیه آمونیاک در تعدادی شرایط اولیه (غلظت اولیه ماده آلاینده، اثر شدت نور مرئی و pH اولیه) با انجام ۱۶ آزمایش جداگانه مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ۸ آزمایش شاهد برای حصول اطمینان از اثر فتوکاتالیستی، فتوکاتالیست آماده شده 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، آنالیز UV-Vis؛ جهت تعیین مقدار جذب نور مرئی نمونه ها انجام شد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه ای بر روشهای تصفیه پساب های صنعتی
۲	۱-۱- مقدمه
۲	۲-۱- روشهای فیزیکی
۲	۳-۱- روشهای بیولوژیکی
۲	۱-۳-۱- تصفیه بیولوژیکی هوازی
۲	۲-۳-۱- تصفیه بیولوژیکی غیر هوازی
۳	۴-۱- روشهای شیمیایی
۳	۱-۴-۱- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته
۵	۲-۴-۱- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته غیر فتو شیمیایی
۶	۳-۴-۱- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتو شیمیایی
۹	۴-۴-۱- فرایند های اکسیداسیون فتوکاتالیستی
۱۰	۱-۴-۴-۱- نیمه هادیها
۱۴	۲-۴-۴-۱- فرایند UV/TiO_2
۱۴	۳-۴-۴-۱- مکانیسم واکنش های فتوکاتالیستی
۱۸	۴-۴-۴-۱- کاربرد فتوکاتالیست ها
۱۹	۵-۴-۴-۱- مزایای و معایب فرآیندهای فتوکاتالیستی
۲۰	۶-۴-۴-۱- خواص یک فتوکاتالیست مناسب
۲۰	۷-۴-۴-۱- فتوکاتالیست های بررسی شده
۲۱	۸-۴-۴-۱- فتوکاتالیستهای معلق و تثبیت شده
۲۳	۹-۴-۴-۱- دوز بهینه کاتالیست
۲۳	۱۰-۴-۴-۱- اثر اکسیژن محلول
۲۴	۱۱-۴-۴-۱- اثر pH
۲۴	۱۲-۴-۴-۱- اثر حرارت بر ساختار دی اکسید تیتانیوم
۲۵	۱۳-۴-۴-۱- سینتیک فتوکاتالیستی
۲۵	۱۴-۴-۴-۱- تخریب و حذف فتوکاتالیستی آمونیاک
	فصل دوم: تئوری داپ کردن نیتروژن
۲۷	۱-۲- مقدمه
۳۰	۲-۲- داپ کردن نیتروژن
۳۰	۳-۲- مدل‌های نظری برای داپ شدن نیتروژن
۳۱	۱-۳-۲- طول پیوند
۳۲	۲-۳-۲- آنالیز XPS
۳۳	۳-۳-۲- جاهای خالی اتمهای اکسیژن
۳۴	۴-۳-۲- دینامیک TiO_2 تحت تابش

۳۸ ۴-۲- نقش داپ شدن نیتروژن و مکانهای خالی اکسیژن در فعالیت فتوکاتالیستی

فصل سوم: حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌های آمونیایی و مروری بر مقالات گذشته

۴۳ ۱-۳- مقدمه
۴۳ ۲-۳- آمونیاک
۴۷ ۳-۳- حذف فتوکاتالیستی آمونیاک
۴۹ ۴-۳- مروری بر مقالات گذشته
۴۹ ۱-۴-۳- حذف فتوکاتالیستی آمونیاک در فاز مایع

۶۱ ۲-۴-۳- حذف فتوکاتالیستی در فاز گاز

فصل چهارم: مواد و روشهای آزمایش

۷۰ ۱-۴- مواد و روش ساخت فتوکاتالیست

۷۰ ۱-۱-۴- فتوکاتالیست

۷۱ ۲-۱-۴- پایه (نگهدارنده) فتوکاتالیست

۷۲ ۳-۱-۴- روش ساخت فتوکاتالیست

۷۴ ۲-۴- فتوراکتور، ملحقات و آزمایش های تصفیه فتوکاتالیستی

۷۴ ۱-۲-۴- فتوراکتور

۷۶ ۲-۲-۴- ملحقات فتوراکتور و آزمایش های تصفیه فتوکاتالیستی

۷۷ ۳-۴- روش های آنالیز و اندازه گیری ها

۷۷ ۱-۳-۴- آنالیزهای تعیین مشخصات فتوکاتالیست تثبیت شده

۷۷ ۱-۱-۳-۴- آنالیز XRD

۷۸ ۱-۱-۳-۴- آنالیز SEM

۷۹ ۲-۳-۴- اندازه گیری های شاخصهای پساب در فرآیندهای تصفیه فتوکاتالیستی

۷۹ ۱-۲-۳-۴- اندازه گیری غلظت آمونیاک به روش اسپکتروفتومتری

۸۱ ۲-۲-۳-۴- اندازه گیری غلظت آمونیاک به روش تیتراسیون

۸۲ ۳-۴- لیست آزمایش های انجام شده

فصل پنجم: نتایج و بحث

۸۵ ۱-۵- نتایج آنالیزهای مشخصات فتوکاتالیست تقویت و تثبیت شده

۸۵ ۱-۱-۵- نتایج آنالیز XRD

۸۶ ۲-۱-۵- نتایج آنالیز SEM

۹۰ ۳-۱-۵- آنالیز طیف سنجی UV-Vis

۲-۵- آزمایش های بررسی کاهش غلظت آمونیاک نسبت به زمان در شرایط کاتالیست های مختلف و تابش متغیر

۹۱ ۱-۲-۵- تاثیر هوادهی در حذف آمونیاک در شرایط تاریکی

۹۱ ۲-۲-۵- تاثیر دانه های لیکا به تنهایی در حذف آمونیاک تحت نور UV

۹۱ ۳-۲-۵- تاثیر پودر TiO₂ به تنهایی در حذف آمونیاک تحت نور UV

۴-۲-۵- تاثیر عملکرد کاتالیست TiO₂/Leca تحت تابش نور UV و تابش نور مرئی در حذف آمونیاک

۹۱	
۹۲	۵-۲-۵- تاثیر عملکرد پودر N-TiO ₂ تحت تابش نور مرئی در حذف آمونیاک
۹۲	۵-۲-۶- تاثیر عملکرد کاتالیست N-TiO ₂ /Leca تحت تابش نور مرئی و تاریکی در حذف آمونیاک
۹۴	۵-۲-۷- اندازه گیری غلظت محصولات واکنش فتوکاتالیستی
۹۴	۵-۳- مشخص کردن شرایط بهینه آزمایشی
۹۶	۵-۴- بررسی اثر pH اولیه
۹۸	۵-۵- نتایج آزمایش‌های بررسی اثر غلظت اولیه آمونیاک
۹۸	۵-۶- بررسی اثر شدت نور مرئی بر تجزیه فتوکاتالیستی آمونیاک
۱۰۰	۵-۷- بررسی حذف فتوکاتالیستی آمونیاک با افزایش زمان تابش اشعه
۱۰۱	۵-۸- بررسی سنتیکی حذف آمونیاک
	فصل ششم: نتیجه گیری و پیشنهادات
۱۰۵	نتیجه گیری
۱۰۶	پیشنهادات
	مراجع

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۷	شکل (۱-۱). نمودار الگوی رفتاری تشعشع الکترومغناطیسی (EMR) بر اساس مدل موجی نور
۸	شکل (۲-۱): گستره طیف های الکترومغناطیس
۱۱	شکل (۳-۱). نمودار تشکیل زوج الکترون و حفره در ترازهای الکترونی یک نیمه هادی در اثر برخورد فوتون نوری با انرژی مناسب
۱۳	شکل (۴-۱). ساختار کریستالی (a) آاناتاز (b) روتایل (c) بروکیت
۱۸	شکل (۵-۱): شمای کلی از مکانیسم فتوکاتالیستی TiO_2
۲۸	شکل (۱-۲). مقالات <i>ISI</i> منتشر شده مربوط به داپ کردن چهار عنصر غیر فلزی نیتروژن، کربن، بور و فلوئور
۲۹	شکل (۲-۲). تاثیر داپ کردن فلزات و غیرفلزات بر اندازه شکافت باند
۲۹	شکل (۳-۲). روش تهیه کاتالیست داپ شده به روش سل-ژل
۳۱	شکل (۴-۲). تفاوت ساختار در حالت های (a) بدون داپ (b) جانشینی (c) بین پیوندی برای کریستال های آاناتاز
۳۳	شکل (۵-۲). آنالیز <i>XPS</i> برای کاتالیست های داپ شده به روش های مختلف (<i>NT1, NT2, NT3</i>) و حالت بدون داپ <i>PT</i>
۳۵	شکل (۶-۲). جهت میدان مغناطیسی در (a) مواد پارامغناطیس (b) مواد فرومغناطیس (c) مواد دیامغناطیس
۳۶	شکل (۷-۲). طیف <i>EPR</i> گونه های $a N_b^*$ در تاریکی (b) در خلاء و تحت تابش تکفام آبی (c) تحت همان تابش و در حضور اکسیژن (d) بعد از حذف اکسیژن اضافی محیط
۳۸	شکل (۸-۲). ترازهای انرژی در خلال تابش مرئی به نمونه $a N - TiO_2$ در شرایط خلاء (b) در حضور O_2 محیط
۴۰	شکل (۹-۲). ساختار پیشنهادی برای انواع داپ نیتروژن و فعالیت فتوکاتالیست در نور مرئی
۵۰	شکل (۱-۳). مکانیسم تجزیه فتوکاتالیستی آمونیاک محلول در آب بوسیله کاتالیست $Pt - TiO_2$
۵۶	شکل (۲-۳). سرعت اولیه اکسیداسیون محلول NH_3/NH_4^+ بر حسب غلظت کاتالیست مصرفی و در شرایط $pH = 10/2$ و غلظت های اولیه $9/38 \times 10^{-5}$ تا $9/76 \times 10^{-5}$ مولار
۵۷	شکل (۳-۳). تغییرات غلظت محلول NH_3/NH_4^+ با زمان در PH های مختلف (مقدار کاتالیست مصرفی $3 g/L$)
۶۰	شکل (۴-۳). تجزیه فتوکاتالیستی محلول $0/1M$ آمونیاک در حضور $Pt - TiO_2$ و تشکیل N_2, H_2
۶۰	شکل (۵-۳). اثر حضور فلزات بر فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 در تجزیه محلول آمونیاک و تولید H_2
۶۱	شکل (۶-۳). اثر pH محلول بر فعالیت فتوکاتالیستی $Pt - TiO_2$ در تجزیه محلول آمونیاک و تولید H_2
۶۴	شکل (۷-۳). نمودار تجزیه آمونیاک بوسیله فتوکاتالیست (در اکسیژن اتمسفر)
۶۴	شکل (۸-۳). مکانیسم مراحل تجزیه آمونیاک گازی با اکسید نیتروژن بوسیله فتوکاتالیست
۷۱	شکل (۱-۴): شکل ظاهری دانه های لیکا
۷۴	شکل (۲-۴). روش تهیه فتوکاتالیست $(N - TiO_2)/Leca$
۷۵	شکل (۳-۴): شمایی از فتوراکتور طراحی شده
۷۶	شکل (۴-۴): طیف لامپ بخار جیوه استفاده شده در این پژوهش
۸۰	شکل (۵-۴): نمودار طیف جذب آمونیاک در غلظت $2 ppm$ توسط دستگاه اسپکتروفتومتر
۸۱	شکل (۶-۴): منحنی کالیبراسیون اندازه گیری غلظت آمونیاک
۸۵	نمودار (۱-۵). نمودارهای <i>XRD</i> مربوط به (a) نمونه مرجع ($TiO_2 - P25$) (b) نمونه داپ شده با نیتروژن ($N - TiO_2$)
۸۷	شکل (۲-۵). تصاویر <i>SEM</i> مربوط به دانه های لیکا با بزرگنمایی های (a) 100 برابر (b) $1k$ (c) $2k$ و (d) $5k$

- شکل (۳-۵). تصاویر SEM مربوط به دی اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر روی لیکا با بزرگنمایی های
- ۸۸ a (۵۰۰ برابر b $2k$ c $10k$ و d $30k$)
- شکل (۴-۵). تصاویر SEM مربوط به دی اکسید تیتانیوم تقویت شده با نیتروژن و تثبیت شده بر روی لیکا
- ۸۹ با بزرگنمایی های a (۵۰۰ برابر b $2k$ c $10k$ و d $30k$)
- ۹۰ شکل (۵-۵). نمودار طیف سنجی UV-Vis برای نمونه های مرجع و داپ شده.
- ۹۳ نمودار (۶-۵). حذف آمونیاک در شرایط مختلف
- ۹۳ نمودار (۷-۵). نمودار فعالیت فتوکاتالیستی برای دو نمونه داپ شده (۰/۵ مولار) و مرجع تحت تابش نور مرئی
- ۹۵ نمودار (۸-۵). تاثیر دمای کلسیناسیون بر فعالیت فتوکاتالیستی
- ۹۶ نمودار (۹-۵). تاثیر غلظت محلول گوانیدن کربنات بر فعالیت فتوکاتالیستی
- شکل (۱۰-۵). وابستگی حذف فتوکاتالیستی آمونیاک در پساب در مقادیر مختلف pH (آزمایش در شرایط،
- ۹۸ 900 cc محلول $0/019$ مولار (320 ppm) آمونیاک، دمای کمتر از 25 درجه سانتیگراد و 180 دقیقه زمان واکنش) شکل (۱۱-۵). روند کاهش غلظت آمونیاک در محلول پساب در طول فرآیند تصفیه فتوکاتالیستی در غلظت های 85 ، 170 ، 320 و 510 ppm (شرایط آزمایش 900 mL محلول آمونیاک، $32/5$ گرم فتوکاتالیست، لامپ جیوه فشار بالا 125 W و $T < 25^\circ\text{C}$)
- ۹۹ شکل (۱۲-۵). مقایسه نتایج انواع شدت نور مرئی بر حذف فوتوکاتالیستی آمونیاک (آزمایش در شرایط، 900 cc محلول 320 ppm آمونیاک، $32/5$ گرم کاتالیست $N - TiO_2/LECA$ ، $pH = 10/6$ و دمای کمتر از 25 درجه سانتیگراد)
- ۹۹ شکل (۱۳-۵). تجزیه فوتوکاتالیستی آمونیاک در پساب نسبت به زمان (آزمایش در شرایط، 900 cc محلول $0/019$ مولار آمونیاک، $32/5$ گرم کاتالیست $N - TiO_2/LECA$ ، لامپ 125 وات، دمای کمتر از 25 درجه سانتیگراد و $pH = 10/6$)
- ۱۰۰ شکل (۱۴-۵). نتایج بررسی سنتیکی (معادله سرعت درجه اول) حذف آمونیاک
- ۱۰۲ شکل (۱۵-۵). نتایج بررسی سنتیکی (معادله سرعت درجه دوم) حذف آمونیاک
- ۱۰۳

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۵	جدول (۱-۱): پتانسیل اکسیداسیون اکسیدکننده ها به همراه قدرت اکسیداسیون نسبی آنها
۱۲	جدول (۲-۱). بعضی از خواص سه شکل کریستالی دی اکسید تیتانیوم
۱۹	جدول (۳-۱): انرژی فاصله تراز های برخی نیمه هادیهای استفاده شده به عنوان فتوکاتالیست
۴۷	جدول (۱-۳). حدود مجاز آمونیاک در آب شیرین
۵۸	جدول (۲-۳). پارامترهای بررسی شده در حذف فتوکاتالیستی محلول NH_3/NH_4^+ و مقادیر بهینه آنها
۵۹	جدول (۳-۳). خلاصه ای از کارهای انجام شده در رابطه با حذف فتوکاتالیستی آمونیاک
۷۰	جدول (۱-۴): مشخصات فیزیکی و شیمیایی فتوکاتالیست $TiO_2/Degussa\ P-25$
۷۱	جدول (۲-۴): آنالیز شیمیایی دانه های لیکا ($LECA$)
۸۳	جدول (۳-۴): آزمایش های تصفیه فتوکاتالیستی انجام شده به همراه شرایط اولیه و عملیاتی آنها
۸۶	جدول (۱-۵). درصد فاز آناز و اندازه متوسط بلور برای هر دو نمونه مرجع و داپ شده
۱۰۱	جدول (۲-۵). نتایج جهت تعیین مدل سنتیکی شبه درجه یک
۱۰۳	جدول (۳-۵). نتایج جهت تعیین مدل سنتیکی شبه درجه دو

پیش‌گفتار

امروزه پیشرفت‌های حاصله در علوم و فناوری‌های مختلف و استفاده از آنها در صنعت، موجب پیدایش و افزایش مواد و مولکول‌های آلاینده و خطرناک جدیدی شده که می‌توانند 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 می‌شوند که عمدتاً از واحدهای صنایع غذایی، صنایع نساجی، صنایع کاغذ سازی، صنایع دارو سازی، صنایع تولید روغن و کُک سازی، پالایشگاه‌های نفت، مجتمع‌های 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 می‌شود. از طرف دیگر، با توجه به افزایش محدودیت‌های ناشی از قوانین جدید و سخت‌گیرانه زیست محیطی به منظور حفظ تعادل اکوسیستم طبیعی، نیاز به روش‌های تصفیه‌ای جدیدی می‌باشد که بتوانند این مواد را حذف و یا حداقل به موادی با مولکول‌های کوچک‌تر و قابل تصفیه‌تر تبدیل نمایند. روش‌های متعارف و متداول تصفیه مانند روش‌های زیستی، برای تصفیه پساب‌های 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 (پرخطر) به شکل دیگر (کم‌خطر) تبدیل می‌کنند [۱،۲].

استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی^۱، فتوشیمیایی^۲، الکتروشیمیایی^۳ و فتوکاتالیستی^۴ جهت تصفیه فاضلاب‌های حاوی آلاینده‌های خطرناک، از جمله جدیدترین و آخرین راه‌حل‌ها برای حذف کامل این آلاینده‌ها مطرح می‌باشند. با این وجود، این روش‌ها 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، میکروارگانیسم‌ها بدون افزایش مقدار قابل ملاحظه‌ای ماده شیمیایی و فقط با کمک اکسیژن (تا هنگامی که سوبسترات آلی وجود دارد) واکنش اکسیداسیون را ادامه می‌دهند، در حالی که انجام این عمل توسط واکنش‌های اکسیداسیون شیمیایی، فتوشیمیایی، الکتروشیمیایی و فتوکاتالیستی مستلزم صرف هزینه فراوان تجزیه کامل آلاینده‌ها می‌باشد [۳].

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 امکان‌پذیر ساخته است و این مسئله سبب توجه دانشمندان به بررسی بیشتر فرایند القاء نور و همچنین واکنش‌ها که با نور شروع می‌شوند شده است. امروزه حجم عظیم مقالات منتشر شده در زمینه توسعه تکنولوژی‌های فتوشیمیایی (در فرایند‌ها زیست محیطی و بویژه در مورد تصفیه آب و هوا) و گسترش آن در مقیاس صنعتی مؤید این واقعیت است.

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

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. آمونیاک و مشتقات آن از آلاینده های خطرناک آب محسوب گردیده و حذف بیولوژیکی آنها نیز با مشکل روبرو است. از این رو ماده مناسبی جهت مقایسه عملکرد، به کار گیری فتوکاتالیست های مختلف یا شکل های مختلف از یک فتوکاتالیست می باشد.

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 دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) داپ شده با نیتروژن به صورت تثبیت شده بر روی لیکا به عنوان پایه و در یک فتوراکتور جدید با کارایی بالا تحت تابش نور مرئی می باشد.

در این تحقیق ابتدا مقدمه ای بر روشهای تصفیه پسابهای صنعتی ارائه می گردد و انواع واکنشهای شیمیایی نوری، مورد بررسی قرار می گیرد و با معرفی نوعی از ساختار نیمه هادی ها عملکرد آنها به عنوان کاتالیست در حضور تابش نور مرئی (جهت استفاده بهینه از نور خورشید) و اشعه فرابنفش مورد بررسی قرار می گیرد. در فصل دوم تئوری داپ کردن نیتروژن و نقش آن در فعال کردن فتوکاتالیست در نور مرئی ارائه می گردد. فصل سوم اختصاص به مروری بر مقالات گذشته در رابطه با حذف فتوکاتالیستی آمونیاک دارد. در فصل چهارم خصوصیات مواد و روشهای آزمایش ارائه می گردد. فصل پنجم به بررسی نتایج آزمایشگاهی و خصوصیات کاتالیست ساخته شده اختصاص دارد در این فصل 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 و آنالیز UV-Vis جهت تعیین قدرت جذب طول موجها توسط فتوکاتالیست، 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 مانند غلظت، pH، شدت تابش و ... بر روی واکنش تجزیه فتوکاتالیستی آمونیاک بررسی می گردد و در فصل ششم نتیجه گیری و پیشنهادات ارائه شده است.

فصل اول

مقدمه ای بر روشهای تصفیه پسابهای صنعتی

۱-۱- مقدمه

در فرآیندهای تصفیه پساب با استفاده از تکنولوژی های شناخته شده خواص و کیفیت آن افزایش می یابد که بدین منظور نیاز به جمع آوری پسابها در تصفیه خانه مرکزی است تا فرایندهای مختلفی بر روی آن انجام گیرد. این فرایندها می توانند بصورت پیوسته^۱ یا غیر پیوسته^۲ و یا تلفیقی از چند روش تصفیه باشد. در این فصل، ابتدا روشهای کلی تصفیه پسابهای صنعتی شامل روشهای فیزیکی، روشهای بیولوژیکی و روشهای شیمیایی بیان می شوند سپس با فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به طور کلی آشنا شده و در آخر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی معرفی شده و مورد بررسی قرار می گیرند.

۱-۲- روشهای فیزیکی

به روش هایی که طی آنها از نیروها و ویژگی های فیزیکی مواد برای حذف آنها استفاده می شود. روش های فیزیکی گویند. هوادهی، تبخیر(جداسازی بر اساس اختلاف نقطه جوش و فراریت)، آشغالگیری، غربالگری، فیلتراسیون، غشا (جداسازی بر اساس اندازه ذرات تا نانومتر)، شناور سازی و ته نشینی نمونه هایی از روشهای فیزیکی تصفیه فاضلاب هستند.

۱-۳- روشهای بیولوژیکی

به آن دسته از روش هایی که در آنها از فرآیندهای بیولوژیکی برای حذف آلاینده ها استفاده می شود، روش های بیولوژیکی می گویند. روش های بیولوژیکی به دو دسته کلی هوازی و بی هوازی تقسیم بندی می شود.

۱-۳-۱- تصفیه بیولوژیکی هوازی: سیستم های تصفیه بیولوژیکی هوازی شامل هوادهی، لجن

فعال و صافی های بیولوژیکی استخرهای اکسیداسیون و سیستم های چرخان می باشند. در این روش میکروارگانیسم ها عامل اصلی واکنش های تجزیه مواد آلی هستند و انرژی حاصل از این سوخت و ساز برای ادامه حیات اعمال زیستی آنها بکار می رود. و محصولات حاصل از این سوخت و ساز مواد پایداری نظیر دی اکسید کربن، آب و آمونیاک می باشند. قسمتی از مواد آلی نیز برای ساخت و سنتز سلول های جدید مورد استفاده قرار میگیرند.

۱-۳-۲- تصفیه بیولوژیکی غیر هوازی: سیستم های تصفیه بیولوژیکی هوازی، سیستم های

بسیار مناسبی برای حذف آلودگی های مواد آلی موجود در پساب هستند ولی مشکلاتی را نیز در بر دارند که یکی از آنها موضوع دفع لجن تولید شده می باشد که در حد بالایی از هزینه ها و فضای تصفیه خانه را به

¹ -Continuous or Flow

² -Batch or close

خود اختصاص می دهد. در تصفیه بیولوژیکی غیر هوازی پساب با تعداد زیادی از میکروارگانیسم ها مخلوط می شود که در این روش هوا دخالتی ندارد در این روش باکتری ها رشد می کنند و مواد آلی موجود در پساب را به دی اکسید کربن و گاز متان تبدیل می کنند. بر خلاف روش هوازی تصفیه پساب، در تصفیه غیر هوازی انرژی مورد نیاز میکروارگانیسم ها بسیار کمتر است و در نتیجه رشد این باکتری ها از آهنگ کمتری برخوردار است و قسمت کوچکتري از پساب به سلول های جدید تبدیل می شوند و قسمت بیشتری از پساب، قابل تجزیه به گاز متان و دی اکسید کربن می باشد. تغییر و تبدیل به گاز متان نشانگر تثبیت پساب می باشد و از آنجا که گاز متان غیر محلول و فرار است می توان آن را جمع آوری کرده و به عنوان منبع انرژی گرمایی مورد استفاده قرار داد.

از امتیازات تصفیه به روش غیر هوازی می توان به تولید کم سلول های بیولوژیکی به عنوان لجن، احتیاج کم به مواد غذایی معدنی، عدم احتیاج به اکسیژن و وسایل هوادهی و تولید گاز متان به عنوان محصول نهایی اشاره کرد.

همچنین از معایب تصفیه به روش غیر هوازی نسبت به روش تصفیه هوازی نیاز به دمای بالاتر در این فرآیند است و دمای مورد قبول حدود ۹۵-۸۵ درجه فارنهایت می باشد. عیب های دیگر این روش تولید گاز سولفید هیدروژن که دارای بوی نامطبوع و رشد نسبتا کند باکتری های تولید کننده گاز متان است لذا مدت زمان طولانی تری جهت شروع و بکار اندازی واحدهای تصفیه احتیاج است [۴].

۱-۴-۱- روشهای شیمیایی

به روش هایی که در آنها برای حذف آلاینده ها از مواد و واکنش های شیمیایی استفاده می شود، روش های شیمیایی گفته می شود. روشهای کلر زنی، جذب شیمیایی، تبادل یونی، رسوب گذاری، انعقاد و لخته سازی، تنظیم pH (خنثی سازی)، الکتروشیمیایی و اکسیداسیون شیمیایی و فتوشیمیایی جزء روش های شیمیایی محسوب می گردند، که به تفصیل به بررسی واکنشهای اکسیداسیون پیشرفته می پردازیم.

۱-۴-۱-۱- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ (AOPs) که از دهه ۱۹۷۰ شناخته شده است به فرآیندهای 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 اکسیداسیون بالای رادیکال های هیدروکسیل (معادل ۲/۸۰ ولت) می باشد. پتانسیل اکسیداسیون برخی اکسیدکننده های متداول در جدول (۱-۱) ارائه شده است. با توجه به این جدول مشاهده می شود که بعد از فلونور، قوی ترین اکسیدکننده، رادیکال هیدروکسیل می باشد.

¹ - Advance Oxidation Process

طول عمر رادیکال هیدروکسیل خیلی کوتاه است. اما از نظر پتانسیل اکسیدکنندگی 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.

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

۲- واکنش های انتشاری که در این مرحله رادیکال های تولید شده از مرحله قبل به رادیکال های آزاد دیگر تبدیل می گردند و ترکیبات پایدار را به وجود می آورند.

۳- واکنش های پایانی^۲ که در این مرحله رادیکال های آزاد مرحله قبل به یک ترکیب پایدار تبدیل می گردند [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^۳ رادیکال OH^{\bullet} عمل می کنند، بنابراین تخریب کامل (معدنی شدن)^۴ 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.

در ارزیابی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، 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 [۵].

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 فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته تصفیه پساب، در فرایندهای اکسیداسیون امکان تولید رادیکال هیدروکسیل به روشهای مختلف وجود دارد، که می توان آنها را به دو گروه فتوشیمیایی و غیر فتوشیمیایی تقسیم نمود.

¹- Initiations Reaction

²- Termination Reaction

³- Scavengers

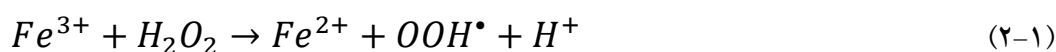
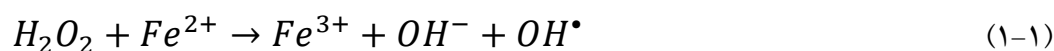
⁴- Mineralization

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

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

۱-۴-۲- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته غیر فتوشیمیایی

در این فرایندها از واکنشهای شیمیایی جهت تولید رادیکال هیدروکسیل استفاده می شود که واکنش فنتون یکی از معروفترین آنهاست واکنش فنتون یکی از مشهورترین روش های اکسیداسیون شیمیایی باشد. این روش اولین بار توسط H.J.H. Fenton در سال ۱۸۹۴ طی تحقیقاتش بر اکسیداسیون اسید تارتاریک^۱ به کمک مخلوط پراکسید هیدروژن و نمک های آهن معرفی گردید. استفاده از این واکنش در کاربردهای زیست محیطی به تازگی مورد توجه قرار گرفته است. در محیط زیست این واکنش به صورت ساده آن شناخته می شود (واکنش های شماره (۱-۱) تا (۳-۱)) که نشان دهنده روش اصلی تولید رادیکال به کمک واکنش فنتون می باشد [۶].



¹ -Threatic Acid

در مقایسه با دیگر روش ها، واکنش فنتون دارای مزیت های زیادی می باشد H_2O_2 ماده ای دوستار طبیعت است، زیرا به آرامی به اکسیژن و آب تبدیل می شود. علاوه بر این، Fe^{2+} که معمول ترین فلز به کار رفته در این واکنش می باشد، ماده ای فراوان با سمیت کم و تصفیه پذیری آسان از آب می باشد. از سولفات آهن و دیگر نمکهای آهن به عنوان منبع تامین یون آهن استفاده می شود. از مزایای فرایند فنتون در مقایسه با سایر واکنش های اکسیداسیون پیشرفته کوتاه بودن زمان واکنش است همچنین غیر سمی و ارزان بودن ترکیبات آن (آهن و پروکسید هیدروژن) سادگی کنترل و راهبری آن و نیز کاهش مصرف انرژی به علت خاصیت کاتالیزوری آهن بنحو گسترده ای جهت تصفیه فاضلاب های بسیار آلوده نظیر کاغذ سازی و صنایع دارو سازی مورد استفاده قرار می گیرد. از اکسیداسیون فنتون برای تخریب بسیاری از مواد آلی مانند کلرو بنزن، پلی ونیل الکل، الکیل بنزن، سولفونات، فرمیک اسید، استیک اسید، نیترو بنزن، کلروفل، دی کلروفل و بسیاری از مواد آلی دیگر استفاده شده است [۷۸].

۱-۴-۳- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی

این فرآیندها به دو دسته اکسیداسیون فتوشیمیایی و اکسیداسیون فتوکاتالیستی تقسیم می شوند در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی، ترکیبی از اشعه ماوراء بنفش^۱ و یک اکسیدکننده (مانند O_3 ، H_2O_2 و ...) در غالب موارد، سبب تولید رادیکال های هیدروکسیل و ادامه واکنش ها (اکسیداسیون و تخریب آلاینده ها در فرآیندهای تصفیه پساب) با این رادیکال خواهد شد. اما در فرآیندهای اکسیداسیون فتوکاتالیستی از یک نیمه هادی به عنوان کاتالیست مانند (ZnO, TiO_2, \dots) در حضور اشعه ماوراء بنفش یا نور مرئی^۲ جهت تولید رادیکال هیدروکسیل استفاده می شود و نیازی به حضور اکسید کننده نمی باشد، هرچند که حضور اکسیدکننده باعث افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل و افزایش سرعت واکنش می شود. 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 فرایند های فتوکاتالیستی متداول در فرآیندهای تصفیه آب و فاضلاب خواهیم پرداخت.

نور و مفاهیم اولیه آن

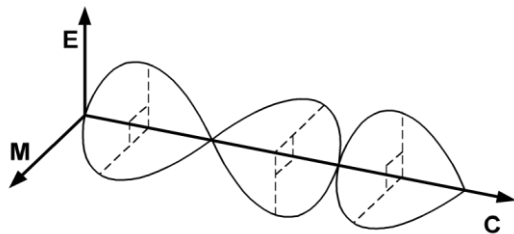
انتقال انرژی از نظر کلاسیک به سه صورت هدایت^۳، جابجایی^۱ و تشعشع^۲ انجام می شود. تشعشع برخلاف دو روش دیگر نیاز به محیط مادی جهت انتقال ندارد که نمونه بارز و مشخص آن، انتقال نور خورشید به

^۱ - Ultra Violet

^۲ - Visible Light

^۳ - Conduction

زمین می باشد. رفتار نور را می توان از نظر بنیادی بر اساس دو مکانیسم معرفی کرد. از یک طرف بر اساس تعریف تشعشع الکترو مغناطیسی^۳، نور موجی است شامل یک میدان الکتریکی^۴ (E) و یک میدان مغناطیسی (M)^۵ 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

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

$$C = \lambda \cdot \nu \quad (۴-۱)$$

که در آن C سرعت نور یا تشعشعات الکترومغناطیسی و برابر 3×10^8 m/s، λ طول موج و ν فرکانس موج می باشد.

در طول موجهای 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 « فوتون » انتقال می یابد. واحد انتقال انرژی تحت عنوان کوانتا^۶ بوده و بر اساس رابطه زیر که به رابطه پلانک معروف است تعریف می شود.

$$E = h\nu \quad (۵-۱)$$

¹- Convection

²- Radiation

³- Electromagnetic Radiation (EMR)

⁴- Electric field

⁵- Magnetic Field

⁶-Quanta