

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فنی مهندسی
گروه مهندسی شیمی

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

عنوان پایان نامه:

**تجزیه فتو کاتالیستی هیدروکربن‌های آلیفاتیک با استفاده از نانوذرات TiO_2 داپ
شده با نیتروژن در فاز گاز**

استاد راهنما:

دکتر شهرام شریف نیا

نگارش:

مریم آرد

مهر ماه ۱۳۹۲

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

تقدیم به مادر عزیزم

به پاس تعبیر عظیم و انسانی از کلمه ایثار و از خودگذشتن
به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودش که در این سردترین
روزگاران بهترین پشتیبان است
به پاس قلب بزرگش که فریاد رس است و سرگردانی و ترس در
پناهِش به شجاعت می گراید
و به پاس محبت های بی دریغش که هرگز فروکش نمی کند

به همسر گرامیم

که در سایه همیاری و همدلی او به این منظور نائل شدم .

با سپاس از استاد کراتقدر:

جناب آقای دکتر شریف نیا

چکیده

در این تحقیق کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی در تجزیه و حذف هگزان ، با استفاده از نانوذرات TiO_2 به صورت داپ شده با نیتروژن (N doped-TiO_2) تحت تابش نور مرئی مطالعه شده و مقایسه عملکرد آن در یک فتوراکتور bach با کارایی بالا در دمای پایین و فشار کل 3 barg با عملکرد فتوکاتالیست TiO_2 تحت تابش نور مرئی و نیز UV و همچنین فتوکاتالیست TiO_2 داپ شده با نیتروژن تحت تابش نور UV بررسی شده است. در این تحقیق فتوکاتالیست روی یک توری از جنس استیل ضد زنگ به عنوان پایه ، پوشش داده شده است. H_2O و CO_2 به عنوان محصولات اصلی مشاهده شده اند. آنالیزهای GC-FTIR و TCD/FID برای اندازه گیری غلظت و شناسایی گونه های موجود در محیط واکنش به کار رفت. همچنین آنالیزهای XRD ، SEM ، XRF و UV-vis برای تعیین مشخصات و بررسی تعیین حضور اتم های N بر روی ساختار شیمیایی و جذب نور نمونه ها انجام شد. نتایج حاصل، بیانگر تاثیر مثبت داپ کردن نیتروژن بر هر دو خاصیت جذب نور و فعالیت تحت تابش بود. همچنین اثر غلظت اولیه ماده آلاینده بر روی میزان تبدیل فتوکاتالیستی ماده اولیه در سه مرحله ارزیابی شد. نتایج آزمایشگاهی نشان دادند که نیتروژن داپ کردن فتوکاتالیست در مجاورت نور مرئی درصد تبدیل هگزان را بطور قابل توجهی افزایش می دهد که بیشترین درصد-تبدیل هگزان تحت این شرایط و برابر ۹۸٪ به دست آمد.

فصل اول: فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی و فتوکاتالیستی

۲	۱-۱- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته.....
۴	۲-۱- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی.....
۵	۱-۲-۱- رابطه ساختمان شیمیایی و طیف جذب نور.....
۶	۳-۱- فرآیندهای فتوکاتالیستی.....
۷	۱-۳-۱- نیمه هادی‌ها.....
۹	۲-۳-۱- چاهک‌های الکترون.....
۱۰	۳-۳-۱- مکانیسم واکنش‌های فتوکاتالیستی.....
۱۵	۴-۳-۱- کاربردهای واکنش‌های فتوکاتالیستی.....
۱۶	۵-۳-۱- مزایای فرایندهای فتوکاتالیستی.....
۱۶	۶-۳-۱- خواص یک فتوکاتالیست مناسب.....
۱۷	۷-۳-۱- فتوکاتالیست‌های بررسی شده.....
۱۸	۸-۳-۱- دی‌اکسیدتیتانیوم.....
۲۰	۹-۳-۱- فتوکاتالیست‌های معلق و تثبیت شده.....
۲۲	۱۰-۳-۱- اثر حرارت بر ساختار دی‌اکسید تیتانیوم.....
۲۳	۱۱-۳-۱- سینتیک فتوکاتالیستی.....
۲۳	۱۲-۳-۱- تخریب و حذف فتوکاتالیستی هگزان.....

فصل دوم: مروری بر مقالات گذشته

۲۶	مروری بر مقالات گذشته.....
----	----------------------------

فصل سوم: تئوری داپ کردن نیتروژن

- ۳-۱- مقدمه..... ۳۷
- ۳-۲- مدل‌های نظری برای داپ شدن نیتروژن..... ۳۸
- ۳-۲-۱- مدل جانشینگی..... ۳۸
- ۳-۲-۲- مدل بین پیوندی..... ۳۹
- ۳-۲-۳- داپ شدن نیتروژن در آناتاز : در توده و سطح..... ۳۹
- ۳-۲-۴- خواص و تعیین مشخصات مدل‌ها..... ۴۱
- ۳-۳- جاهای خالی اتم‌های اکسیژن..... ۴۳
- ۳-۴- نقش داپ شدن N و مکان‌های خالی اکسیژن در فعالیت فتوکاتالیستی..... ۴۶
- ۳-۵- دینامیک TiO_2 -N تحت تابش..... ۴۸

فصل چهارم: مواد و روش‌های آزمایش

- ۴-۱- مواد شیمیایی به کار رفته..... ۵۲
- ۴-۲- ساخت کاتالیست..... ۵۲
- ۴-۳- فتوراکتور..... ۵۳
- ۴-۴- تعیین مشخصات فتوکاتالیست..... ۵۴
- ۴-۴-۱- پراش سنجی اشعه X (XRD)..... ۵۴
- ۴-۴-۲- میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)..... ۵۵
- ۴-۴-۳- فلورسانس اشعه X (XRF)..... ۵۵
- ۴-۴-۴- طیف سنجی جذب تابش ماوراء بنفش - مرئی (UV-vis)..... ۵۵
- ۴-۵- روش آزمایش..... ۵۶
- ۴-۶- برنامه انجام آزمایش‌ها..... ۵۷

فصل پنجم: نتایج و بحث

- ۵-۱- تست‌های راکتوری..... ۵۹
- ۵-۱-۱- بررسی اثر داپ شدن با نیتروژن تحت تابش نور مرئی بر فعالیت فتوکاتالیستی..... ۵۹
- ۵-۲-۲- بررسی اثر غلظت اولیه هگزان بر درصد تبدیل هگزان در تجزیه فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات TiO_2 داپ شده با نیتروژن تحت تابش نور مرئی..... ۶۶
- ۵-۳- نتایج تعیین مشخصات فتوکاتالیست..... ۶۸
- ۵-۳-۱- نتایج آنالیز XRD..... ۶۸
- ۵-۳-۲- نتایج آنالیز SEM..... ۷۰
- ۵-۳-۳- نتایج آنالیز XRF..... ۷۵
- ۵-۳-۴- نتایج آنالیز UV-vis..... ۷۵

فصل ششم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

- ۶-۱- نتیجه‌گیری..... ۷۸
- ۶-۲- پیشنهادات..... ۷۹
- منابع..... ۸۲

فهرست اشکال

شکل	صفحه
شکل (۱-۳): نمودار تشکیل زوج الکترون و حفره در ترازهای الکترونی یک نیمه هادی در اثر برخورد فوتون نوری با انرژی مناسب.....	۸
شکل (۱-۴): چاهک‌های الکترونی در سطح وتوده فتوکاتالیست.....	۱۰
شکل (۱-۵): شمای کلی از مکانیسم فتوکاتالیستی TiO_2	۱۵
شکل (۱-۶): شبکه واحد تیتانیم اکسید: الف) نوع آناتاز ب) نوع روتایل.....	۱۹
شکل (۱-۲): نتایج طیف‌نگاری XPS برای نمونه داپ شده با گوآنیدین.....	۳۲
جدول (۱-۲): خلاصه ای از برخی مقالات کار شده در این زمینه.....	۳۴
شکل (۱-۳): مدل داپ شدن جانشینی برای اتم نیتروژن در شبکه TiO_2	۳۸
شکل (۲-۳): مدل داپ شدن بین پیوندی برای اتم نیتروژن در شبکه TiO_2	۳۹
شکل (۳-۳): نتایج DOS (Ns(a) و Ni(b)) در پیوند با اتم O (سطحی)، داپ شده در سطح TiO_2 به فرم آناتاز. DOS نمونه داپ نشده به عنوان مرجع با نقطه چین داده شده است. مبدأ بر بالای باند ظرفیت نمونه مرجع فرض شده و خط عمودی نقطه چین، بالاترین تراز انرژی اشغال شده است.....	۴۰
شکل (۳-۴): ساختار الکترونی محاسبه شده برای مدل‌های جانشینی و بین پیوندی.....	۴۱
شکل (۳-۵): خطوط کانتورچگالی اسپین الکترونی برای گونه‌های جانشینی و بین پیوندی.....	۴۳
شکل (۳-۶): اصلاح ساختار پیوند الکترونی در نتیجه برهم‌کنش میان N_b و Ti^{+3}	۴۵
شکل (۳-۷): نتایج شدت EPR گونه‌های N_b با اعمال عملیتهای مختلف گرمایی.....	۴۶
شکل (۳-۸): نقص‌های شبکه‌های در بلور TiO_2 از نوع آناتاز.....	۴۸
شکل (۳-۹): طیف EPR گونه‌های N_b (a) در تاریکی، (b) در خلأ و تحت تابش تکفام آبی، (c) تحت همان تابش و در حضور اکسیژن، (d) بعد از حذف اکسیژن اضافی محیط.....	۴۹
شکل (۳-۱۰): ترازهای انرژی در خلال تابش مرئی به نمونه $N-TiO_2$ (a)، شرایط خلأ، (b) در حضور O_2 محیط.....	۵۰
شکل (۴-۱): شمایی از فتوراکتور طراحی شده.....	۵۴
شکل (۵-۱): نتایج آنالیز FTIR برای تست کاهش غلظت هگزان و افزایش غلظت CO_2 نسبت به زمان در شرایط $(TiO_2/N-doped)-vis$	۶۱
شکل (۵-۲): نتایج آنالیز FTIR برای تست کاهش غلظت هگزان و افزایش غلظت CO_2 تحت شرایط مختلف.....	۳۰
دقیقه بعد از شروع واکنش.....	۶۲
شکل (۵-۳): بهبود بازده حذف هگزان با انجام عمل داپ شدن نیتروژن در فرآیند فتوکاتالیستی در مجاورت نور مرئی با غلظت اولیه 10 g/m^3 از هگزان.....	۶۲
شکل (۵-۴): نتایج آنالیز FTIR برای تست کاهش غلظت هگزان و افزایش غلظت CO_2 نسبت به زمان در شرایط TiO_2-vis	۶۳

- شکل (۵-۵): نتایج آنالیز FTIR برای تست کاهش غلظت هگزان و افزایش غلظت CO₂ نسبت به زمان در شرایط UV-(TiO₂/N-doped)..... ۶۴
- شکل (۵-۶): نتایج آنالیز FTIR برای تست کاهش غلظت هگزان و افزایش غلظت CO₂ نسبت به زمان در شرایط UV-TiO₂..... ۶۵
- شکل (۵-۷): روند کاهش غلظت هگزان و افزایش غلظت CO₂ در طول فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی در غلظت‌های اولیه (gr/m³) ۱۰، ۱۹، ۷۸، ۳۹، ۶ از هگزان..... ۶۶
- شکل (۵-۸): نمودار مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی برای نمونه‌های داپ شده و داپ نشده با غلظت‌های متفاوت از هگزان ورودی..... ۶۷
- شکل (۵-۹): نمودارهای حاصل از XRD (بالا: نمونه داپ شده، پایین: نمونه مرجع)..... ۶۹
- شکل (۵-۱۰): تصاویر SEM قبل از واکنش با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر، پایین: نمونه مرجع، بالا: نمونه داپ شده ۷۱
- شکل (۵-۱۱): تصاویر SEM قبل از واکنش با بزرگنمایی ۳۰۰ برابر، پایین: نمونه مرجع، بالا: نمونه داپ شده.. ۷۲
- شکل (۵-۱۲): تصاویر SEM بعد از واکنش با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر، پایین: نمونه مرجع، بالا: نمونه داپ شده.. ۷۳
- شکل (۵-۱۳): تصاویر SEM بعد از واکنش با بزرگنمایی ۳۰۰ برابر، پایین: نمونه مرجع، بالا: نمونه داپ شده.. ۷۴

فهرست جداول

صفحه

جدول

جدول (۱-۱): پتانسیل اکسیداسیون اکسیدکنندهها به همراه قدرت اکسیداسیون نسبی آنها.....	۴
جدول (۲-۱): انرژی فاصله ترازهای برخی نیمه هادیهای استفاده شده به عنوان فتوکاتالیست.....	۱۸
جدول (۱-۳): پارامترهای EPR برای سه گونه متفاوت پارامغناطیسی شناسایی شده در.....	۴۳
جدول (۱-۴): آزمایش های اکسیداسیون فتوکاتالیستی انجام شده به همراه شرایط اولیه و عملیاتی آنها.....	۵۷
جدول (۱-۵): درصد کاهش غلظت هگزان در پایان هر آزمایش به همراه زمان کل فرآیند و شرایط اولیه و عملیاتی در غلظت های 39.6 mg/m^3 ، 19.78 ، 10	۶۸
جدول (۲-۵): درصد فاز آاناتاز و اندازه متوسط بلور برای هر دو نمونه.....	۶۹
جدول (۳-۵): نتایج آنالیز ترکیب عنصری (XRF) و درصد وزنی گونه‌های موجود در هر دو نمونه.....	۷۵
شکل (۱۴-۵): نتایج آنالیز UV-vis.....	۷۶

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، از جمله مواد مضر و خطرناک برای محیط زیست و موجودات زنده محسوب می‌شوند که عمدتاً از واحدهای چاپ، عطرسازی، صنایع کاغذ سازی، صنایع نظامی، 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 سخت گیرانه 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 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 [Fernandes, 2005; Gogate, 2002]

استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی^۱، فتوشیمیایی^۲، الکتروشیمیایی^۳ و فتوکاتالیستی^۴ جهت تصفیه آلاینده‌های خطرناک، از جمله جدیدترین و آخرین راه حل‌ها 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، جهت تجزیه کامل آلاینده‌ها می‌باشد.

استفاده از روش‌های فتوشیمیایی و فتوکاتالیستی با نگاه به الگوی طبیعت به‌عنوان یک راکتور فتوشیمیایی (فتوراکتور) عظیم بوده که در مجموعه آن خورشید به‌عنوان منبع انرژی و تشعشع الکترومغناطیسی نور، هوا به‌عنوان ترکیب گازی و آب به‌عنوان محیط مایع، شرایط واکنش‌های فتوشیمیایی در آب و هوا را امکان‌پذیر ساخته است و این مسئله سبب توجه دانشمندان به بررسی بیشتر فرآیند القاء نور و همچنین واکنش‌هایی که با نور شروع می‌شوند شده است. امروزه حجم عظیم مقالات

¹Chemical Oxidation Processes

²Photochemical Oxidation Processes

³Electrochemical Oxidation Processes

⁴Photocatalytic Oxidation Processes

منتشر شده در زمینه توسعه تکنولوژی‌های فتوشیمیایی (در فرایندها زیست محیطی و به‌ویژه در مورد تصفیه آب و هوا) و گسترش آن در مقیاس صنعتی مؤید این واقعیت است.

در این بین، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی به دلیل مزیت‌های نسبی (از جمله سهولت و هزینه عملیاتی کمتر)، بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. در بین فتوکاتالیست‌های مطرح نیز، دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به دلیل فعالیت فتوکاتالیستی زیاد، توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌است.

فصل اول

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته

فتوشیمیایی و فتوکاتالیستی

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

۱-۱- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)^۱ به فرآیندهایی اطلاق می شود که همراه با تولید رادیکالهای آزاد هیدروکسیل ($\bullet\text{OH}$) باشند که بیشترین کارایی را در اکسیداسیون ترکیبات آلی دارند و دلیل این کارایی، پتانسیل اکسیداسیون بالای رادیکالهای هیدروکسیل (معادل ۲/۸۰ ولت) می باشد. پتانسیل اکسیداسیون برخی اکسیدکنندههای متداول در جدول (۱-۱) ارائه شده است. با توجه به این جدول مشاهده می شود که بعد از فلوئور، قوی ترین اکسیدکننده، رادیکال هیدروکسیل می باشد.

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 واکنشهای رادیکالی را می توان به اختصار در سه مرحله بیان نمود:

(۱) واکنشهای اولیه یا آغازین^۲ که در این مرحله رادیکالهای آزاد تولید می گردند.

(۲) واکنشهای انتشاری^۳ که در این مرحله رادیکالهای تولید شده از مرحله قبل به رادیکالهای آزاد

دیگر تبدیل می گردند

¹Advanced Oxidation Processes

²Initiation Reaction

³Propagation Reaction

۳) واکنش‌های پایانی^۱ که در این مرحله رادیکال‌های آزاد مرحله قبل به یک ترکیب پایدار تبدیل می‌گردند [Blin E, 1998].

از نقطه نظر سینتیکی، واکنش‌های مرتبط به رادیکال‌های $\bullet\text{OH}$ ، بسیار سریع تر از سایر اکسیدکننده‌ها می‌باشند. با این وجود، در اثر واکنش رادیکال هیدروکسیل با ترکیبات آروماتیک، تعداد بسیار زیادی ترکیبات واسطه تولید می‌شوند که این ترکیبات واسطه تولیدی، خود به عنوان رقیب ترکیبات اولیه، با رادیکال $\bullet\text{OH}$ وارد واکنش گردیده و اصطلاحاً به عنوان نابودکننده^۲ رادیکال $\bullet\text{OH}$ عمل می‌کنند. بنابراین تخریب کامل (معدنی شدن)^۳ یک ترکیب آلی در شرایط خاصی که غلظت رادیکال $\bullet\text{OH}$ 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 می‌گردد، انجام آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی یا پیلوت بر روی ترکیبات آلی مورد نظر ضروری می‌باشد.

در ارزیابی فرآیندهای AOP، توجه به نکاتی نظیر واکنش‌پذیری نسبی آلاینده مورد نظر با رادیکال $\bullet\text{OH}$ ، 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 آلاینده‌ها ضروری می‌باشد [Blin E, 1998].

با توجه به این که عمر رادیکال‌های هیدروکسیل کم می‌باشد، لذا باید در محل مصرف، تولید گردند. تهیه این رادیکال‌ها در غلظت‌های بالا، قبل از آغاز عملیات اجرایی تصفیه، توصیه نمی‌شود. در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، این رادیکال‌ها معمولاً با کاربرد یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی و یا اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی تولید می‌گردند.

¹Termination Reaction

²Scavengers

³Mineralization

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

قدرت اکسیداسیون نسبی	ماده اکسید کننده	پتانسیل اکسیداسیون (ولت)
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

۱-۲- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی

در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی، ترکیبی از اشعه ماوراء بنفش (UV)^۱ و یا نور مرئی با یک اکسیدکننده (مانند H₂O₂، O₃ و ...) در غالب موارد، سبب تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و ادامه واکنش-ها (اکسیداسیون و تخریب آلاینده‌ها در فرآیندهای تصفیه پساب) با این رادیکال خواهد شد.

اشعه ماوراء بنفش (UV) و نور مرئی علاوه بر تأثیر فتوشیمیایی، در انجام واکنش‌های شیمیایی، در نیمه هادی‌ها نیز (بعنوان کاتالیست) باعث تأثیرات فتوکالیستی در واکنش‌ها می‌شود. در این تحقیق با معرفی

¹Ultra Violet

عمومی از ساختار نیمه هادی‌ها نوع عملکرد آن‌ها به عنوان کاتالیست در حضور تابش نور UV (واکنش‌های فتوکاتالیستی) ، مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس برای استفاده بهینه از انرژی خورشیدی به عنوان یک منبع رایگان و همیشگی برای فرآیندهای فتوکاتالیستی پیدا کردن راهی برای گسترش محدوده طول موج فعالیت آن از UV به مرئی برای بسیاری از کاربردهای عملی ، ضروری به نظر می‌رسد، که با مطالعات انجام گرفته مشخص شده که استفاده از تکنیک‌های اصلاح سطحی بر روی TiO_2 نظیر داپ کردن از بهترین روش‌ها برای رسیدن به هدف مذکور می‌باشد.

۱-۲-۱- رابطه ساختمان شیمیایی و طیف جذب نور

طیف جذبی بسیاری از مواد، در دامنه تشعشع نورهای مرئی و ماوراء بنفش (۶۰۰-۲۹۰nm) به واسطه جابجایی الکترون‌های P ظاهر می‌شود. حلقه‌های آروماتیک و موادی که دارای پیوندهای دوگانه مزدوج هستند، آمادگی انجام چنین انتقالات الکترونی را دارند و به همین سبب کروموفور نامیده می‌شوند. در این حالت مولکول از نظر ساختمانی می‌تواند طیف جذبی فرابنفش-مرئی را از خود نشان دهد. در چنین سیستمی، محتمل‌ترین انتقال الکترونی، حرکت الکترون‌های P پیوندی به اوربیتال‌های P غیر پیوندی می‌باشد. این انتقالات را معمولاً با نماد $P \rightarrow P^*$ نمایش می‌دهند و بطور عام، بلندترین قله‌های موجود در طیف، مربوط به این انتقالات است. چنانچه یک ترکیب شیمیایی دارای پیوند دوگانه مزدوج، دارای اتم‌هایی با الکترون‌های غیر پیوندی نیز باشد (هترواتم‌ها) احتمال وقوع انتقال $P \rightarrow P^*$ هم، وجود دارد. این نوع انتقال معمولاً در طول موج‌های بلندتر (و با انرژی پایین‌تر) رخ می‌دهد. ضمناً انتقال $n \rightarrow p^*$ نسبت به $P \rightarrow P^*$ ، ϵ کمتری دارد.

[Schwarzenbach et al, 1993]

در پلی‌ان‌های (موادی با چندین باند دوگانه) زنجیره‌ای مستقیم، افزایش هر یک از پیوندهای دوگانه، پیک طیف را به مناطقی با انرژی پایین‌تر از مناطق انتقال $P \rightarrow P^*$ (حدود ۳۰ نانومتر) انتقال می‌دهد. این امر یک پدیده عمومی است. به عبارت دیگر وجود باندهای دوگانه بیشتر در مولکول سبب جذب بیشتر و انتقال جذبی به طول موج‌های بالاتر می‌گردد.

گروه مهم دیگری از کروموفورها، که در ناحیه وسیعی از طول موج‌ها (شامل نور مرئی) جذب دارند، کیتوئیدها هستند. این نوع کروموفورها در بسیاری از مواد آلی موجود در طبیعت وجود دارند و بخشی از رنگ زرد آب‌های طبیعی حاوی مواد محلول آلی، مربوط به این ماده است. از نقطه نظر فتوشیمی، کیتوئیدها

عوامل برانگیختگی سایر مواد در فرآیندهای فتولیتیکی غیرمستقیم می باشند و همین مسئله اهمیت این گروه را بیش از پیش آشکار می سازد.

نکته مهم یگری که ارتباط ساختمانی مولکول و طیف مربوطه را بیان می کند، اسیدی یا بازی بودن بخشی از کروموفور است. مهمترین مثال از کروموفور بازی و اسیدی به ترتیب فنل ها و آنیلین ها می باشند. با استناد به مطالب گذشته، از نقطه نظر زیست محیطی، مهمترین کروموفورهای موجود در میان ترکیبات آلی، آن دسته از مواد که الکترون P دارند، می باشند. این کروموفورها ممکن است شامل هترواتم ها باشند یا نباشند. علاوه بر این، ترکیبات آنتی باکتری مشخصی وجود دارند که در حضور یک فلز انتقالی، در بالای ۳۰۰ نانومتر جذبی نشان نمی دهند. مثال ساده ای از این مسئله EDTA است. EDTA به خودی خود نورهای با طول موج بیش از ۲۵۰ نانومتر را جذب نمی کند و در مقابل اکسیداسیون و اضمحلال شیمیایی و میکروبی بسیار مقاوم است. لیکن همین ماده در ترکیب با آهن (III) در طول موج های بیش از ۳۰۰ نانومتر جذب دارد. به همین سبب در آب های سطحی که آهن (III) به مقدار کافی وجود دارد، در مجاورت نور خورشید مضمحل می گردد (انتقال فتولیتیک مستقیم). بنابراین بسیاری از مواد که دو یا چند کروموفور غیر فعال تشکیل می دهند، ممکن است در مجاورت یکدیگر، طیفی ترکیبی و متفاوت از طیف های تک تک اجزاء از خود نشان دهند. [Schwarzenbach et al, 1993]

۱-۳- فرآیندهای فتوکاتالیستی

نزدیک به دو دهه می باشد که واکنش های فتوکاتالیستی و کاربرد آن ها در امور تصفیه آب و فاضلاب، هوا، رنگ ها، سطوح خود تمیز کن^۱ و غیره، جای پای خود را باز کرده است. رخ داد پدیده فتوکاتالیستی را شاید بتوان بیش از همه در تخریب رنگ آمیزی سطوح خارجی ساختمان ها در طول زمان و در نتیجه اکسیداسیون مشاهده نمود. در این پدیده، ذرات دی اکسید تیتانیوم (که معمولاً در رنگ ها به کار گرفته می شود) بخشی از انرژی نورانی تابیده شده از خورشید را برای تجزیه مواد آلی موجود در لایه رنگ استفاده می کنند.

از خصوصیات اصلی کاتالیست های حساس به نور (فتوکاتالیست ها) مورد استفاده در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی، خاصیت نیمه هادی بودن آن ها می باشد که در معرض نور مرئی و یا نور ماوراء بنفش، خصوصیات فتوکاتالیستی از خود نشان می دهند. بنابراین شناخت فتوکاتالیست ها و واکنش های

¹Self-Cleaning