

حذف فتوکاتالیزی اسید ترفتالیک از پساب های پتروشیمی توسط نانو ذرات TiO_2

اشرف شفائیⁱ، منوچهر نیک آذرⁱⁱ، مختار آرامیⁱⁱⁱ

چکیده

در مقاله حاضر، فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیزی اسید ترفتالیک (TPA) توسط نانوفتوکاتالیست اکسید تیتانیوم مطالعه و بررسی شده است. پارامترهای عملیاتی مؤثر در فرایند از جمله زمان پرتودهی، pH اولیه محلول، شدت انرژی تابشی، مقدار کاتالیست، غلظت اولیه آلاینده و مقدار پراکسید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشانگر کارایی بالای فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیزی در تجزیه TPA با نانوکاتالیست اکسید تیتانیوم می باشد. با افزایش زمان و شدت تابش سرعت واکنش افزایش می یابد. $pH=6/0$ بهترین pH اولیه و مقدار کاتالیست مصرفی بهینه در این مطالعه $2/5 \text{ g/L}$ بدست آمد. افزایش غلظت اولیه TPA در فرایند اثر کاهنده بر مقدار ثابت سرعت واکنش تجزیه TPA دارد. افزودن پراکسید هیدروژن به محیط واکنش اثر مثبت بر سرعت تجزیه TPA دارد. روند تغییرات غلظت TPA با زمان، نشانگر پیروی آن از سینتیک درجه اول می باشد. با استفاده از ثابت های ظاهری سرعت درجه اول ثابت های مدل سینتیکی لانگمیر-هنشل وود، برای k_{LH} و K_{add}^{app} $2/306 \text{ (ppm min}^{-1}\text{)}$ و $0/139 \text{ (ppm}^{-1}\text{)}$ به ترتیب با ضریب رگرسیون بالایی محاسبه شده اند.

کلمات کلیدی:

اکسیداسیون پیشرفته، فتوکاتالیست، نانو اکسید تیتانیوم، اسید ترفتالیک، پساب

Photocatalytic Degradation of Terephthalic Acid Using TiO_2 from Petrochemical Wastewater

A. Shafaei; M. Nikazar; M. Arami

ABSTRACT

In the present study, photocatalytic oxidation of terephthalic acid (TPA) was investigated with nano powder of TiO_2 (P25). The effect of important parameters such as irradiation intensity and time, initial pH, catalyst loading, initial TPA concentration and present of H_2O_2 were studied. Results show that the photocatalytic oxidation process with TiO_2 is very effective in degradation of TPA and increasing the time and intensity of irradiation has the positive effect on the rate of degradation of TPA. The optimum initial pH to remove TPA by TiO_2 was 6.0 and catalyst loading was 2.5 g/L. Increasing of initial concentration of contaminated has decreasing effect on the rate constants of TPA degradation. Addition of hydrogen peroxide to the system of UV/ TiO_2 has positive effect on the process. The decreasing rate of TPA in the photocatalytic oxidation process shows the first order kinetic reaction. The constants of Langmuir- Henshelwood model "which is common kinetic in heterogeneous catalytic reactions" k_{LH} and K_{add}^{app} were found $2.306 \text{ (ppm min}^{-1}\text{)}$ and $0.139 \text{ (ppm}^{-1}\text{)}$ respectively with high regression coefficient.

KEYWORDS

Advanced Oxidation Process, photocatalyst, Nano titanium dioxide, Terephthalic acid, Wastewater

ⁱ دانشجوی دوره دکتری مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیر کبیر Email: Shafaei_a@aut.ac.ir

ⁱⁱ استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیر کبیر Email: nikazar@aut.ac.ir

ⁱⁱⁱ استادیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی دانشگاه صنعتی امیر کبیر Email: arami731@yahoo.com

است که بتوانند مولکولهای مقاوم و غیر قابل تجزیه بیولوژیکی را به مولکولهای کوچکتر با ساختار ساده و قابل تجزیه با میکروارگانیزمها و در حالت ایده آل به مولکولهای آب و دی اکسید کربن بشکنند.

این روشهای نوین که طی سالهای اخیر توجه بسیاری از محققین به آنها معطوف شده است، روشهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) Advanced Oxidation Process نامیده می‌شوند. بر اساس تعریف فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به فرایندهایی گفته می‌شود که در آنها رادیکالهای آزاد رادیکال هیدروکسیل OH (با $E^0 = +2/80V$) به اندازه کافی تولید شده و مواد شیمیایی آلی غیرقابل تجزیه موجود در محیط واکنش در شرایط محیطی با آن اکسید شوند [۲]. این روشها به گروههای مختلفی تقسیم بندی می‌شود که روش اکسیداسیون فتوکاتالیزی یکی از زیر شاخه های آن می‌باشد. فن آوری این روش بر اساس پرتودهی به یک ماده فعال نوری است. که یک ماده نیمه رساناست، که تحریک شده و جفت الکترون- حفره ایجاد می‌نماید. حفره دارای خاصیت اکسید کنندگی بسیار قوی (+۱ تا +۲/۵ ولت بسته به نوع نیمه رسانا و pH محیط) است. در حالیکه الکترون، احیاء کننده خوبی است (۰/۵ تا -۱/۵) [۳]. بیشتر واکنشهای تجزیه نوری به واسطه توان اکسیدکنندگی حفره، چه به صورت مستقیم و چه به صورت غیر مستقیم، اتفاق می‌افتد. [۲]. اکسید و سولفید برخی از فلزات جزء مواد نیمه رسانا می‌باشند، که می‌توان به CeO_2 ، ZrO_2 ، ZnO ، TiO_2 و سولفید ZnS ، CdS اشاره نمود [۴] [۵].

بهترین فتوکاتالیست موجود که دارای پایداری بالا، کارایی مناسب و قیمت پایین است اکسید تیتانیوم به فرم آناتاز می‌باشد. مطالعات فراوانی بر روی این کاتالیست برای تجزیه آلاینده های مختلف انجام گرفته است اما بررسی جامع انجام شده نشان داد که مطالعات بسیار اندکی در زمینه حذف فتوکاتالیزی TPA انجام یافته است [۶]، پس با توجه به نبودن مطالعه و بررسی کامل کارایی روش اکسیداسیون فتوکاتالیزی TPA، در مطالعه حاضر به بررسی کارایی روش اکسیداسیون فتوکاتالیزی TPA و بررسی اثر پارامترهای عملیاتی در فرایند و یافتن شرایط بهینه فرایندی پرداخته شده است.

۲- مواد و روشها

برای تهیه محلولهای مورد نیاز از TPA با فرمول شیمیایی $C_6H_4(COOH)_2$ و نام شیمیایی Benzene-1,4-dicarboxylic acid با وزن مولکولی ۱۶۶/۱۴ و خلوص بیش از ۹۹/۹۵ استفاده شده است. محلولهایی با غلظت مورد نظر از این ماده با استفاده از رقیق سازی محلول مادر ppm ۲۰۰ ساخته و

فرایند تصفیه آب و پساب چالش بزرگ قرن اخیر است. زیرا با توجه به کمبود منابع آبی در سراسر جهان و کاهش روزافزون این منابع محدود، لزوم استفاده از روشهای کارا تر در تصفیه آب و پساب و نیز استفاده دوباره از این آبهای تصفیه شده را نشان می‌دهد. روشهای مختلف تصفیه برحسب نوع و میزان آلاینده در آب و پساب مانند روشهای حذف شیمیایی، الکتروشیمیایی، بیولوژیکی و ... مورد استفاده قرار می‌گیرند. البته تمامی این روشها دارای معایب و مزایای خاصی می‌باشند که برای استفاده از آنها بایستی به آن موارد توجه داشت.

با پیشرفت جوامع بشری، روزانه طیف گسترده ای از ترکیبات شیمیایی در صنایع مختلف تولید و یا مصرف می‌گردند، که ترکیبات آلی مختلف بخش بسیار عظیمی از این مواد را به خود اختصاص می‌دهند. یکی از این مواد بسیار ارزشمند که روند مصرف و تولید آن رو به فزونی است اسید ترفتالیک (TPA) می‌باشد. TPA یکی از محصولات صنعت پتروشیمی است که در فرایندی به نام (Pure Terephthalic Acid) PTA تولید می‌شود. در این فرایند پارا زایلن در محلول اسید استیک با دمش هوای متراکم در حضور کاتالیست اکسید می‌گردد. و اسید ترفتالیک تولید می‌شود. این ماده، جزء مواد اولیه بسیاری از صنایع مختلف از جمله مهندسی پلاستیک، مواد بسته بندی، بطری و ظروف بسته بندی مواد غذایی، تولید الیاف پلی استر است. با توجه به میزان بالای تولید و مصرف این ماده ارزشمند احتمال ورود آن به محیط زیست از طریق پسابهای خروجی از صنایع وابسته بسیار افزایش یافته است. پس لزوم استفاده از روشهای مناسب برای حذف TPA از پسابهای حاوی این ماده ضروری به نظر می‌رسد. بیشتر ترکیبات آلی موجود در پساب صنایع مختلف با استفاده از روشهایی مانند روش بیولوژیکی از پسابها حذف می‌گردند. این روش با توجه به مزایای بسیار آن دارای معایبی است که می‌توان به نداشتن کارایی در حضور ترکیبات آلی مقاوم به تجزیه بیولوژیکی، ترکیبات سمی و یا مواد میانی سمی اشاره نمود. پسابهای حاوی TPA نیز به روش بیولوژیکی هوای تصفیه می‌شوند. اما طی فرایند تجزیه بیولوژیکی مواد میانی بازدارنده رشد در محیط تولید می‌گردند که سبب کاهش فعالیت میکروارگانیزم ها می‌شوند، با گذشت زمان و تجزیه بیشتر مواد آلاینده، غلظت این مواد بازدارنده در محیط افزایش یافته و در پایان میکروارگانیزم ها در محیط غیر فعال می‌گردند [۱]. از اینرو برای حذف اینگونه ترکیبات، فرایندهای نوینی لازم

نمونه‌های صاف شده، توسط دستگاه های اسپکتروفتومتر UV/VIS مدل JAS.CO V-550 و CECIL ۲۵۰۱ در محدوده طول موج نور UV اندازه گیری شده اند. برای سنجش غلظت هر ماده ای با دستگاه اسپکتروفتومتر بایستی طول موج ماکزیم جذب آن مشخص باشد، برای این منظور با استفاده از روش طیف سنجی، طول موج ماکزیم جذب TPA محلول در آب، در محدوده طول موج ۲۴۰ - ۲۳۷ nm مشخص شد [۷].

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱ بررسی کارایی روش اکسیداسیون فتوکاتالیزی

برای بیان نتایج حاصل از آزمایشات و مقایسه آنها با یکدیگر از فرمول زیر استفاده شده است. که بیان کننده میزان تبدیل ماده در اثر تغییر غلظت آن در محیط واکنش می‌باشد.

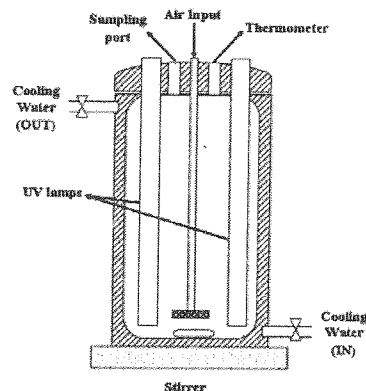
$$X = 1 - \frac{C}{C_0} \quad (1)$$

به منظور تعیین لزوم حضور فتوکاتالیست و تابش نور UV باهم در فرایند فتوکاتالیزی، محلول ۲۰ ppm TPA در شرایط تاریک یعنی در حضور کاتالیست بدون تابش و همچنین در حضور تابش UV در حضور کاتالیست و هم نبودن کاتالیست آزمایش شد. نتایج حاصل در شکل (۲) نشان داده شده است. همچنانکه دیده می‌شود میزان جذب TPA بر روی اکسید تیتانیوم بسیار ناچیز است و با انجام آزمایش جذب تعادلی دیده شد که میزان جذب تعادلی با مقدار جذب در ۳۰ دقیقه ابتدایی فرایند تفاوت چندانی ندارد.

در واکنشهای کاتالیزی گام نخست جذب شدن ماده واکنش گر بر روی کاتالیست و در مرحله بعد شروع واکنش است. پس برای اینکه مرحله جذب ماده بر روی کاتالیست سبب تأخیر در آغاز واکنش نگردد، قبل از شروع تمامی آزمایشات فتوکاتالیزی یک زمان برای مرحله جذب ماده بر روی کاتالیست در شرایط تاریک در نظر گرفته می‌شود. با مشاهدات انجام یافته زمانی در حدود ۳۰ دقیقه قبل از شروع واکنشها، کاتالیست به محتویات درون فتوراکتور افزوده شده و عمل اختلاط همراه با هوای به منظور اشباع شدن محیط از اکسیژن محلول در آن صورت می‌گیرد. در گام بعد میزان تجزیه ماده در اثر پرتوهای UV به تنهایی بررسی شد و دیده شد که تجزیه نوری این ماده در بازه زمانی ۰ تا ۳۰ دقیقه پیشرفت محسوسی ندارد و بعد از گذشت این زمان تنها ۲۰٪ ماده اولیه تجزیه شده است. البته با ادامه واکنش تجزیه نوری بدون استفاده از کاتالیست بعد از ۳۰ دقیقه دیده شد که با افزایش زمان تابش، فرایند تجزیه پیشرفت قابل ملاحظه ای می‌کند و بعد از گذر زمانی در حدود ۱۸۰ دقیقه

با استفاده از محلولهای ۰/۱ مولار اسید سولفوریک و سود (مرک) pH اولیه آن تنظیم شد. از محلول ۲۰٪ پراکسید هیدروژن مرک برای آزمایشات مربوطه استفاده شده است. فتوکاتالیست مورد نیاز در این مطالعه، نانو اکسید تیتانیوم دگوسا می باشد. که مشخصات آن شامل سطح مخصوص (BET) معادل $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ ، متوسط اندازه ذرات ۲۱ نانومتر و خلوص بیش از ۹۹/۵٪ می‌باشد.

فتوراکتور طراحی شده در این مطالعه به صورت یک راکتور ناپیوسته (Batch) به ارتفاع ۲۵ و قطر ۱۰ سانتیمتر از جنس شیشه و دو جداره است. که درون راکتور دارای ۸ لامپ UV (۸ وات) فیلیپس در محفظه هایی از جنس کوارتز قرار گرفته اند. برای ثابت نگه داشتن دمای داخلی راکتور در محدوده دمایی $30-25^\circ\text{C}$ از حمام آب استفاده شده است. محلهای ورودی و خروجی هوا، دماسنج، pH متر و محل نمونه برداری از محتویات درون راکتور بر روی درب راکتور تعبیه شده اند. محتویات درون راکتور توسط همزن مغناطیسی و عمل هوادهی یکنواخت می گردد. کل راکتور برای جلوگیری از خارج شدن نور توسط فویل آلومینیومی احاطه شد. طرحواره آن در شکل (۱) آورده شده است.



شکل (۱): طرحواره فتوراکتور

در هر آزمایش حجمی برابر ۱۵۰۰ میلی لیتر (ml) از محلول مورد نظر را درون راکتور ریخته و مقدار معینی از کاتالیست به محتویات درون راکتور افزوده می‌شود. دستگاه همزن و پمپ هوا را ۳۰ دقیقه قبل از آغاز فرایند فتوکاتالیزی روشن می‌شود. تا مخلوط به تعادل برسد و محیط از اکسیژن محلول اشباع گردد. بعد از این زمان و آغاز فرایند تجزیه نوری، تعداد مشخصی از لامپها بسته به شرایط هر آزمایش روشن شده و آنگاه در زمانهای معینی از محتویات درون راکتور نمونه برداشته، ذرات کاتالیست موجود در نمونه ابتدا به وسیله دستگاه سانتریفوژ Hettich مدل EBA۲۰ جدا شده و در ادامه محلولها با میکروفیلتر صاف می‌شوند. غلظت TPA محلول در

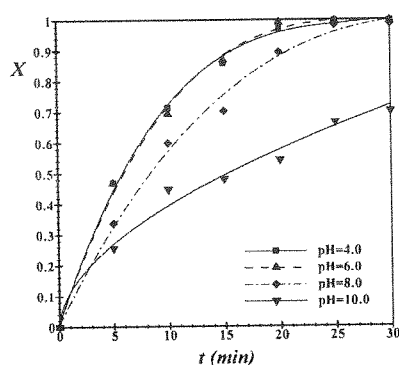
مقدار تجزیه TPA به حدود بیش از ۹۵٪ رسید. این پدیده نشانگر تجزیه TPA تحت تابش UV می‌باشد. دلیل دیگر افزایش سرعت واکنش می‌تواند به افزایش غلظت رادیکالهای آزاد و اجزاء فعال نوری تولید شده در محیط واکنش، باشد. پس به طور کلی می‌توان بیان نمود که تجزیه TPA در اثر تابش پرتوهای UV می‌باشد. و با افزایش مدت زمان واکنش و افزایش غلظت مواد فعال نوری تولید شده در محیط پیشرفت می‌کند.

در پایان با افزودن کاتالیست نوری به محیط واکنش همراه با تابش دیده شد که پس از گذشت ۳۰ دقیقه، مقدار تجزیه آلاینده به بیش از ۹۵٪ رسید. این مطلب نشان دهنده تسریع واکنش با استفاده از کاتالیست نوری است. به بیان دیگر به دلیل سرعت کند تولید رادیکالهای فعال در فرایند تابش دهی بدون حضور کاتالیست در محیط سرعت واکنش حذف بسیار کند است ولی با حضور کاتالیست های نوری و سرعت یافتن فرایند تولید رادیکالها و اجزاء فعال در اثر تشکیل جفت الکترون - حفره در سطح کاتالیست سرعت واکنش افزایش می‌یابد [۲]. از طرف دیگر حفره تولید شده به علت ماهیت اکسیداسیونی که دارد خود نیز وارد واکنشهای تجزیه شده و سبب سرعت یافتن شکست ساختاری TPA می‌گردد [۳].

بررسی و دیده شد که افزودن کاتالیست سبب تجزیه ۸۰٪ ماده پس از زمان ۸۰ دقیقه از شروع فرایند شده است. اما فرایند اکسیداسیون بدون حضور کاتالیست تنها سبب تجزیه ۸٪ ماده آلاینده در زمان مشابه با فرایند فتوکاتالیزی می‌گردد. همچنین دیده نمودند که میزان تجزیه دیازین با افزایش زمان افزایش می‌یابد

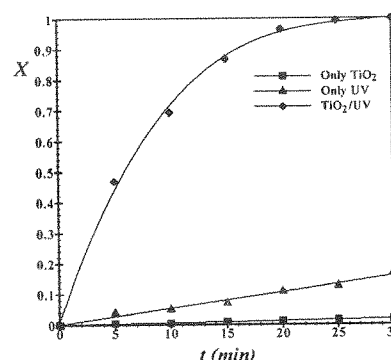
۲-۳ اثر pH اولیه

pH محیط دارای اثرات پیچیده ای بر سرعت واکنش اکسیداسیون مواد است. اما به طور کلی اثر این پارامتر بستگی به نوع آلاینده و نقطه بار صفر (zPc) ماده نیمه رسانا (کاتالیست) در فرایند اکسیداسیون، به ویژه بر نیروی الکتروستاتیکی میان سطح کاتالیست و آلاینده دارد. میزان جذب آلاینده و همچنین سرعت تجزیه نزدیک نقطه صفر (zPc) کاتالیست ماکزیمم می‌باشند. pH بهینه محیط برای هر نوع آلاینده بسته به طبیعت آن متفاوت می‌باشد، و می‌توان گفت که اثر pH را نمی‌توان به صورت کلی بیان نمود، و مقدار این کمیت برای هر نوع آلاینده در آزمایشگاه بایستی بدست آید [۴]. به همین سبب با توجه به نبود اطلاعات کافی در ارتباط با pH بهینه فرایند، آزمایشات فتوکاتالیستی با کاتالیست مورد نظر و محلول TPA با غلظت اولیه ۲۰ ppm در pH های اولیه متفاوت انجام گرفت. سپس تغییرات غلظت TPA در بازه زمانی [۰-۳۰] دقیقه بررسی شد. در شکل (۳) منحنی تغییرات غلظت بر حسب زمان در pH های اولیه مختلف رسم شده است.



شکل (۳): اثر pH اولیه بر فرایند تجزیه فتوکاتالیزی TPA با TiO_2 در شرایط $C_0 = 20$ ppm و ۸ لامپ روشن

دیده می‌شود که در $pH = 6/0$ میزان تجزیه TPA بیش از pH های دیگر است. زیرا اکسید تیتانیوم دارای نقطه بار صفر (۶/۲) است و در pH های کمتر از این مقدار دارای بار سطحی مثبت است. پس مواد با بار منفی می‌توانند به سطح کاتالیست نزدیک و با اجزاء فعال تولید شده در اثر فرایند نوری



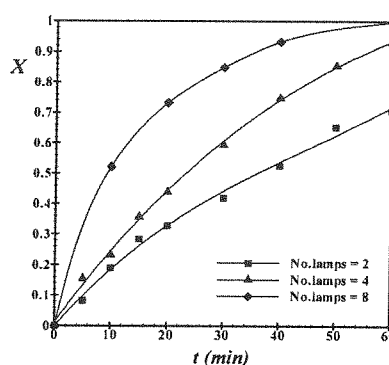
شکل (۲): اثر حضور فتوکاتالیست TiO_2 و پرتوهای UV بر میزان حذف TPA در شرایط $C_0 = 20$ ppm

از طرف دیگر با توجه به شکل (۲) می‌توان اثر پارامتر زمان را به خوبی شرح داد. همچنانکه دیده می‌شود کاهش غلظت آلاینده در فرایند با افزایش زمان تابش دهی رابطه مستقیم دارد. یعنی با افزایش زمان تابش دهی واکنش تجزیه TPA پیشرفت می‌کند تا زمانیکه غلظت آلاینده و ترکیبات میانی تولید شده در فرایند، تجزیه و از محیط حذف شوند. در مطالعه انجام یافته توسط دانشور و همکارانش [۸] که بر روی حذف ماده ضد آفت دیازین با اکسیداسیون فتوکاتالیزی با نانو اکسید روی انجام شده است نیز اثر حضور کاتالیست و زمان تابش

واکنش دهند. از طرف دیگر TPA دارای $pK_a = 2/5$ و در مقادیر pH بالای این مقدار یونیزه شده و تبدیل به آنیون (یون منفی) می‌گردد. به همین میان آنیونها و سطح مثبت ذرات فتوکاتالیست در مقادیر $pK_a < pH < pK_{a2}$ نیروی الکترواستاتیکی حاکم می‌گردد و این ذرات به یکدیگر نزدیکتر شده و در اثر این نزدیک شدن مواد آلاینده به سطح کاتالیست، با اجزاء فعال نوری تشکیل شده در سطح کاتالیست واکنش داده و مواد فعال نوری دیگر فرصت بازگشت دوباره به حالت اولیه خود را نمی‌یابند. این امر سبب بالا رفتن میزان تجزیه TPA و سرعت واکنش تجزیه فتوشیمیایی می‌گردد [۹]، [۱۰].

۳-۳ اثر شدت تابش

یکی از کمیت‌های بسیار مؤثر در یک واکنش نوری، شدت نور تابیده شده به محیط است. سرعت واکنش رابطه مستقیم با شدت تابش دارد و بیشتر تغییرات خطی در شدتهای پایین دیده می‌شود. ولی با افزایش شدت تابش از مقدار معینی به بعد (بسته به شرایط راکتور و طبیعت پساب) رابطه سرعت واکنش نسبت به آن از ریشه دوم پیروی می‌کند یعنی وابستگی کمتری نسبت به شدت تابش دارد. زیرا به دلیل بالا بودن غلظت جفت الکترون-حفره در محیط واکنش احتمال باز تشکیل این جفت بسیار زیاد است در نتیجه غلظت این ترکیبات در محیط کاهش می‌یابد. در شکل (۴) نمودار تغییرات درصد تبدیل ماده بر حسب زمان در شرایط یکسان عملیاتی در شدتهای تابش متفاوت نشان داده شده است. همچنانکه دیده می‌شود سرعت واکنش با افزایش شدت تابش افزوده شده است و رابطه خطی میان آنها مشخص است. با افزایش دوباره شدت تابش روند افزایشی همچنان دیده می‌شود.



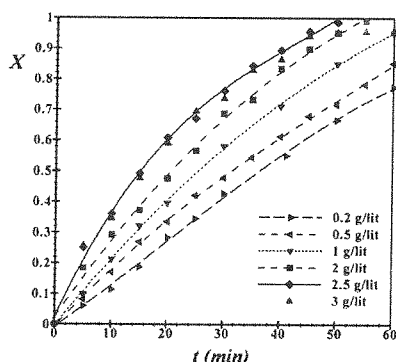
شکل (۴): اثر شدت تابش بر فرایند تجزیه فتوکاتالیزی TPA در شرایط $pH = 6/0$ ، $C_0 = 30$ ppm

با توجه به این شکل دیده می‌شود که تغییرات سرعت حذف TPA در بازه زمانی [۰-۳۰] دقیقه با شدت تابش از تغییرات آن

در زمانهای بالاتر از ۳۰ دقیقه بیشتر است. یعنی در زمانهای ابتدایی واکنش اثر افزایش شدت تابش بیشتر از زمانهای بعدی فرایند می‌باشد که دلیل این پدیده را می‌توان به دو علت اصلی ارتباط داد. با پیشرفت فرایند فتوکاتالیزی و تجزیه TPA و شکسته شدن آن به ترکیبات میانی و افزایش تدریجی غلظت این مواد در واکنش و تمایل آنها برای واکنش با اجزاء فعال نوری سبب ایجاد محیط رقابتی با TPA در احتساب مواد فعال نوری موجود در محیط شده، پس سبب پایین آمدن سرعت تجزیه اسید در واکنش می‌گردد. با افزایش شدت انرژی تابشی در واکنش فتوکاتالیزی غلظت جفت الکترون-حفره ایجاد شده در محیط بالا رفته که این امر سبب افزایش احتمال برخورد آنها با یکدیگر و در نتیجه باز تشکیل این اجزاء فعال به حالت اولیه می‌شود که در اثر کاهش غلظت این ترکیبات سرعت تجزیه اسید کاهش می‌یابد [۴].

۴-۳ اثر مقدار کاتالیست مصرفی

در این بخش از آزمایشات با استفاده از محلول ppm ۶۰ از TPA، در pH بهینه، و مقدار مشخص از فتوکاتالیست تغییرات غلظت TPA برحسب زمان بررسی شده است (شکل (۵)).



شکل (۵): اثر مقدار فتوکاتالیست TiO_2 مصرفی بر فرایند تجزیه TPA در شرایط $pH = 6/0$ ، $C_0 = 60$ ppm و لامپ روشن

همچنانکه دیده می‌شود این تغییرات با افزایش مقدار کاتالیست مصرفی در محدوده ۰/۲-۳/۰ g/L ابتدا روند صعودی و سپس نزولی دارد. روند صعودی از غلظتهای پایین کاتالیست تا مقدار ۲/۵ g/L می‌باشد یعنی با افزایش مقدار کاتالیست سرعت تجزیه TPA افزایش می‌یابد و با افزایش دوباره آن از این مقدار به بعد سبب کاهش سرعت واکنش می‌شود. دلیل این عملکرد را می‌توان به خاطر دو اثر متفاوت، مثبت و منفی، حضور کاتالیست در واکنش، که توسط Wan [۱۱] بیان شده است، توجیه نمود: با افزایش مقدار کاتالیست درصد بالایی از فوتونهای نوری تابیده شده به محیط جذب

شده که این امر سبب بالا رفتن سرعت تجزیه ماده می‌گردد. این افزایش سرعت تا مقدار معینی از کاتالیست ادامه دارد تا اینکه بعد از آن (در این مطالعه $2/5 \text{ g/L}$) سرعت تجزیه کاهش می‌یابد یعنی اثر منفی افزایش مقدار کاتالیست در سیستم غالب می‌شود. در این حالت با افزایش مقدار کاتالیست در محیط واکنش اجزاء فعال تولید شده در اثر پرتوهای نوری با برخورد با یکدیگر غیرفعال می‌شوند. این برخوردها علاوه بر غیرفعال نمودن اجزاء فعال سبب توده شدن ذرات فتوکاتالیست و کاهش سطح موثر کاتالیست در واکنش نیز می‌گردد که این امر نیز اثر منفی بر سرعت واکنش دارد [۱۲].

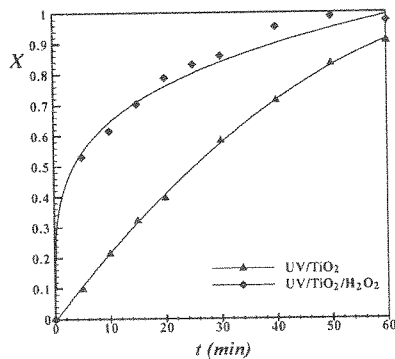
در مطالعه ای که توسط Shankar و همکارانش [۱۰] در حذف monocrotophos pesticide با فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{H}\beta$ انجام شده است، همین روند تغییرات برای مقدار کاتالیست مصرفی دیده شد با این تفاوت که مقدار کاتالیست بهینه برای سیستم فتوشیمیایی آنها در حدود 2 g/L بوده است.

۳-۵ اثر حضور پراکسید هیدروژن

همچنانکه بیان شد روند (سازوکار) تجزیه ترکیبات آلی در واکنشهای اکسیداسیون پیشرفته تشکیل رادیکالهای آزاد هیدروکسیل است. اکسیداسیون فتوکاتالیزی نیز از این قاعده مستثنی نمی‌باشد و سازوکار غالب این فرایند اکسیداسیونی نیز تشکیل رادیکالهای آزاد هیدروکسیل است. به همین دلیل اگر بتوان در محیط واکنش عاملی افزود که غلظت اولیه رادیکالهای هیدروکسیل را افزایش دهد در نتیجه سرعت واکنش فتوکاتالیزی بالا خواهد رفت. به این ترتیب با استفاده از پراکسید هیدروژن در سیستم فتوکاتالیزی می‌توان غلظت اولیه رادیکال هیدروکسیل را بالا برد. پراکسید هیدروژن به دو صورت می‌تواند در محیط فتوکاتالیزی ایجاد رادیکال آزاد نماید. که شامل تجزیه خود مولکول به رادیکالهای هیدروکسیل و یا با کاهش یافتن مولکول در مجاورت لایه هدایت فتوکاتالیست می‌باشد [۱۳] [۱۴].

برای بررسی اثر این عامل، محلول H_2O_2 ۲۰٪ مرک به مقدار 5 mmol/L به راکتور حاوی فتوکاتالیست (در زمان صفر) افزوده می‌شود. نمودار تغییرات غلظت بر حسب زمان در شکل (۶) نمایان است. با بررسی نتایج آزمایشات دیده می‌شود که افزودن H_2O_2 به تنهایی هیچ اثری در تجزیه TPA ندارد و زمانی که این دو عامل با یکدیگر ترکیب می‌گردند اثر خود را نشان می‌دهند. به علاوه پس از زمان کوتاهی از شروع واکنش نزدیک به ۵ دقیقه ۵۰٪ از مولکولهای TPA موجود در محلول شکسته شده اند، در صورتیکه در شرایط مشابه بدون حضور پراکسید هیدروژن فقط ۱۰٪ تجزیه رخ داده است. که این پدیده

به دلیل غلظت اولیه بالای رادیکالهای هیدروکسیل در حضور پراکسید هیدروژن و کمبود غلظت اولیه آن در فرایند فتوکاتالیزی به تنهایی است. البته با گذشت زمان و پیشرفت واکنش در هر دو سیستم این اختلاف کاهش می‌یابد که بیانگر تولید رادیکالهای آزاد و افزایش غلظت آن در محیط واکنش است. و در پایان با بالا رفتن سرعت واکنش تجزیه، زمان کل فرایند نیز کاهش می‌یابد به طوریکه، زمان لازم برای تجزیه کامل TPA در فرایند UV/TiO_2 به میزان ۹۰ دقیقه است. در حالیکه در سیستم $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ این زمان به ۶۰ دقیقه رسیده است.



شکل (۶): اثر افزودن H_2O_2 در فرایند تجزیه فتوکاتالیزی TPA در شرایط $\text{pH}=6/0$ ، $C_0=60 \text{ ppm}$ و 8 لایمپ روشن

در پایان این آزمایشات نشان داد که سازوکار شکست مولکولهای TPA در این واکنشها به دلیل واکنش با رادیکالها و اجزای فعال نوری تشکیل شده در فرایند می‌باشند که فقط با حضور پرتوهای UV تولید می‌شوند [۸] [۱۳] و [۱۴].

۳-۶ اثر غلظت اولیه TPA

برای بررسی اثر این عامل، محلولهایی با غلظتهای اولیه مختلف از TPA تهیه و میزان حذف ماده در فرایند فتوکاتالیزی با گذشت زمان سنجش می‌گردد. قبل از بررسی اثر پارامتر یاد شده ابتدا نتایج بدست آمده از لحاظ سینتیک واکنش مورد بررسی قرار گرفتند و دیده شد که روند کاهش غلظت ماده در فرایند به صورت تابعی نمایی است که این امر نشانگر درجه اول بودن واکنش تجزیه فتوکاتالیزی TPA می‌باشد. سینتیک واکنش درجه اول به صورت رابطه ۲ تعریف می‌گردد:

$$-r_A = -\frac{dC}{dt} = KC \quad (2)$$

که $-r_A$: سرعت واکنش فتوکاتالیزی، C : غلظت آلاینده و K : ثابت سرعت واکنش درجه اول می‌باشند. برای یافتن سرعت اولیه واکنش با رسم نمودار تغییرات غلظت بر حسب زمان و محاسبه مشتق آن در زمان صفر مقدار سرعت اولیه را می‌دهد و مقدار

K با آن قابل محاسبه است:

$$-r_0 = -\frac{dC}{dt}\bigg|_{t=0} = KC_0 \quad (3)$$

با مدل سازی نتایج آزمایشات با برنامه Curve Expert و یافتن بهترین منحنی برای داده ها دیده شده که تابع نمایی با کمترین خطا و بالاترین ضریب همبستگی، بهترین منحنی برای توصیف نتایج سینتیکی فرایند می باشد. به این ترتیب ضریب سرعت واکنش درجه اول و همچنین سرعت لحظه صفر برای شرایط مختلف محاسبه شد. که در جدول (۱) آورده شده اند.

جدول (۱): مقادیر سرعت اولیه و ثابت سرعت واکنش تجزیه

فتوکاتالیزی TPA با TiO_2

C_0 (ppm)	$r_0(t=0)$	$K=r_0/C_0$ (min^{-1})	R^2
۱۰	۲/۱۳	۰/۲۲۴	۰/۹۹۵
۲۰	۲/۵	۰/۱۳۲	۰/۹۹۱
۳۰	۲/۱۹	۰/۰۶۹	۰/۹۹۹
۶۰	۱/۹۳	۰/۰۳۵	۰/۹۸
۱۰۰	۲/۱۲	۰/۰۲۱	۰/۹۹۴
۱۳۰	۱/۳۷	۰/۰۱۰۴	۰/۹۸

افزایش غلظت در فرایندهای فتوکاتالیزی دارای دو اثر متقابل است، زیرا سینتیک این واکنشها (که از درجه اول می باشند) با غلظت اولیه ماده رابطه مستقیم دارد در نتیجه افزایش غلظت اثر مستقیم و افزایش بر روی سرعت واکنش تخریبی آنها دارند که این پدیده در نتایج بدست آمده از آزمایشات دیده می شود. از طرف دیگر با بالا رفتن غلظت در محیط واکنش تعداد جایگاههای فعال سطح کاتالیست به واسطه اشغال آنها با غلظت بالایی از مولکولهای آلاینده کاسته شده در نتیجه سرعت تولید مواد اکسید کننده مانند رادیکالهای آزاد هیدروکسیل در اثر دریافت پرتوهای UV کاسته می شود. که اثر کاسته شدن غلظت این اجزای فعال نوری در ضریب ثابت واکنش به خوبی قابل دیده است. حال با تکیه بر دو عامل مثبت و منفی در سرعت واکنش می توان گفت سرعت فرایند با غالب شدن این دو پارامتر بر یکدیگر تغییر می یابد. ولی افزایش غلظت اولیه اثر مثبتی در روند پیشرفت واکنش ندارد و در بیشتر مطالعات انجام یافته سبب کاسته شدن سرعت تجزیه فتوکاتالیزی شده است [۱۰] [۱۵] [۱۶] و [۱۷].

۷-۳ سینتیک واکنش

همچنانکه بیان شد، روند کاهش غلظت در فرایند با ضریب همبستگی بسیار بالایی از سینتیک درجه اول پیروی می نماید. که طبق این مدل ثابت واکنشها محاسبه شد و در جدول (۱) آورده شد. اما سینتیک واکنشهایی که در سیستمهای کاتالیستی

ناهمگن رخ می دهند با مدل های سینتیکی که در آنها واکنش با مرحله جذب ماده بر روی فاز جامد آغاز می گردد که در این مدلها مرحله جذب بر روی کاتالیست را یک واکنش اولیه (elementary) فرض می نمایند. یکی از این مدلها، مدل لانگمیر-هنشل وود است که در آن ماده بر روی کاتالیست با فرضیات ایزوترم لانگمیر جذب می شود. و در ادامه جذب، واکنش شیمیایی ماده در سطح کاتالیست اتفاق می افتد. در این مدل دو ثابت متفاوت موجود است که K_{add}^{app} ثابت جذب ماده بر روی کاتالیست و k_{LH} ثابت واکنش می باشد. با مدل سازی نتایج با این مدل، آشکار می شود که سازوکار اصلی تجزیه فتوکاتالیستی، جذب ماده روی سطح کاتالیست قبل از تجزیه آن می باشد [۱۸] [۱۹]. بیشتر نتایج سینتیکی بدست آمده از تحقیقات مختلف با این معادله توصیف شده اند. معادله سرعت اصلاح شده این مدل به صورت رابطه ۴ می باشد:

$$-r_A = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_{add}^{app} k_{LH} C}{1 + K_{add}^{app} C} \quad (4)$$

حال با فرض واکنش درجه اول برای تجزیه فتوکاتالیزی ماده بر روی کاتالیست می توان نوشت:

$$-r_A = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_{add}^{app} k_{LH} C}{1 + K_{add}^{app} C} = KC \quad (5)$$

K_{add}^{app} : ثابت ظاهری جذب لانگمیر، k_{LH} : ثابت سرعت لانگمیر-هنشل وود واکنش فتوکاتالیزی و K : ثابت سرعت ظاهری واکنش (ثابت سرعت درجه اول) می باشند. پس از انتگرال گیری از معادله (۵) ثابت معادله حاصل با در نظر گرفتن معادله (۵) به شکل رابطه ۶ تعریف می شود:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_{add}^{app} k_{LH}} + \frac{C_0}{k_{LH}} \quad (6)$$

با رسم مقادیر ثابت سرعت K^{-1} بر حسب C_0 مقادیر K_{add}^{app} و k_{LH} معادله لانگمیر-هنشل وود از شیب خط و عرض از مبدأ آن محاسبه می شوند و در جدول (۲) گزارش شده اند.

جدول (۲): مقادیر ثابت های معادله لانگمیر-هنشل وود

k_{LH} (ppm min^{-1})	K_{add}^{app} (ppm $^{-1}$)	R^2
۲/۳۰۶	۰/۱۳۹	۰/۹۷۶

۴- نتیجه گیری

با توجه به بررسی های انجام یافته بر روی فرایند فتوکاتالیزی TPA در مطالعه حاضر می توان گفت:

حذف TPA در فرایند تجزیه نوری با UV امکان پذیر است و با حضور فتوکاتالیست این واکنش سرعت می گیرد. اما فتوکاتالیست به تنهایی اثری در تجزیه ماده ندارد. میزان تجزیه TPA با شدت و زمان تابش رابطه مستقیم داشته به صورتیکه

از ثابت های ظاهری سرعت مدل درجه اول در غلظتهای اولیه متفاوت ثابت های مدل سینتیکی لانگمیر- هنشل وود محاسبه شدند.

با توجه به این مطلب که پساب های صنعتی حاوی TPA دارای ترکیبات آلی دیگری از جمله زایلن، اسید استیک و ... می باشند پیشنهاد می گردد که اثر حضور این ترکیبات به صورت همزمان و باهم در سیستم اکسیداسیون فتوکاتالیستی بررسی گردد. تا کارایی فرایند گفته شده در تصفیه پساب های واقعی دیده شود.

۵- تقدیر و تشکر

مؤلفان مقاله حاضر بر خود لازم می دانند که از شرکت ملی صنایع پتروشیمی (شرکت پژوهش و فناوری) به خاطر حمایت مالی و معنوی از این پروژه تحقیقاتی به شماره شناسایی ۸۷۰۱۸۸۶۰۴۹ تشکر و قدردانی نمایند.

افزایش آن سبب افزایش پیشرفت واکنش تجزیه می شود. pH بهینه فرایند $pH=6/0$ و مقدار بهینه کاتالیست مصرفی g/L ۲/۵ بدست آمد. استفاده از پراکسید هیدروژن سبب بالا رفتن سرعت واکنش می شود به صورتی که در زمانهای ابتدایی فرایند بیش از ۵۰٪ TPA تجزیه و زمان تجزیه کامل آن بسیار کوتاه گردید.

با بررسی های انجام یافته دیده شد که غلظت اولیه TPA در واکنش دارای دو اثر متقابل است. به طوری که افزایش آن در هر حال دارای اثر منفی بر مقدار ثابت سرعت واکنش اکسیداسیون فتوکاتالیزی است اما بر مقدار سرعت اولیه واکنش اثر مثبت دارد زیرا سرعت واکنش تجزیه فتوکاتالیزی که از سینتیک درجه اول پیروی می کند با غلظت اولیه ماده رابطه مستقیم دارد. این عملکرد دوگانه را به روشنی در مقادیر ثابت های سرعت و سرعت اولیه فرایند می توان دید. روند تغییرات غلظت TPA در فرایند تجزیه فتوکاتالیزی، با زمان بیانگر پیروی سینتیک آن از سینتیک درجه اول است. با استفاده

۶- مراجع

- Wei T.Y.; Wan C.C.; "Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders". Ind. Eng. Chem. Res., vol. 30, p.p. 1293-1300, 1991. [۱۱]
- Chen L.C.; Chou T.C.; "Photobleaching of methyl orange in titanium dioxide suspended in aqueous solution". Mol. Catal. vol. 85 2, pp. 201-214, 1993. [۱۲]
- Mahmoodi N.M.; Arami M; Yousefi L., N.; Salman T., N.; "Decolorization and aromatic degradation kinetic of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO_2 as a photocatalyst", Chem. Eng. J., vol. 112, p.p. 191-196, 2005. [۱۳]
- Mahmoodi N.M.; Arami M; Yousefi L., N.; Salman T., N.; "Kinetics of heterogenous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO_2 photocatalytic reactor", J. Col. Interface sci., vol. 295, p.p. 159-164, 2006. [۱۴]
- Lin H.; "Photocatalysis in a novel semiconducting optical fiber monolithic reactor for wastewater treatment", PhD thesis, <http://google.com> (2005) Uni. Louisiana State. [۱۵]
- Mahmoodi N.M.; Arami M.; "Bulk phase degradation of Acid Red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium(IV) oxide nanoparticles", Photochem. and Photobiol. A: Chemistry, vol. 182, p.p. 60-66, 2006. [۱۶]
- Nikazar M.; Gholivand K.; Mahanpoor K.; "Using TiO_2 Supported on Clinoptilolite as a catalyst for photocatalytic degradation of azo dye disperse yellow 23 in water", Kinetics and Catalysis, vol. 48 2, p.p. 214-220, 2007. [۱۷]
- Mills A.; wang J.; Ollis D.F.; "Kinetic of liquid phase semiconductor photoassisted reactions: Supporting observations for pseudo-steady-state model", Phys. Chem. B, vol. 110, p.p. 14386-14390, 2006. [۱۸]
- Tang C.; Chen V.; "The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO_2/UV in an annular Photoreactor", Water Research, vol. 38, p.p. 2775-2781, 2004. [۱۹]
- Fajardo C.; Guyot J., P.; Macarie H.; Monroy O.; "Inhibition of anaerobic digestion by terephthalic acid and its aromatic by products", Water Sci. Technol., vol. 36, p.p. 83-90, 1997. [۱]
- Andreozzi R.; Caprio V.; Insola A.; Marotta R.; "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery", Catal. Today, vol. 53, p.p. 51-59, 1999. [۲]
- Bahnmann D.; "Photocatalytic water treatment: solar energy applications", Solar Energy, vol. 77, p.p. 445-459, 2004. [۳]
- Gogate P.R.; Pandit A.B.; "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions", Advances in Envoi. Res., vol. 8, p.p. 501-551, 2004. [۴]
- Gogate P.R.; Pandit A.B.; "A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods", Advances in Envoi. Res., vol. 8, p.p. 553-597, 2004. [۵]
- Thiruvengkatachari R.; Kwon T.O.; Jun J.C.; Balaji S.; Matheswaran M.; Moon IL S.; "Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid (TPA)", Hazard. Mat. vol. 142 p.p. 308-314, 2007. [۶]
- Takuhei K.; Yohito I.; "Two Bacterial Mixed Culture Systems Suitable for Degrading Terephthalate in Wastewater", Bioscience and Bioengineering, vol. 9, 4 p.p. 416-418, 2001. [۷]
- Daneshvar N.; Salari D.; Khataee A.R.; "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2 ", Photochem. and Photobiol. A: Chemistry, vol. 162, p.p. 317-322, 2004. [۸]
- Hoffmann M.R.; Scot T.M.; Choi W.; Bahnmann D.W.; "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", Chem. Rev., vol. 95, p.p. 69-96, 1995. [۹]
- Shankar M.V.; Cheralanthan K.K.; "Enhanced photocatalytic activity for the destruction of monocrotophos pesticide by $TiO_2/H\beta$ ", Mol. catalysis. A: Chemical, vol. 223, p.p. 195-200, 2004. [۱۰]