

مقایسه عملکرد فتوراکتور سوسپانسیونی و غشایی - کاتالیستی در حذف رنگزای آلی

عباس رجبی ابهری^۱، محمد ابراهیم علیا^{۲*}، علی اکبر سیف کردی^۳، نیاز محمد محمودی^۲

^۱ دانشجوی دکتری، گروه شیمی کاربردی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^۲ دانشیار، گروه پژوهشی محیط زیست و رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

^۳ استاد، گروه شیمی کاربردی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران



تاریخ دریافت:

۹۸/۰۲/۲۸

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۴/۱۱

حکایت

در پژوهش پیش رو عملکرد فتوراکتور ناپیوسته سوسپانسیونی با هدف حذف رنگزای بازیگ بنفش ۱۶ (BV16) از پساب سنتزی با راکتور هیبریدی غشایی- فتوکاتالیستی (PMR) در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است. در ابتدا اثر پارامترهای موثر بر روی فرآیند فتوکاتالیستی در حضور اکسید روی دوپ شده با کلسیم (ZnO:Ca) به عنوان نانو فتوکاتالیست شامل دوز، هوادهی، اثر pH، دما و غلظت اولیه رنگزا مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس نتایج بدست آمده بهینه هر یک از پارامترهای مذکور به ترتیب 0.06 g.L^{-1} ، $5/5 \text{ L.min}^{-1}$ ، pH نرمال محلول (5/5)، دمای محیط و 10 mg.L^{-1} بدست آمد. مشاهدات حاکی از آن است که بازدهی حذف در غلظت‌های بالا در فرآیند فتوکاتالیستی کاهش می‌یابد. همین امر لزوم تلفیق یک سیستم به عنوان پیش تصفیه خوراک ورودی پیش از فتوراکتور را آشکار می‌کند. در این پژوهش از یک غشای ساخته شده بر پایه پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) به عنوان عامل پیش تصفیه قبل از فتوراکتور ناپیوسته استفاده شد. نتایج حاصل از پژوهش و محاسبه بازده فرآیند نشان می‌دهد که PMR در حذف رنگزای BV16 در غلظت‌های یکسان و همچنین بیشتر از غلظت بهینه رنگزا نسبت به فتوراکتور ناپیوسته سوسپانسیونی موفق تر عمل کرده است. با مقایسه انجام شده بروی ثابت سرعت واکنش در دو سیستم مشخص گردید که ثابت سرعت واکنش در PMR نسبت به فتوراکتور ناپیوسته در غلظت بهینه ۶۰٪ و در بیش از غلظت بهینه (30 mg.L^{-1}) حدود ۱۴٪ افزایش داشته است.

راکتور هیبریدی غشایی- فتوکاتالیستی، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، روی اکسید، پلی وینیلیدین فلوراید، حذف رنگزای آلی

واژگان کلیدی



AMNC

Comparison of Suspension and Catalytic-Membrane Photoreactors Efficiency for Elimination of the Dyes

A. Rajabi Abhari¹, M. E. Olya^{2*}, A. A. Safekordi³, N. M. Mahmoodi²

1. Ph.D Student, Applied Chemistry Department, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Associate Professor, Department of Environmental Research and Color, Research Institute of Color, Tehran, Iran
3. Professor, Applied Chemistry Department, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Abstract

In the present research, the performance of batch suspension photoreactor for dye removal of wastewaters has been studied and compared with hybrid membrane photocatalyst reactor (PMR) in laboratory scale. At first, influence of the key operating parameters such as nanophotocatalyst dosage, pH, temperature and the initial concentration of the dye on the process efficiency was investigated in presence of the catalyst (ZnO:Ca). According to the results, the optimum condition was obtained as: catalyst dosage: 0.06 g.L⁻¹, natural pH and temperature, [Dye]: 10 mg.L⁻¹ and aeration: 5.5 L.min⁻¹. The results explained a decrease of the process efficiency at high concentration of the dye. It shows the necessity of a pre-treatment system before the photocatalytic process. So, a PVDF-based membrane was used as a pre-treatment system before the batch photoreactor. The results indicated a higher performance dye removal process using PMR in comparison with batch photoreactor at the same concentration of the dye. Kinetic studies confirmed that the kinetic constant values were increased 60 % and 14 % for optimum and higher conditions, respectively.

Keywords

Catalytic Membrane Reactor, Advance Oxidation Process, ZnO, PVDF, Organic Dye Removal

۱- مقدمه

در چهار دهه گذشته به موازات رشد سریع فعالیت‌های صنعتی، اقتصادی، پیشرفت در عرصه‌های مختلف تکنولوژی، افزایش جمعیت و افزایش تمایل به شهرنشینی، آلودگی محیط زیست نیز افزایش پیدا کرده است. یکی از مهمترین معضلاتی که در حال حاضر محیط زیست با آن روبروست، افزایش روزافزون تولید زباله‌ها و ضایعات گوناگون بخصوص پساب‌های حاصل از فعالیت‌های صنعتی است [۱].

از جمله صنایعی که به جهت انجام فرآیندهایی همچون شستشو، تثبیت، چاپ و رنگرزی به عنوان یکی از صنایع پرمصرف در زمینه آب شناخته شده است، صنعت نساجی می‌باشد. مصرف آب در این صنعت چیزی در حدود ۲۰۰ مترمکعب به ازای تولید هر تن محصول می‌باشد. به موازات مصرف بسیار بالای آب در این صنعت، حجم تولید پساب‌های حاصل از انجام فرآیندهای مذکور نیز بسیار چشمگیر و قابل توجه است [۲ و ۳].

پساب‌های حاصل از صنایع رنگرزی نساجی محتوی مقادیر بسیار بالایی از مواد جامد معلق (TSS) و محلول (TDS)، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی (BOD)، اسیدها و قلیاها، عوامل تعلیق ساز و صابون هستند [۴، ۵]. همچنین دمای بالای پساب‌های خروجی از این صنایع می‌تواند دمای آب را در آب‌های پذیرنده افزایش داده و از این طریق با کاهش اکسیژن محلول سبب از بین رفتن موجودات زنده گردد. کدورت ایجاد شده ناشی از حضور ذرات معلق موجود در پساب می‌تواند فرآیند فتوسنتز بوسیله گیاهان را مختل نماید [۶]. علاوه بر موارد مذکور، چنین پساب‌هایی حاوی مقادیر بسیار زیادی از رنگزاهای آلی هستند که در فرآیند رنگرزی الیاف، جذب آن‌ها نشده‌اند. این ترکیبات سمی و خطرناک، حتی در غلظت‌های بسیار اندک (1 mg.L^{-1}) بوسیله چشم انسان قابل مشاهده هستند [۷]. رنگزاهای آلی به علت حضور گروه‌های آروماتیک، فلزات سنگین، کلریدها و بسیاری از ترکیبات خطرناک دیگر در صورتی که همراه با پساب به محیط زیست تخلیه شوند، اثرات نامطلوب و جبران‌ناپذیری بر روی زندگی موجودات آبی خواهند گذاشت. همچنین سرطانزایی و جهش‌زایی این ترکیبات برای انسان‌ها اثبات شده است [۸، ۹].

بنا به دلایل مذکور می‌توان گفت پساب‌های صنایع نساجی در طبقه آلوده‌ترین و همچنین سمی‌ترین پساب‌های صنعتی قرار می‌گیرند که پیش از آزادسازی آن‌ها در محیط زیست می‌بایست بر اثر فرآیندهای تصفیه‌ای، استانداردهای محیط زیستی لازم جهت رهاسازی را کسب کنند.

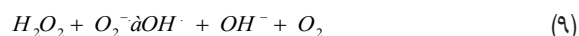
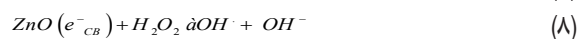
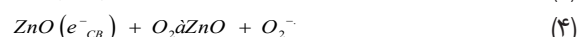
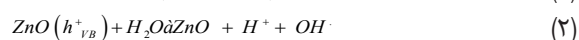
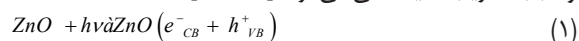
به طور کلی جهت تصفیه پساب‌های محتوی ترکیبات رنگزاسه روش اصلی شامل فرآیندهای فیزیکی (جذب سطحی و غشایی)، شیمیایی (اکسیداسیون پیشرفته) و بیولوژیکی (لجن فعال) وجود دارد [۱۰].

در میان روش‌های مذکور فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از نیمه رساناهایی همچون ZnO به عنوان فتوکاتالیست ناهمگن برای تخریب آلاینده‌های آلی و معدنی سازی آن‌ها به ترکیبات بی‌خطری

همچون آب و دی‌اکسید کربن می‌تواند به عنوان روشی موثر برای حذف رنگزاهای آلی موجود در پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار بگیرد [۱۱].

برخلاف فلزات که سطوح الکترونی پیوسته‌ای دارند، در نیمه‌رساناها بین نوار ظرفیت و نوار رسانایی شکاف انرژی وجود دارد. چون شکاف انرژی موجود در نیمه‌رساناها بر خلاف مواد نارسانا بسیار کم و در حدود ۴ الکترون ولت است، طی تابش نور فرابنفش به ترکیبات نیمه‌رسانا، فوتون‌هایی که انرژی مساوی یا بیشتر از انرژی شکاف (E_g) دارند، بوسیله فتوکاتالیست جذب شده و سبب برانگیخته شدن الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانایی می‌شوند و در نتیجه به‌طور همزمان یک محل خالی از الکترون در نوار ظرفیت به نام حفره و یک الکترون در لایه رسانایی ایجاد می‌شود که در مجموع به عنوان جفت الکترون - حفره شناخته می‌شوند. مکانیسم فرآیند تخریب و حذف آلاینده‌های آلی بوسیله فتوکاتالیست‌ها بر پایه تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH[•]) است.

رادیکال‌های هیدروکسیل پس از تشکیل جفت الکترون - حفره (واکنش ۱) از طریق واکنش‌های مختلفی می‌توانند در محلول تولید شوند. همانگونه که در واکنش‌های ۲ تا ۹ نیز به وضوح قابل مشاهده است، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در حضور پرتوهای فرابنفش و فتوکاتالیست می‌تواند به دو دسته واکنش‌های مستقیم (۳ و ۲) و غیرمستقیم (۴-۹) تقسیم‌بندی شود. این ترکیب بلافاصله پس از تولید با حمله غیرگزینشی به رنگزاهای آلی مطابق واکنش ۱۰ مصرف و سبب تخریب آلاینده آلی می‌گردد [۱۲-۱۴].



لوما احمد و همکاران [۱۵] تخریب فتوکاتالیستی رنگزای راکتیو زرد ۱۴ (RY14) با استفاده از ZnO به عنوان فتوکاتالیست تحت تابش پرتوهای فرابنفش را مورد مطالعه قرار دادند. در این بررسی اثر پارامترهای موثر بر فرآیند فتوکاتالیستی همچون غلظت اولیه رنگزا، دوز فتوکاتالیست و pH محلول مورد مطالعه قرار گرفت. در این راستا به منظور تعیین ثابت سرعت واکنش مطالعه سینتیکی فرآیند انجام شد. بر اساس نتایج بدست آمده مشاهده گردید که با افزایش غلظت رنگزا، ثابت سرعت واکنش (شبه مرتبه اول) کاهش یافته است. بر اساس نتایج بدست آمده از این تحقیق نتیجه‌گیری شد که افزایش غلظت رنگزا بر روی بازده فرآیند اثر منفی داشته است.

آنچه بدیهی است این است که فتوکاتالیست‌ها در حضور پرتوهای که دارای انرژی کافی هستند فعال می‌شوند. در غلظت‌های بالای آلاینده پراکنش نور در داخل فتوراکتور با اختلال مواجه می‌گردد و متعاقباً این سیستم کارایی خود را در چنین شرایطی از دست داده و به فرآیندی ناکارآمد تبدیل می‌شود. این عامل را می‌توان به عنوان یکی از نواقص فرآیند فتوکاتالیستی ناهمگن ذکر کرد. بر همین اساس می‌توان گفت بکارگیری یک سیستم پیش تصفیه برای کاهش شدت آلودگی خوراک ورودی قبل از ورود آن به داخل فتوراکتور ضروری و اجتناب‌ناپذیر است.

امروزه با رویکرد حفظ نقاط قوت یک روش و پوشاندن نقاط ضعف آن فرآیندهای هیبریدی بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. از جمله سیستم‌هایی که به جهت اپراتوری آسان و بازدهی جداسازی بالا می‌تواند به عنوان سیستم پیش تصفیه قبل از فتوراکتور ناپیوسته مورد استفاده قرار بگیرد فرآیند غشایی با بهره‌گیری از غشاهای پلیمری است [۱۶].

پلی‌وینیلیدین فلوراید (PVDF) پلیمری است که در دسته ترموپلاستیک‌های بسیار واکنش‌ناپذیر قرار می‌گیرد. این پلیمر دارای پایداری زیاد در برابر بسیاری از ترکیبات شیمیایی مانند اسیدهای آلی و معدنی، هیدروکربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک، الکل‌ها و اکسیدکننده‌ها می‌باشد. همچنین این پلیمر در برابر پرتوهای فرابنفش پایداری بسیار زیادی از خود نشان می‌دهد. بر اساس ویژگی‌های بیان شده، این پلیمر به عنوان واحد سازنده غشای مورد استفاده در این پژوهش قرار گرفته است.

از تلفیق فرآیندهای نانو فتوکاتالیستی و غشایی یک سیستم هیبریدی تحت عنوان راکتور غشایی - فتوکاتالیستی (PMR) بوجود می‌آید. در PMR می‌توان همزمان قدرت تخریب آلاینده‌های آلی بوسیله فرآیند فتوکاتالیستی و توانمندی جداسازی غشایی را در یک سیستم هیبریدی در اختیار داشت [۱۷]. بر اساس چگونگی بکارگیری فتوکاتالیست و غشا می‌توان این نوع راکتورها را به دو نوع بستر ثابت و سوسپانسیونی تقسیم بندی نمود [۱۸].

ژنگ و همکاران [۱۸] در یک مقاله مروری، پارامترهای موثر بر روی عملکرد این نوع سیستم‌های هیبریدی در فرآیندهای تصفیه پساب‌های محتوی ترکیبات رنگزا را مورد بررسی قرار دادند. در این بازبینی پارامترهایی شامل نوع فتوکاتالیست، منبع نوری پرتوی فرابنفش، کیفیت خوراک ورودی به سیستم، هوادهی و نوع غشای مورد استفاده در فرآیند مطرح شدند.

بر اساس مطالعات صورت گرفته مشخص گردید که بازده حذف آلاینده‌های آلی در فتوراکتورهای بستر ثابت نسبت به نوع سوسپانسیونی در شرایط عملیاتی یکسان، کاهش و مدت زمان انجام فرآیند افزایش می‌یابد [۱۹]. بر همین اساس در پژوهش پیش رو عملکرد فتوراکتور ناپیوسته سوسپانسیونی با PMR به منظور حذف رنگزای بازیک بنفش ۱۶ (BV16) که جزو رنگزاهای بسیار پرمصرف در صنعت رنگرزی نساجی و چاپ است از پساب سنتزی مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفت.

با هدف انجام آزمایش‌های مربوط به فرآیند فتوکاتالیستی در فتوراکتور ناپیوسته در ابتدا اثر پارامترهای موثر بر روی این فرآیند در حضور ZnO:Ca به عنوان نانو فتوکاتالیست که در پژوهش قبلی به روش احتراقی سنتز شده بود [۲۰]، شامل دوز نانو فتوکاتالیست، هوادهی، اثر pH، دما و غلظت اولیه رنگزا، به وسیله یک فتوراکتور ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت و مقادیر بهینه هر یک از آن‌ها تعیین شد. در همین راستا به منظور محاسبه ثابت سرعت واکنش و پارامترهای ترمودینامیکی، مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی فرآیند فتوکاتالیستی انجام شد. در ادامه، بازده حذف رنگزای BV16 بوسیله PMR تحت شرایط بهینه بدست آمده از آزمایشات نانو فتوکاتالیستی سوسپانسیونی مورد بررسی قرار گرفت.

در بخش غشایی سیستم هیبریدی از غشای ساخته شده بر پایه PVDF اصلاح سطح شده با دی اتانول آمین (DEA) که در پژوهش قبلی ساخته شده بود استفاده گردید [۲۰]. سرانجام بر مبنای نتایج بدست آمده از هر دو سیستم (فتوراکتور ناپیوسته سوسپانسیونی و PMR) بررسی مقایسه‌ای بر روی بازده حذف و ثابت سرعت واکنش تحت شرایط بهینه انجام شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این پژوهش رنگزای BV16 ساخت کمپانی Dycos واقع در کشور چین (نماینده‌گی لیفام شیمی) به عنوان آلاینده آلی جهت مطالعه خریداری و بدون هیچگونه فرآیند خالص سازی ثانویه‌ای در آزمایشات مورد بررسی قرار گرفت. این رنگزا با جرم مولکولی 36894 g.mol^{-1} دارای ماهیت کاتیونی می‌باشد و ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ نشان داده شده است. ZnO:Ca به عنوان نانو فتوکاتالیست که در پژوهش قبلی به روش احتراقی سنتز شده بود جهت تخریب و حذف رنگزا در آزمایشات نانو فتوکاتالیستی به صورت سوسپانسیونی در داخل فتوراکتور ناپیوسته مورد استفاده قرار گرفت. همچنین غشای ساخته شده در پژوهش قبلی بر پایه PVDF (۲۰ W/W%) اصلاح سطح شده به روش شیمیایی با دی اتانول آمین (DEA) (۲۰ W/W%) (۱۰) در مدول غشایی از نوع انتها بسته که به صورت جانبی و پیش از فتوراکتور ناپیوسته نصب شده بود، به عنوان سیستم پیش تصفیه در PMR مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تنظیم pH محلول‌های مورد مطالعه از سدیم هیدروکسید و سولفوریک اسید ۱ نرمال و همچنین در تمامی محلول‌سازی‌ها از آب دیونیزه استفاده شد.

۲-۲- روش کار

در آزمایشات بخش نانو فتوکاتالیستی سوسپانسیونی ابتدا محلول‌های مورد نظر به منظور بررسی اثر پارامترهای موثر بر روی فرآیند نانو فتوکاتالیستی همچون دوز نانو فتوکاتالیست، هوادهی، دما و غلظت اولیه رنگزا آماده‌سازی و به داخل فتوراکتور ناپیوسته منتقل

غشایی ساخته شده جهت انجام فرآیندهای غشایی در این پژوهش از نوع انتها بسته می‌باشد. این سیستم از یک مخزن نگهداری خوراکی از جنس تفلون، پمپ آب، ساپورت‌های فلزی از جنس SS316، فشارسنج و مدول غشایی به قطر 9 cm تشکیل شده است. از تلفیق سیستم غشایی انتها بسته و فتوراکتور ناپیوسته سوسپانسیونی، سیستم هیبریدی PMR که طرح شماتیک آن در شکل ۲-ب نشان داده شده است آماده سازی و در آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- مطالعه رنگزا

۳-۱-۱- منحنی کالیبراسیون و تعیین ضریب جذب مولی

رنگزای BV16

به منظور رسم منحنی کالیبراسیون و تعیین ضریب جذب مولی رنگزای BV16 با استفاده از قانون بیر - لامبرت (رابطه ۱۴)، ۵۰ میلی لیتر از رنگزا با غلظت‌های ۱۰-۳۰ mg.L⁻¹ تهیه و در طول موج بیشینه جذب (λ_{max} = ۵۴۷ nm) جذب محلول‌ها بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتویی UV-Vis (Perkinelmer-Lambda25 model) قرائت (شکل ۳-الف) و نمودار منحنی کالیبراسیون برای آن رسم شد (شکل ۳-ب).

$$A = \varepsilon \times b \times C \quad (14)$$

در رابطه ۱۴، A، ε، b و C به ترتیب جذب رنگزا، ضریب جذب مولی (L.mol⁻¹.cm⁻¹)، طول سل (۱ cm) و غلظت رنگزا (mol.L⁻¹) می‌باشد. بر همین اساس ضریب جذب مولی رنگزا ۳۸۵۴۸ L.mol⁻¹.cm⁻¹ بدست آمد. شایان ذکر است که این رنگزا در غلظت‌های بیش از ۳۰ mg.L⁻¹ رفتار خطی نداشته و قرائت جذب آن بیش از این مقدار بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis امکان پذیر نیست.

۳-۱-۲- مطالعه پایداری نوری رنگزای BV16

برای انجام آزمایشات مربوط به پایداری رنگزا در برابر پرتوهای فرابنفش محلول‌هایی از رنگزای BV16 به حجم ۱ لیتر با غلظت‌های ۱۰-۳۰ mg.L⁻¹ از محلول استوک با غلظت ۵۰۰ mg.L⁻¹ تهیه و آزمایش در حضور پرتوهای فرابنفش حاصل از منبع نوری با توان ۶ وات و طول موج ۲۵۴ nm در غیاب نانو فتوکاتالیست ZnO:Ca در یک بازه زمانی ۹۰ دقیقه در دمای محیط، pH نرمال محلول رنگزا (۵/۵) و سرعت همزدن ۲۰۰ rpm در داخل فتوراکتور ناپیوسته انجام شد. در بازه‌های زمانی مشخص از محلول محتوی ماده رنگزای داخل فتوراکتور نمونه گیری و تغییرات جذب رنگزا به منظور محاسبه بازده حذف بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتر تک پرتویی UV-Vis مورد سنجش قرار گرفت که نتایج این آزمایش در شکل ۴ آورده شده است. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که به طور کلی با افزایش غلظت رنگزا

شدند. به منظور بررسی بازده حذف در جهت تعیین مقدار بهینه هر یک از پارامترها در بازه‌های زمانی مشخص (هر ده دقیقه) از محلول داخل فتوراکتور ناپیوسته نمونه گیری و پس از جداسازی فتوکاتالیست از محلول بوسیله دستگاه سانتریفوژ (Universal 320)، جذب هر نمونه بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتری UV-Vis تک پرتویی (CE2021 model) قرائت و با استفاده از رابطه ۱۱ بازده حذف رنگزا محاسبه گردید. همچنین برای محاسبه ثابت سرعت واکنش شبه مرتبه اول از رابطه ۱۲ استفاده شده است.

$$\%Dec = [1 - (\frac{C}{C_0})] \times 100 \quad (11)$$

$$\ln(\frac{C_0}{C}) = k_{obs} \times t \quad (12)$$

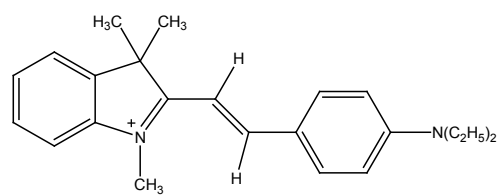
در رابطه ۱۱، %Dec و C₀ به ترتیب بازده حذف، غلظت در زمان t و غلظت اولیه رنگزا (mg.L⁻¹) می‌باشد. همچنین در رابطه ۱۲، K_{obs} ثابت سرعت کلی واکنش بر حسب (min⁻¹) و t زمان واکنش بر حسب (min) است [۲۱].

به منظور محاسبه بازده تخریب از رابطه ۱۳ استفاده شده است. در این رابطه %Deg، TOC₀ و TOC_t به ترتیب بازده تخریب، کل کربن آلی در زمان صفر و کل کربن آلی در زمان t می‌باشند. مقادیر کمی این پارامتر بوسیله دستگاه TOC (Shimadzu TOC-L) اندازه گیری شده است [۲۱].

$$\%Deg = [1 - (\frac{TOC_t}{TOC_0})] \times 100 \quad (13)$$

۳-۲- فتوراکتور ناپیوسته و PMR

در این پژوهش جهت انجام فرآیند نانو فتوکاتالیستی از یک فتوراکتور ناپیوسته که طرح شماتیک آن در شکل ۲-الف نشان داده شده است استفاده گردید. جنس بدنه فتوراکتور ساخته شده برای انجام این پژوهش از جنس فولاد ضدزنگ ۳۱۶ (SS316) به قطر ۱۰ cm، ارتفاع ۲۶ cm و به حجم تقریبی ۲ لیتر می‌باشد. همچنین این سیستم دارای یک الکتروموتور به عنوان نیروی محرکه همزن می‌باشد. لامپ UV با توان ۶ وات مدل T5 ساخت کشور تایوان با طول موج ۲۵۴ nm به عنوان منبع تابش در فرآیند نانو فتوکاتالیستی در داخل غلاف کوارتزی قرار داده شد و داخل فتوراکتور نصب گردید. سیستم



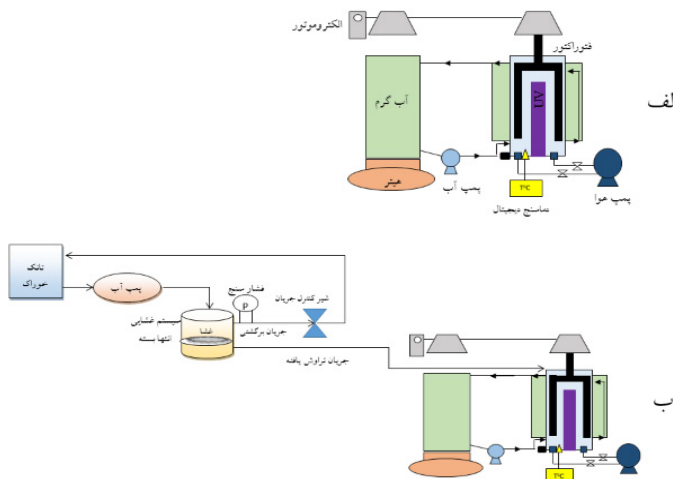
شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای BV16

کدورت محلول بدلیل افزایش تراکم ذرات مولکول های ماده رنگزا در محلول افزایش یافته و به جهت کاهش نفوذ نور مقدار کمتری از رنگزا در معرض پرتوی فرابنفش قرار گرفته است و به همین جهت بازده فرآیند حذف از ۲۳% برای محلول با غلظت 10 mg.L^{-1} به ۱۱% برای محلول با غلظت 30 mg.L^{-1} کاهش پیدا کرده است.

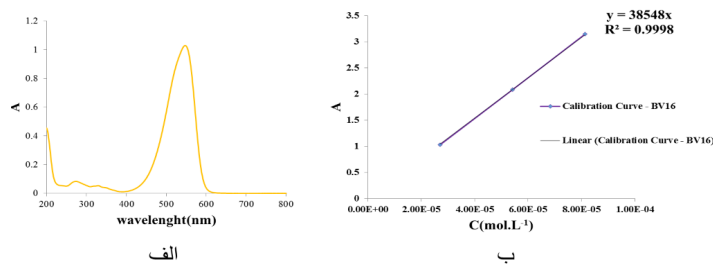
کدورت محلول بدلیل افزایش تراکم ذرات مولکول های ماده رنگزا در محلول افزایش یافته و به جهت کاهش نفوذ نور مقدار کمتری از رنگزا در معرض پرتوی فرابنفش قرار گرفته است و به همین جهت بازده فرآیند حذف از ۲۳% برای محلول با غلظت 10 mg.L^{-1} به ۱۱% برای محلول با غلظت 30 mg.L^{-1} کاهش پیدا کرده است.

۳-۲- مطالعه ظرفیت جذب نانو فتوکاتالیست ZnO:Ca در حضور رنگزای BV16

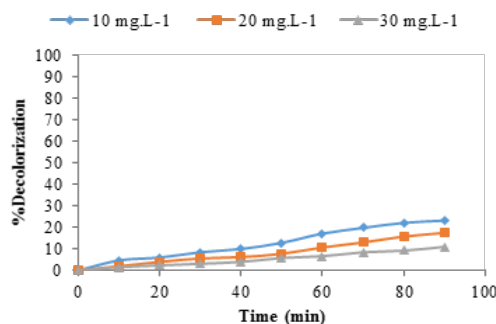
برای مطالعه جذب سطحی رنگزا بوسیله نانو فتوکاتالیست ZnO:Ca و همانند آزمایش مربوط به پایداری رنگزا، محلول هایی از رنگزای



شکل ۲: (الف) فتوراکتور ناپیوسته (ب) PMR



شکل ۳: (الف) طیف UV-Vis رنگزای BV16 در غلظت 10 mg.L^{-1} (ب) منحنی کالیبراسیون رنگزای BV16



شکل ۴: پایداری نوری رنگزای BV16

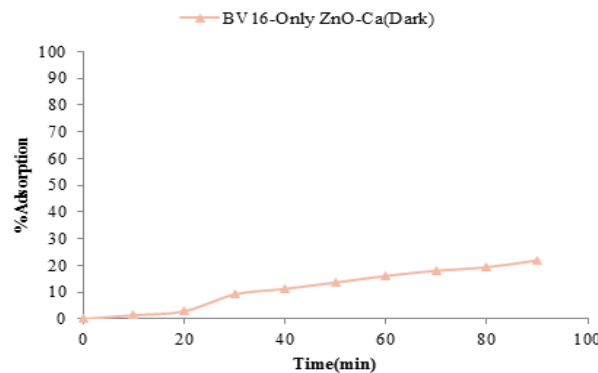
سرعت همزدن ۲۰۰ rpm در داخل فتوراکتور ناپیوسته انجام شد. در ادامه و به منظور آنالیز نتایج بدست آمده در بازه‌های زمانی مشخص از محلول محتوی ماده رنگزای داخل فتوراکتور ناپیوسته نمونه گیری و پس از جداسازی ذرات نانو فتوکاتالیست بوسیله سانتریفیوژ، تغییرات جذب هر یک از آن‌ها به منظور بررسی بازده حذف رنگزای مربوطه بوسیله اسپکتروفتومتر تک پرتویی UV-Vis مورد سنجش قرار گرفت. همچنین در هر آزمایش ثابت سرعت واکنش محاسبه شد. نتایج مربوط به بازده حذف و ثابت سرعت واکنش در هر آزمایش به ترتیب در شکل ۶- الف و ۶- ب نشان داده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده دوز بهینه نانو فتوکاتالیست ۰/۰۶ g.L⁻¹ تعیین شد. نتایج این بخش نشان می‌دهد با افزایش دوز نانو فتوکاتالیست تا مقدار بهینه، بازده حذف افزایش یافته است که علت آن افزایش سطح نانوفتوکاتالیست با توجه به افزایش دوز نانو ذرات موجود در محلول است. بر این اساس، سطوحی از نانو ذرات که در معرض پرتوهای فرابنفش قرار می‌گیرند افزایش می‌یابد. این امر سبب می‌شود تولید گونه‌های اکسید کننده شامل یون رادیکال سوپراکسید، رادیکال‌های هیدروکسیل و حفره افزایش یافته و در نهایت فعالیت نانوفتوکاتالیستی و بازده حذف رنگزا افزایش یابد. با استفاده بیش از مقدار بهینه، کدورت محلول به سبب تجمع نانو ذرات فتوکاتالیست افزایش یافته است. به همین دلیل پراکنش پرتوهای فرابنفش در داخل فتوراکتور مختل شده و پیامد این اثر در نهایت منجر به کاهش تولید گونه‌های اکسید کننده

مشخص گردید تقریباً ۲۲٪ رنگزا بوسیله نانو فتوکاتالیست جذب شده است. همچنین به منظور تعیین ظرفیت جذب نانو فتوکاتالیست از رابطه ۱۵ استفاده شده است [۲۲]. در این رابطه C_0 ، C_t ، M و Q به ترتیب حجم محلول (L)، غلظت اولیه رنگزا (mg.L⁻¹)، غلظت رنگزا در زمان t مقدار نانو فتوکاتالیست مورد استفاده در آزمایش (g) و ظرفیت جذب نانو فتوکاتالیست (mg.g⁻¹) می‌باشد. بر اساس محاسبه انجام شده، ظرفیت جذب نانو فتوکاتالیست ZnO:Ca برای رنگزای BV16، ۰/۴۸ mg.L⁻¹ می‌باشد.

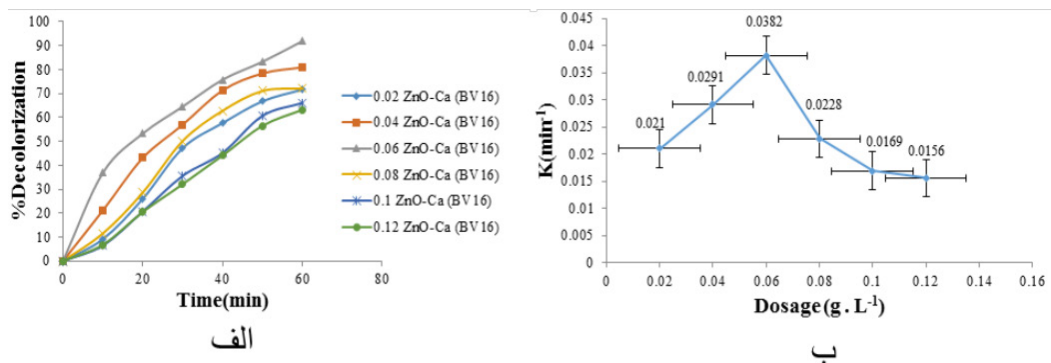
$$Q = \frac{v(C_0 - C_t)}{M} \quad (15)$$

۳-۳- بررسی اثر دوز نانو فتوکاتالیست در فرآیند نانو فتوکاتالیستی ناهمگن ZnO:Ca / UV

در این آزمایش به منظور بررسی فعالیت فتوکاتالیستی ZnO:Ca در حضور پرتوهای فرابنفش و کارآمدی آن در حذف رنگزای BV16 و همچنین تعیین مقدار بهینه دوز نانو فتوکاتالیست (در جهت عدم استفاده بیش از آن در فرآیند) برای حذف رنگزا از پساب سنتزی، محلولی محتوی ماده رنگزای BV16 به حجم ۱ لیتر و غلظت اولیه ۱۰ mg.L⁻¹ تهیه و آزمایشات در حضور نانو فتوکاتالیست ZnO:Ca در دوزهای مختلف ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶، ۰/۰۸، ۰/۱، و ۰/۱۲ g.L⁻¹ در بازه زمانی ۶۰ دقیقه در دمای محیط، pH نرمال محلول رنگزا و



شکل ۵: جذب سطحی رنگزای BV16 بوسیله نانوفتوکاتالیست ZnO:Ca



شکل ۶: (الف) بررسی فعالیت نانو فتوکاتالیستی ZnO:Ca و تعیین مقدار بهینه آن (ب) تغییرات ثابت سرعت واکنش حذف رنگزای BV16 با غلظت ۱۰ mg.L⁻¹ در دوزهای متفاوت نانو فتوکاتالیست

نانو فتوکاتالیست در محیط واکنشی نسبت داد.

۳-۵- تعیین مقدار بهینه دبی حجمی هوادهی در فرآیند فتوکاتالیستی ناهمگن ZnO:Ca/UV/Aeration

با توجه به اثر گذاری فرآیند هوادهی بر روی بازدهی و ثابت سرعت واکنش فتوکاتالیستی و در راستای تعیین مقدار بهینه آن، آزمایشات در دبی های حجمی متفاوت در مقادیر 0.1 ± 0.1 ، $0.1/5$ و $0.1/2.5$ و 0.1 ± 0.1 L.min⁻¹ مورد بررسی قرار گرفتند. بدین منظور محلول محتوی ماده رنگزا به حجم ۱ لیتر تهیه و آزمایشات در حضور مقادیر بهینه نانو فتوکاتالیست ZnO:Ca در یک بازه زمانی ۶۰ دقیقه، pH نرمال محلول رنگزا و سرعت همزدن ۲۰۰ rpm در داخل فتوراکتور انجام شد. بر اساس نتایج بدست آمده ثابت سرعت واکنش برای هر یک از دبی های حجمی محاسبه و نتایج حاصل شده در شکل ۸ نشان داده شده است. این بررسی نشان می دهد که بیشترین ثابت سرعت در دبی حجمی $0.1/5$ L.min⁻¹ بدست آمده است. بر همین مبنا این دبی حجمی به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

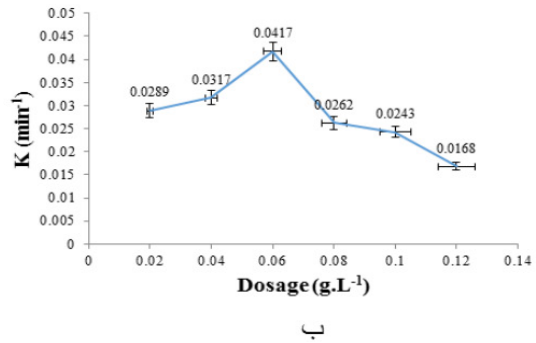
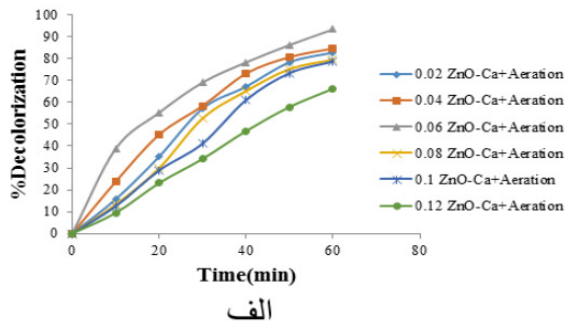
۳-۶- بررسی اثر pH بر روی بازده حذف رنگزای BV16 در فرآیند نانو فتوکاتالیستی ناهمگن ZnO:Ca/UV/Aeration

ساختار شیمیایی برخی از رنگزاهای آلی در محیط های اسیدی و یا قلیایی دستخوش تغییر می شوند که در این صورت امکان مطالعه

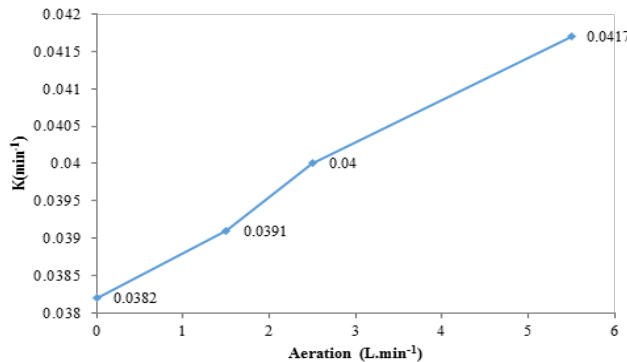
و کاهش راندمان حذف رنگزا شده است [۲۳]. علاوه بر این، افزایش استفاده از نانو فتوکاتالیست سبب افزایش هزینه های عملیاتی فرآیند خواهد شد.

۳-۴- بررسی اثر هوادهی (افزایش اکسیژن محلول) و اثر آن بر روی فعالیت فتوکاتالیستی در فرآیند فتوکاتالیستی ناهمگن ZnO:Ca/UV/Aeration

هدف از آزمایش انجام شده در این بخش، بررسی اثر فرآیند هوادهی با دبی حجمی $5/5$ L.min⁻¹ بر روی فعالیت نانو فتوکاتالیست در حضور پرتوهای فرابنفش، بازده حذف رنگزای BV16 و همچنین ثابت سرعت واکنش می باشد. در این راستا محلولی از رنگزا به حجم ۱ لیتر و غلظت 10 mg.L⁻¹ تهیه و آزمایش در حضور نانو فتوکاتالیست ZnO:Ca در دوزهای گوناگون 0.02 ، 0.04 ، 0.06 ، 0.08 ، 0.1 و 0.12 g.L⁻¹ در یک بازه زمانی ۶۰ دقیقه در دمای محیط، pH نرمال هریک از محلول های رنگزا و سرعت همزدن 200 rpm در داخل فتوراکتور انجام شد. نتایج این بخش از آزمایشات در نمودارهای ۷- الف و ۷- ب آورده شده است. نتایج بررسی نشان می دهد ثابت سرعت واکنش در این بخش نسبت به آزمایش قبل (عدم هوادهی) در حدود ۱۰٪ افزایش یافته است. علت این امر را می توان به دو عامل شامل افزایش تولید گونه های اکسید کننده ناشی از افزایش اکسیژن محلول (یون رادیکال سوپراکسید و رادیکال های هیدروکسیل) و پخش بهتر



شکل ۷: الف) بررسی اثر هوادهی با دبی حجمی $5/5$ L.min⁻¹ بر روی بازده حذف رنگزای BV16 (ب) بررسی اثر هوادهی با دبی حجمی $5/5$ L.min⁻¹ بر روی ثابت سرعت واکنش حذف رنگزای BV16



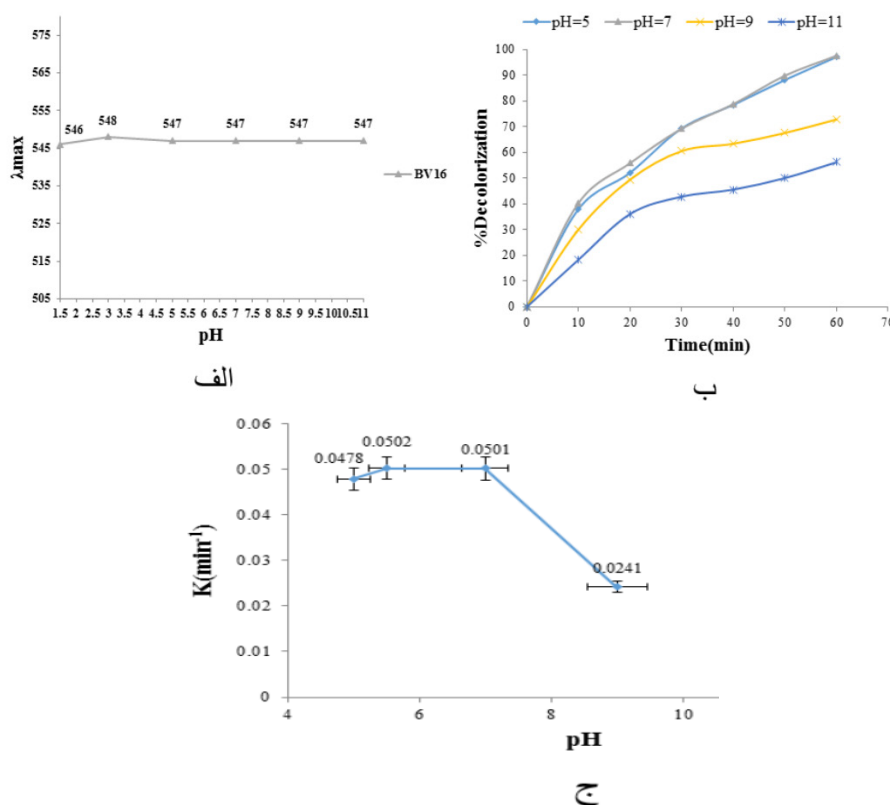
شکل ۸: ثابت سرعت واکنش در دبی های حجمی متفاوت

رسیدن پرتوهای فرابنفش به سطح نانو ذرات شده است که نتیجه آن باعث کاهش کارایی نانو فتوکاتالیست، بازده حذف این رنگزا و ثابت سرعت واکنش در $\text{pH}=9/11$ شده است. همچنین بر اساس نتایج بدست آمده بیشترین مقدار ثابت سرعت در $\text{pH}=7$ بدست آمد. با توجه به اختلاف اندک افزایش بازده حذف رنگزا (کمتر از ۵٪) در این pH نسبت به pH نرمال محلول و همچنین به منظور عدم استفاده از سدیم هیدروکسید ۱ نرمال برای تنظیم pH ، pH نرمال محلول (۵/۵) به عنوان pH بهینه تعیین گشت.

۳-۷- بررسی اثر دما بر روی بازده حذف رنگزای BV16 در فرآیند نانو فتوکاتالیستی ناهمگن ZnO:Ca/UV/Aeration

این آزمایش با هدف بررسی اثر تغییرات دما بر روی فرآیند حذف رنگزا و همچنین مطالعه ترمودینامیکی فرآیند نانوفتوکاتالیستی ناهمگن انجام شد. بر همین اساس محلول هایی به حجم ۱ لیتر از رنگزا با غلظت 10 mg.L^{-1} تهیه و با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها در مقادیر بهینه شامل دوز نانوفتوکاتالیست، هوادهی و pH ، آزمایشات در سه دمای 303 ، 313 ، و 323 K انجام شدند. نتایج این آزمایش در شکل ۱۰- الف نشان داده شده است. با توجه به اینکه افزایش دما تا 323 K تغییرات اندکی بر روی افزایش بازده حذف داشته است، دمای نرمال محلول به عنوان دمای بهینه تعیین شد. همچنین تغییرات ثابت سرعت واکنش در دماهای مختلف محاسبه و در شکل ۱۰-

آن ها وجود نخواهد داشت. برای بررسی پایداری ساختار رنگزای BV16 در محیط های اسیدی و قلیایی گوناگون، 50 میلی لیتر از آن با غلظت 10 mg.L^{-1} تهیه و تغییرات طول موج بیشینه آن در pH های متغییر و در گستره $11-7/5$ مورد بررسی قرار گرفت که نتایج این مطالعه در شکل ۹- الف نشان داده شده است. مشاهدات نشان می دهد که رنگزای BV16 در محدوده pH های 5 ، 7 ، 9 و 11 قابلیت مطالعه دارد. بر اساس نتایج بدست آمده در pH هایی از محلول رنگزا که ساختار مولکولی آن قابل مطالعه است، اثر این پارامتر بر روی بازده حذف در فرآیند نانو فتوکاتالیستی مورد ارزیابی قرار گرفت. در این راستا محلولی به حجم ۱ لیتر از رنگزا با غلظت 10 mg.L^{-1} تهیه و آزمایشات در حضور نانو فتوکاتالیست ZnO:Ca با مقدار بهینه 0.06 g.L^{-1} ، دبی حجمی هوادهی $5/5 \text{ L.min}^{-1}$ و در دمای محیط انجام شد. نتایج این آزمایش در شکل ۹- ب نشان داده شده است. همچنین ثابت سرعت واکنش برای هر آزمایش محاسبه و در شکل ۹- ج آورده شده است. با توجه به نتایج به وضوح مشخص شد که در pH های قلیایی بازده حذف کاهش یافته است. با توجه به ساختار کاتیونی رنگزای BV16 در pH های قلیایی که بار سطحی فتوکاتالیست به علت وجود یون های OH^- در محلول منفی است، این رنگزا از طریق فرآیند جذب سطحی و بوجود آمدن جاذبه الکترواستاتیک بر روی سطح نانوفتوکاتالیست جذب شده است. همین امر سبب اشغال سایت های فعال نانو فتوکاتالیست بوسیله رنگزا و عدم



شکل ۹: (الف) بررسی اثر تغییرات pH بر روی طول موج بیشینه رنگزای BV16 (ب) بررسی اثر pH و تعیین مقدار بهینه آن در فرآیند حذف رنگزای BV16 (ج) تغییرات ثابت سرعت واکنش حذف رنگزای BV16 با غلظت 10 mg.L^{-1} در دوز 0.06 g.L^{-1} و pH های (۵، ۷، ۹ و ۱۱)

ترمودینامیکی ۱۹ انرژی آزاد گیبس واکنش محاسبه گردید:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (۱۹)$$

با توجه به این نکته که فرآیند فتوکاتالیستی نیاز به حرارت دادن ندارد و به طور معمول در دمای محیط انجام می‌شود و این امر از مزایای این فرآیند بشمار می‌رود، اما در طی آزمایشات مربوط به تغییرات دما، اثر دما بر روی فرآیند فتوکاتالیستی به جهت اینکه در سیستم مورد طراحی در مقیاس صنعتی اثر گذار خواهد بود مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد بازدهی فرآیند فتوکاتالیستی در محدوده دمایی انجام شده (۳۰۳-۳۲۳ K) با افزایش دما به مقدار اندک و در حدود ۵٪ افزایش یافته است. با توجه به منابع بررسی شده، اثر دما در گستره دمایی ۲۰ الی ۶۰ درجه سانتیگراد با افزایش دما افزایش می‌یابد. فرآیند فتوکاتالیستی در دماهای زیر صفر درجه سانتیگراد به جهت عدم واژدی محصولات تخریب از سطح فتوکاتالیست و دماهای بالای ۸۰ درجه سانتیگراد (دماهای نزدیک به نقطه جوش آب) کاهش می‌یابد [۲۵]. بر همین اساس نتایج حاصل شده در این بخش از آزمایشات قابل تایید و استناد است.

با توجه به مقادیر ترمودینامیکی و اعداد مثبتی که برای تغییرات آنتالپی بدست آمده است می‌توان نتیجه گیری نمود که این فرآیند، فرآیندی گرماگیر است. همچنین اعداد منفی بدست آمده مربوط به آنتروپی نشان می‌دهد بی نظمی سیستم مورد مطالعه کاهش پیدا کرده است. مقادیر مثبت انرژی آزاد گیبس نشان می‌دهد واکنش‌های

ب آورده شده است. در همین راستا و با استفاده از ثابت سرعت‌های محاسبه شده، انرژی فعالسازی واکنش (E_a) با رسم نمودار $\ln K$ بر حسب ($1/T$) بر اساس رابطه ۱۶ که به عنوان معادله آرنیوس شناخته می‌شود محاسبه شد (شکل ۱۰-ج). بر اساس نتایج بدست آمده از بررسی اثر تغییرات دما بر روی فرآیند نانوفتوکاتالیستی و با توجه به روابط ۱۷ تا ۱۹، پارامترهای ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) مربوط به رنگزای BV16 محاسبه و در جدول ۱ آورده شده است [۲۴].

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T} \right] \quad (۱۶)$$

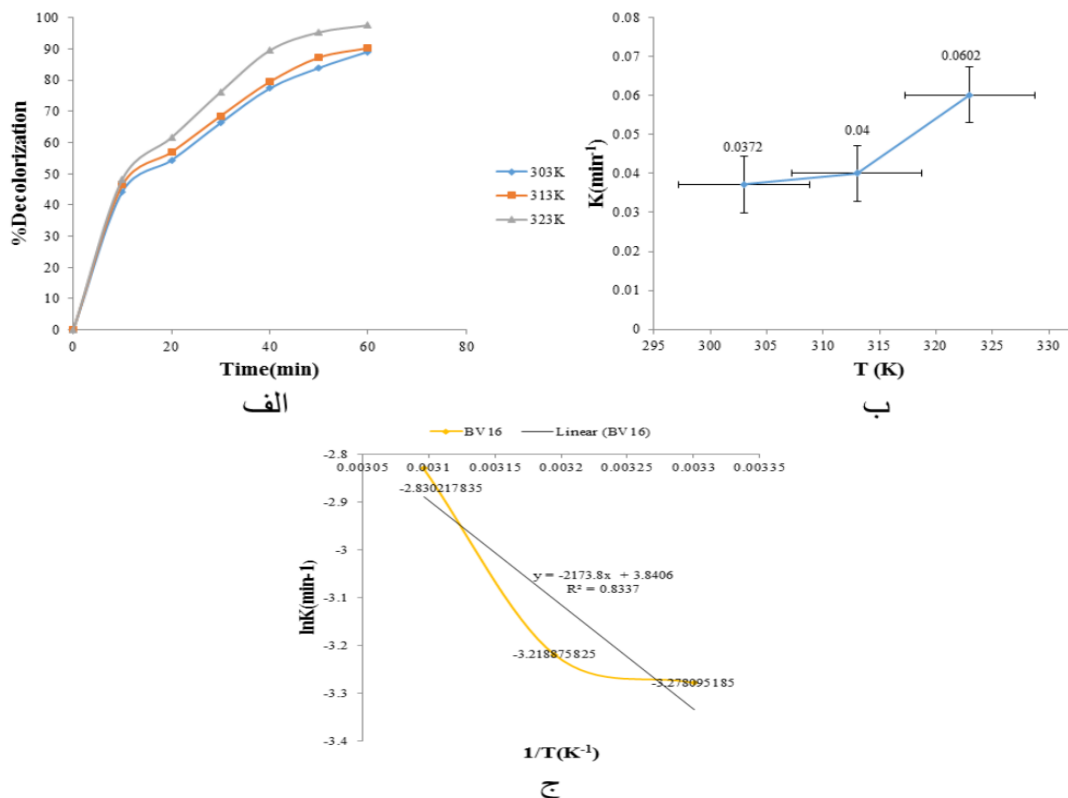
در رابطه ۱۶، K ثابت سرعت واکنش، A فاکتور فرکانس، E_a انرژی اکتیواسیون (J)، R ثابت عمومی گازها که برابر $8.31447 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ و T دما بر حسب K می‌باشد.

$$\ln A = \ln \frac{KBT}{h} + \frac{\Delta S}{R} \quad (۱۷)$$

در این رابطه K_B ثابت بولتزمن ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)، h ثابت پلانک ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$) می‌باشد.

$$\Delta H = E_a - RT \quad (۱۸)$$

در ادامه با تعیین مقادیر آنتالپی و آنتروپی می‌توان بر اساس رابطه



شکل ۱۰: (الف) بررسی اثر دما بر روی بازده حذف از پساب سنتزی محتوی رنگزای BV16 (ب) تغییرات ثابت سرعت واکنش حذف رنگزای BV16 با غلظت 10 mg.L^{-1} در دوز 1 g.L^{-1} و $\text{pH}=5/5$ و دماهای 303 ، 313 K و 323 K (ج) تعیین انرژی فعالسازی واکنش در فرآیند نانوفتوکاتالیستی حذف رنگزای BV16

آزمایشات انجام شد. نتایج این آزمایش در شکل ۱۱- الف نشان داده شده است. همچنین ثابت سرعت واکنش برای هر آزمایش جداگانه محاسبه و در نهایت بر همین مبنا ثابت سرعت واکنش در سطح نانو فتوکاتالیست بر طبق رابطه لانگمویر- هینشلوود (رابطه ۲۰) محاسبه و نتایج این بررسی ها به ترتیب در شکل های ۱۱- ب و ۱۱- ج آورده شده است [۱۴]. بر اساس نتایج بدست آمده مشخص می شود با افزایش غلظت رنگزا، بازده فرآیند نانو فتوکاتالیستی و ثابت سرعت واکنش کاهش پیدا کرده است. علت این پدیده را می توان به چند عامل نسبت داد. از جمله دلایل کاهش بازده حذف رنگزا و کاهش فعالیت نانو فتوکاتالیست با افزایش غلظت اولیه رنگزا را می توان به ممانعت مولکول های رنگزا در رسیدن پرتوهای فرابنفش به سایت های فعال نانو فتوکاتالیست نسبت داد. زیرا با افزایش غلظت محلول، پرتوهای

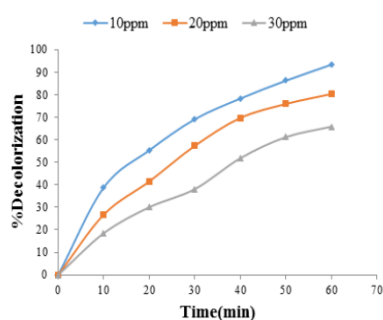
حذف رنگزاهای مورد مطالعه بوسیله فرآیند نانو فتوکاتالیستی ناهمگن فرآیندی غیر خودبخودی است.

۳-۸- بررسی اثر غلظت اولیه رنگزا بر روی بازده حذف رنگزای BV16 در فرآیند نانو فتوکاتالیستی ناهمگن ZnO:Ca/UV/Aeration

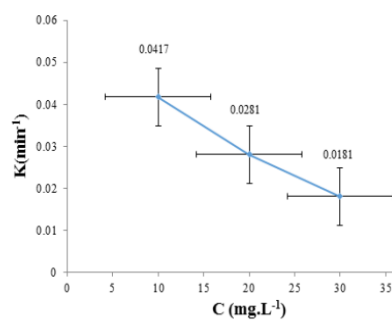
از جمله پارامترهای بسیار تاثیر گذار بر روی فرآیند نانو فتوکاتالیستی غلظت اولیه محلول رنگزا است. در این بخش از آزمایشات با هدف بررسی اثر غلظت اولیه رنگزای موجود در پساب سنتزی بر روی فرآیند حذف نانو فتوکاتالیستی رنگزای BV16 و همچنین مطالعه سینتیکی فرآیند نانو فتوکاتالیستی ناهمگن، محلول هایی به حجم ۱ لیتر از رنگزا با غلظت های $10-30 \text{ mg.L}^{-1}$ تهیه و با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها

جدول ۱: پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده در فرآیند نانو فتوکاتالیستی در جهت حذف رنگزای BV16

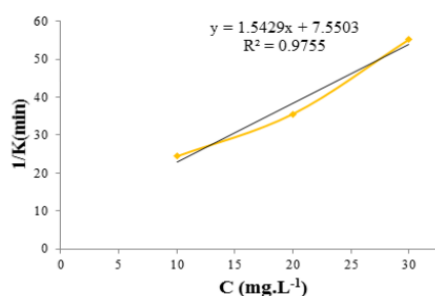
| | |
|-------------------|--|
| E_a | 18.074 KJ |
| A | 46.55 |
| $\Delta S(1-303)$ | -0.21 KJ. mol ⁻¹ .K ⁻¹ |
| $\Delta S(1-313)$ | -0.21 KJ. mol ⁻¹ .K ⁻¹ |
| $\Delta S(1-323)$ | -0.21 KJ. mol ⁻¹ .K ⁻¹ |
| $\Delta H(1-303)$ | 15.55 KJ.mol ⁻¹ |
| $\Delta H(1-313)$ | 15.47 KJ.mol ⁻¹ |
| $\Delta H(1-323)$ | 15.38 KJ.mol ⁻¹ |
| $\Delta G(1-303)$ | 80.13 KJ.mol ⁻¹ |
| $\Delta G(1-313)$ | 82.26 KJ.mol ⁻¹ |
| $\Delta G(1-323)$ | 84.39 KJ.mol ⁻¹ |



الف



ب



ج

شکل ۱۱: (الف) بررسی اثر غلظت اولیه رنگزا بر روی بازده حذف رنگزای BV16 (ب) تغییرات ثابت سرعت واکنش حذف رنگزای BV16 در دوز $10-30 \text{ mg.L}^{-1}$ ، $\text{pH}=5/5$ ، 0.06 g.L^{-1} دمای محیط و غلظت های $10-30 \text{ mg.L}^{-1}$ (ج) تعیین ثابت سرعت واکنش در سطح نانو فتوکاتالیست

سرعت واکنش در سطح فتوکاتالیست $(\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1})$ ، K_{L-H} ثابت جذب تعادلی لانگمویر-هینشلوود و C غلظت رنگزای مورد نظر برحسب (mg.L^{-1}) می‌باشد. بر اساس محاسبه انجام شده ثابت سرعت واکنش در سطح نانو فتوکاتالیست $0.64/\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ بدست آمد.

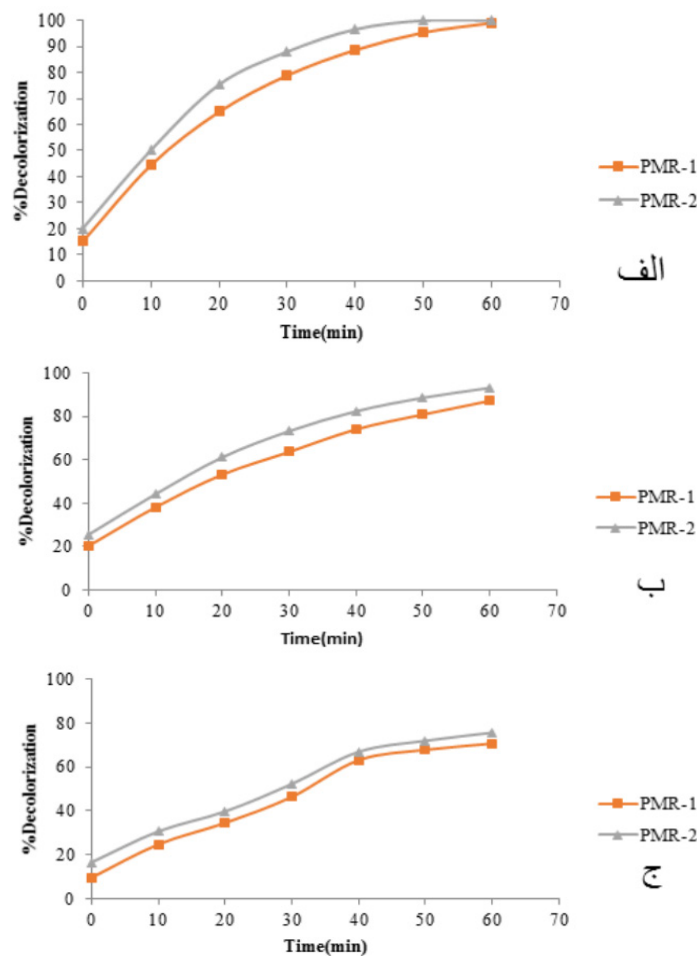
۳-۹- بررسی کارایی PMR بر روی بازده حذف رنگزای BV16

در ادامه روند بررسی‌ها از راکتور هیبریدی غشایی - فتوکاتالیستی در جهت حذف رنگزای BV16 از پساب سنتزی استفاده شده است. بدین منظور محلول‌هایی از رنگزا با غلظت‌های $10-30 \text{ mg.L}^{-1}$ تحت شرایط بهینه بدست آمده از آزمایشات نانو فتوکاتالیستی تهیه شد. در ابتدا محلول مورد نظر به ترتیب یک (PMR-1) و دو بار (PMR-2) از داخل غشای PVDF (۲۰ W/W%) اصلاح سطح شده با DEA (۱۰ W/W%) تحت فشار ۲-۴ بار عبور داده شد و خروجی سیستم غشایی (جریان تراوش یافته) به عنوان خوراک ورودی فتوراکتور ناپیوسته مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این آزمایش در شکل‌های ۱۲ الف - ج آورده شده است. بر اساس مشاهدات آزمایش می‌توان گفت اثر بخشی سیستم غشایی به عنوان یک سیستم پیش تصفیه

فرابنفش بجای جذب بوسیله سطوح فعال نانو فتوکاتالیست جذب مولکول‌های رنگزا می‌شوند. بر همین اساس با کاهش رسیدن نور به سایت‌ها و سطوح فعال نانو فتوکاتالیست، میزان تولید جفت الکترون - حفره کاهش پیدا می‌کند که نتیجه آن کاهش تولید گونه‌های فعال اکسیدکننده همچون رادیکال‌های هیدروکسیل، یون رادیکال سوپر اکسید و حفره است. به طوری که بر اساس مشاهدات تجربی می‌توان گفت در غلظت‌های بسیار بالاتر از مقدار بهینه (mg.L^{-1}) ۳۰ ثابت سرعت و بازده حذف رنگزا در فرآیند نانو فتوکاتالیستی به طور چشمگیری کاهش پیدا کرده است. از دلایل دیگر کاهش بازده حذف رنگزا در غلظت‌های بالا می‌توان به اشغال سایت‌های فعال نانو فتوکاتالیست بوسیله مولکول‌های رنگزا و عدم جدایش ترکیبات حد واسط پس از انجام واکنش بر روی سطح نانو فتوکاتالیست اشاره کرد که همین امر موجب کاهش رسیدن پرتوهای فرابنفش به سطح نانو فتوکاتالیست شده و پیامد آن کاهش ثابت سرعت واکنش است.

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{K_C K_{L-H}} + \frac{[C]}{K_C} \quad (20)$$

در این رابطه K_{obs} ثابت سرعت حذف (شبه مرتبه اول)، K_C ثابت



شکل ۱۲: بررسی کارایی PMR در حذف رنگزای BV16 با غلظت‌های (الف) 10 mg.L^{-1} (ب) 20 mg.L^{-1} (ج) 30 mg.L^{-1}

در این پژوهش به منظور افزایش آبدوستی و کاهش تراکم بار منفی سطح غشا از پلیمر فلوتور زدایی شده به روش شیمیایی با DEA برای ساخت غشا استفاده شده است [۲۱]. بر همین اساس مکانیسم جداسازی رنگزای BV16 را می‌توان به ماهیت یونی و اختلاف بار آن با سطح غشا نسبت داد (شکل ۱۴). با توجه به کاتیونی بودن رنگزای BV16 و آنیونی بودن سطح غشای ساخته شده بر پایه PVDF، میان رنگزا و سطح غشا جاذبه الکترواستاتیک بوجود آمده است که همین امر سبب کارآمد شدن غشای سنتزی در حذف این رنگزا شده است.

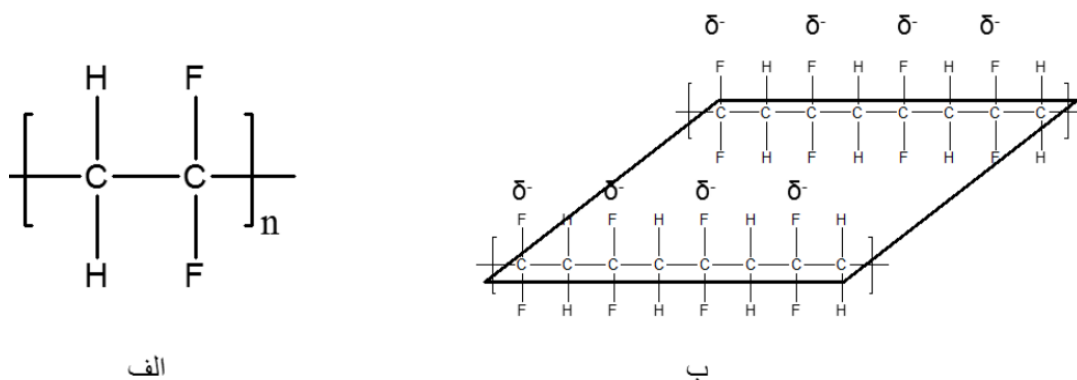
۳-۱۱- مطالعه تخریب ساختار رنگزای BV16 در فتوراکتور ناپیوسته و PMR

به منظور بررسی تخریب ساختار مولکولی رنگزای BV16 در فتوراکتور ناپیوسته و PMR با دو بار عبور از غشای سنتزی، محلولی از رنگزا با غلظت 10 mg.L^{-1} تهیه و آزمایشات در شرایط بهینه در داخل دو سیستم در مدت زمان ۶۰ دقیقه انجام شد. در ادامه در بازه‌های زمانی ده دقیقه‌ای از محلول‌های فرآیند شده در هر سیستم نمونه‌گیری و به منظور بررسی تخریب ساختار

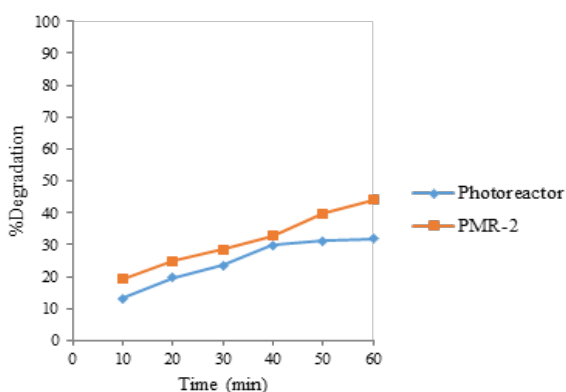
پیش از فتوراکتور ناپیوسته در غلظت‌های بالای رنگزا (بیشتر از غلظت بهینه) قابل مشاهده است. بر همین اساس تعداد ۲ بار عبور به عنوان بهینه تعداد دفعات عبور محلول از غشا انتخاب شد.

۳-۱۰- بررسی مکانیسم جداسازی رنگزای BV16 بوسیله غشای ساخته شده بر پایه PVDF

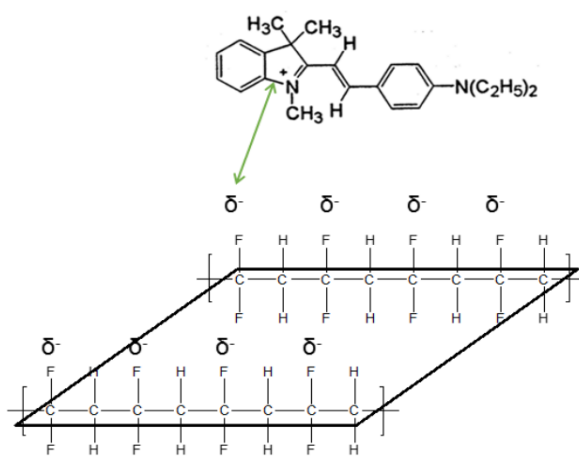
همانگونه که از ساختار مولکولی PVDF که در شکل ۱۳-الف نشان داده شده است مشخص است این پلیمر از اتم‌های کربن، هیدروژن و فلوتور تشکیل شده است. اتم فلوتور به عنوان الکترونگاتیوترین عنصر شناخته می‌شود. بر همین مبنای حضور اتم فلوتور در ساختار زنجیره پلیمری سبب ایجاد تراکم بار منفی شده و بار سطحی غشای پلیمری ساخته شده از جنس PVDF را می‌توان همانند آنچه در شکل ۱۳-ب نشان داده شده است توصیف نمود. در این حالت اتم فلوتور موجود در ساختار PVDF با اتم اکسیژن موجود در ساختار مولکولی آب که خود جزو دومین عنصر الکترونگاتیو است دافعه ایجاد کرده که همین امر سبب آبریز بودن غشای ساخته شده بر پایه PVDF می‌گردد.



شکل ۱۳: (الف) ساختار مولکولی PVDF (ب) بار سطحی غشای ساخته شده بر پایه PVDF



شکل ۱۵: بازه تخریب رنگزای BV16 در فتوراکتور ناپیوسته و PMR



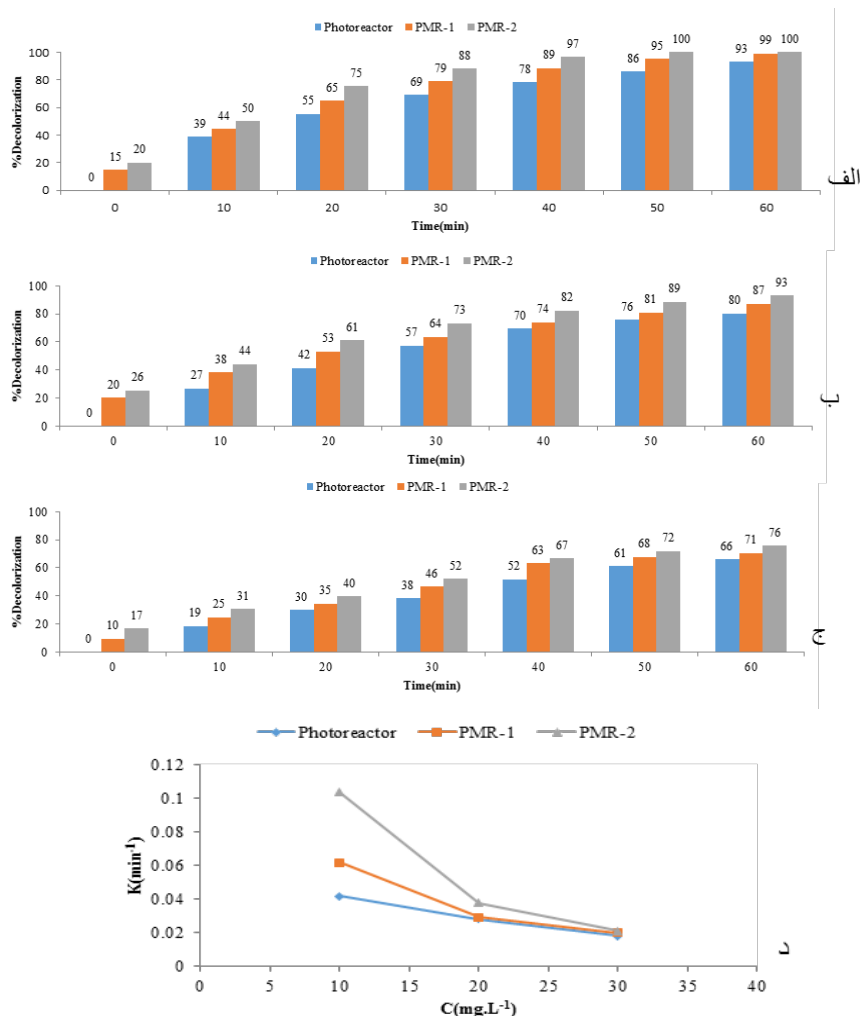
شکل ۱۴: مکانیسم جداسازی رنگزای BV16 بوسیله غشای PVDF

یافته است. علت آن کاهش درصدی از غلظت اولیه رنگزای BV16 بوسیله سیستم غشایی و قبل از ورود به فتوراکتور ناپیوسته سوسپانسیونی است. بر اساس نتایج حاصل شده می‌توان گفت با ۲ بار عبور محلول با غلظت‌های $10-30 \text{ mg.L}^{-1}$ از داخل غشا به ترتیب ۲۰٪، ۲۶٪ و ۱۷٪ از غلظت رنگزا پیش از ورود به فتوراکتور ناپیوسته جداسازی شده است. این بدین معناست که غلظت محلول‌ها پس از ۲ بار عبور از غشا از ۱۰ به ۸، از ۲۰ به $14/8$ و از ۳۰ به $24/9 \text{ mg.L}^{-1}$ کاهش یافته‌اند. کاهش غلظت ورودی به فتوراکتور ناپیوسته به معنای پراکنش هر چه بهتر نور داخل فتوراکتور است که پیامد نهایی آن افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، افزایش بازده فرآیند حذف و افزایش ثابت سرعت کلی واکنش است. در ادامه بررسی مقایسه‌ای بازده حذف و ثابت سرعت واکنش در فتوراکتور ناپیوسته سوسپانسیونی و PMR در نمودارهای الف-د نشان داده شده است.

رنگزا این نمونه‌ها مورد آنالیز TOC قرار گرفتند که نتایج آن در شکل ۱۵ نشان داده شده است. بازده تخریب رنگزای BV16 در فتوراکتور ناپیوسته و PMR به ترتیب ۳۲٪ و ۴۴٪ بدست آمد. بر اساس نتایج بدست آمده ملاحظه شد که ساختار رنگزای BV16 در PMR نسبت به فتوراکتور بیش از ۱۰٪ بیشتر تخریب شده است. علت آن را می‌توان به کاهش غلظت رنگزا در PMR نسبت به فتوراکتور نسبت داد. بدین ترتیب با کاهش غلظت رنگزا و افزایش فعالیت نانو فتوکاتالیست ZnO:Ca، تخریب رنگزا در PMR بیشتر صورت گرفته است.

۳-۱۲- بررسی مقایسه عملکرد فتوراکتور ناپیوسته و PMR

بر اساس نتایج بدست آمده از انجام فرآیند نانوفتوکاتالیستی در حضور ZnO:Ca بوسیله فتوراکتور ناپیوسته سوسپانسیونی و PMR مشاهده شد که ثابت سرعت واکنش و همچنین بازده حذف در PMR نسبت به فتوراکتور ناپیوسته تحت شرایط یکسان، افزایش



شکل ۱۶: بررسی مقایسه ای بازده حذف رنگزای BV16 بوسیله فتوراکتور ناپیوسته سوسپانسیونی و PMR (الف) 10 mg.L^{-1} (ب) 20 mg.L^{-1} (ج) 30 mg.L^{-1} (د) مقایسه ثابت سرعت حذف رنگزا در غلظت‌های مختلف تحت شرایط بهینه بوسیله فتوراکتور ناپیوسته و PMR

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش عملکرد فتوراکتور ناپیوسته و PMR در جهت حذف رنگزای BV16 در حضور ZnO:Ca به عنوان نانو فتوکاتالیست و غشای ساخته شده بر پایه PVDF اصلاح سطح شده به روش شیمیایی بوسیله DEA مورد مقایسه قرار گرفت. مقادیر بهینه هر یک از پارامترهای موثر بر روی فرآیند نانوفتوکاتالیستی شامل دوز نانو فتوکاتالیست، دبی حجمی هوادهی، اثر pH، دما و غلظت اولیه رنگزا داخل یک فتوراکتور ناپیوسته تعیین شدند. این مقادیر به ترتیب 0.06 g.L^{-1} ، $0.5/5 \text{ L.min}^{-1}$ ، $5/5$ ، دمای محیط و 10 mg.L^{-1} بدست آمدند. بازده حذف و ثابت سرعت برای این فرآیند به ترتیب 94% و 0.417 min^{-1} محاسبه شدند. در ادامه و تحت شرایط بهینه بدست آمده از آزمایشات قبل، بازده حذف رنگزای BV16 در PMR مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان داد که در PMR بازده حذف به 100% افزایش یافته است. همچنین در غلظت های بیش از غلظت بهینه، بازده حذف رنگزا بوسیله PMR در غلظت های 20 و 30 mg.L^{-1} به ترتیب 13% و 10% بهبود یافته است. در ادامه ثابت سرعت واکنش تحت شرایط بهینه مذکور در سیستم هیبریدی 10.33 min^{-1} محاسبه شد. بررسی مقایسه ای نشان می دهد ثابت سرعت در PMR نسبت به فتوراکتور ناپیوسته تحت شرایط بهینه در حدود 60% افزایش یافته است. در غلظت های بیش از مقدار بهینه یعنی 20 و 30 mg.L^{-1} ثابت سرعت واکنش در PMR نسبت به فتوراکتور به ترتیب 25% و 14% افزایش یافته است. نتایج آزمون TOC نشان می دهد که 44% ساختار رنگزا در PMR و 32% آن در فتوراکتور ناپیوسته تخریب شده است. بر همین اساس می توان گفت PMR در تخریب و معدنی سازی ساختار رنگزا موفق تر از فتوراکتور ناپیوسته عمل کرده است. همچنین افزایش بازده حذف در هر سه غلظت مورد بررسی نشان می دهد که PMR در جهت حذف رنگزای BV16 نسبت به فتوراکتور ناپیوسته موفق تر عمل کرده است.

۵- مراجع

- [1] H. Masoumbeigi, A. Rezaee, Removal of Methylene Blue (MB) dye from synthetic wastewater using UV/H2O2 advanced oxidation process. *Journal of Health Policy and Sustainable Health*. 2 (2015), 160-166.
- [2] A. E. Ghaly, R. Ananthashankar, M. Alhattab, V. V. Ramakrishnan, Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *Chemical Engineering & Process Technology*. 5 (2014), 1-18.
- [3] P. Mondal, S. Baksi, D. Bose, Study of environmental issues in textile industries and recent wastewater treatment technology. *worldscient i ficnews*. 61 (2017), 98-109.
- [4] G. D. Akpen, I. M. Aho, M. H. Mamwan, Removal of colour from textile wastewater by mango seed endocarp activated carbon. *International Journal of Science and Technology*. 6 (2017), 756-762.
- [5] F. B. AbdurRahman, M. Akter, M. Z. Abedin, Dyes removal from textile wastewater using orange peels. *International journal of scientific & technology research*. 2 (2013), 47-50.
- [6] C. K. Roy, M. A. A. Jahan, S. S. Rahman, Characterization and treatment of textile wastewater by aquatic plants (Macrophytes) and algae. *European journal of sustainable development*. 2 (2018), 29-37.
- [7] M. Mostafa, Wastewater treatment in textile Industries - the concept and current removal technologies. *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences*. 7 (2015), 501-525
- [8] D. Suteu, C. Zaharia, Sawdust as Biosorbent for Removal of Dyes from Wastewaters. *Kinetic and Thermodynamic Study. Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timisoara*. 56 (2011), 85-88.
- [9] F. Moeinpour, A. Alimoradi, M. Kazemi, Efficient removal of eriochrome black-T from aqueous solution using NiFe2O4 magnetic nanoparticles. *Journal of environmental health science & engineering*. 12 (2014), 1-7.
- [10] S. Mortazavian, A. Saber, D. E. James, Optimization of Photocatalytic Degradation of Acid Blue 113 and Acid Red 88 Textile Dyes in a UV-C/TiO2 suspension system: Application of Response Surface Methodology (RSM). *Catalyst*. 9(2019), 2-19.
- [11] Y. Zandsalimi, P. Teymouri, R. Darvishi, C. Soltani, R. Rezaee, N. Abdullahi, M. Safari, Photocatalytic removal of Acid Red 88 dye using zinc oxide nanoparticles fixed on glass plate. *Journal of advance in environmental health research*. 3 (2015), 102-110.
- [12] S. H. Mohammad, Photodegradation of Alizarin Black S Dye Using Zinc Oxide. *Journal of Environmental Science and Engineering A*. 4 (2015), 395-400.
- [13] Y. N. Tan, C. L. Wong, A. RahmanMohamed, An Overview on the Photocatalytic Activity of Nano-Doped-TiO2 in the Degradation of Organic Pollutants. *ISRN Materials Science*. (2011), 1-18.
- [14] J. Saien, S. Khezrianjoo, Degradation of the fungicide carben-

- dazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process; optimization. kinetics and toxicity studies. *Journal of Hazardous Materials*. 157 (2008), 269-276.
- [15] M. Luma, A. Fatima, T. Tawfeeq, H. Mariam, A. Al-Ameer, K. A. Al-Hussein, A.R. Athaab, Photo-Degradation of Reactive Yellow 14 Dye (A Textile Dye) Employing ZnO as Photocatalyst. *Journal of Geoscience and Environment Protection*. 4 (2016), 34-44.
- [16] S. Mozia, M. Tomaszewska, A. W. Morawski, A new photocatalytic membrane reactor (PMR) for removal of azo-dye Acid Red 18 from water. *Applied Catalysis B: Environmental*. 59(2005), 131–137.
- [17] Q. Zhang, X. Lu, L. Zhao, Preparation of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) hollow fiber hemodialysis membranes. *Membranes*. 4(2014), 81–95.
- [18] W. Zhang, L. Ding, J. Luo, M. Y. Jaffrin, B. Tang, Membrane fouling in photocatalytic membrane reactors (PMRs) for water and wastewater treatment: A critical review. *Chemical Engineering Journal*. 302(2016), 446–458.
- [19] V. Buscio, S. Brosillon, J. Mendret, M. Crespi, C. G. Bouzán, Photocatalytic Membrane Reactor for the Removal of C.I. Disperse Red 73, *Materials*, 8 (2015), 3633-3647.
- [20] A. Rajabi Abhari, A. A. Safekordi, M. E. Olya, N. M. Mahmoodi, Synthesis of PVDF nanocomposite surface-modified membrane containing ZnO:Ca for dye removal from colored wastewaters in a fixed-bed photocatalytic-membrane reactor. *Desalination and Water Treatment*. 138(2019), 36-48.
- [21] S. Mohammadzadeh, M.E. Olya, A.M. Arabi, A. Shariati, M.R. Khosravi Nikou, Synthesis, characterization and application of ZnO-Ag as a nanophotocatalyst for organic compounds degradation, mechanism and economic study. *Journal of environmental science*. 35(2018), 194-207.
- [22] H. E. Boujaady, M. Mourabet, M. Bennani-Ziatni, A. Taitai, Adsorption/desorption of Direct Yellow 28 on apatitic phosphate: Mechanism. kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*. 16 (2014), 64–73.
- [23] S. Kaneco, M. A. Rahmana, T. Suzuki, H. Katsumata, K. Ohta, Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 163 (2004), 419–424.
- [24] D. H. Mohsin, A. M. Juda, M. S. Mashkour, Thermodynamic and kinetic study for aromatic rings effect on the photooxidation rate. *International Journal of Engineering & Technology*. 13(2013), 34-41.
- [25] M.N. Chong, B. Jin, C.W. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res*. 44(2010), 2997–3027.