

## تصفیه پساب صنعتی پتروشیمی شهید تندگویان با استفاده از روشهای فتوکاتالیستی ( $\text{TiO}_2$ ) در راستای کاهش آلاینده های آلی (COD)

احسان نیکزاد<sup>۱</sup>، لاله آقاجری<sup>۲</sup>، امیر نیکزاد<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>دکترای شیمی گرایش تجزیه

<sup>۲</sup>کارشناسی ارشد شیمی گرایش معدنی

<sup>۳</sup>کارشناسی ارشد مهندسی شیمی گرایش صنایع گاز

### چکیده

در دهه گذشته ورود آلاینده‌ها با منشاء انسانی به داخل محیط‌های دریایی، به مقدار زیادی افزایش یافته است که به عنوان یک خطر جدی برای حیات محیط‌های آبی بشمار خواهد آمد. آلاینده های خروجی در پساب بسیاری از صنایع در صورت عدم تصفیه مناسب و بالا بودن حدمجاز نسبت به مقدار استاندارد می تواند اثرات جبران ناپذیری برای محیط زیست ایجاد نمایند. ترکیبات آروماتیکی از قبیل فنل، بنزن، تولوئن و ترکیبات مشتق شده از آن در پساب خروجی از صنایع ای از قبیل پالایش نفت و پتروشیمی، کارخانجات تولیدکننده ترکیبات شیمیایی سنتزی، آفت کش ها، زغال سنگ، چوب و کاغذ، رزین، فرآوری زیتون و نساجی وجود دارند. امروزه فرآیندهای مشتق شده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به دلیل عدم محدودیت فرآیندهای بیولوژیکی به نحو مناسبی این آلاینده هارا از پساب حذف نموده است. فرآیند فتوکاتالیستی (دی اکسید تیتانیم ( $\text{TiO}_2$ )) یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته است، که توانایی آن برای حذف انواع ترکیبات سمی و سخت تجزیه پذیر اثبات شده است. در فرآیند فتوکاتالیستی، مواد تحت تاثیر تابش اشعه نور خورشید تجزیه می گردند. استفاده از روش های معمول تصفیه زیستی برای مواد سمی مانند هیدروکلروکربن به دلیل سمیت بالای این مواد و از بین بردن میکروارگانیسم هابرای این قبیل مواد قابل استفاده نمی باشد.

**واژه‌های کلیدی:** پساب صنعتی، پتروشیمی شهید تندگویان، فتوکاتالیستی، کاهش آلاینده های آلی

## مقدمه

فتوکاتالیست ها و مواد فوق آب دوست کاربردهای متعددی دارند. یکی از کاربردهای این مواد، سطوح خود تمیز شونده اعم از شیشه، کاشی و سطوح دیوار است که در برخورد نور ماورابنفش فعال شده و با تجزیه مواد آلی یا ایجاد باندهای ضعیف بین سطح و مواد آلاینده به راحتی تمیز می شوند. همچنین فتوکاتالیست ها می توانند در تصفیه آب، هوا و یا پساب های شیمیایی مورد استفاده قرار گیرند. علاوه بر این، فتوکاتالیست ها در معرض نور ماورابنفش می توانند باکتری ها و ویروس ها را از بین ببرند. خواص خود تمیز شوندگی، ضد باکتری و تجزیه آلاینده ها محدوده وسیعی از کاربردها را برای این مواد ایجاد کرده است که شرکت های در حال توسعه آنها و بازاریابی برای آنها هستند. یکی دیگر از کاربردهای  $TiO_2$  که از خاصیت آب دوستی استفاده می کند، خاصیت مه گرفتگی است. مه گرفتگی سطح آینه ها و شیشه ها وقتی اتفاق می افتد که بخار آب سرد روی این سطح می نشیند تا قطرات آب تشکیل دهد. روی یک سطح فوق آب دوست، قطره های آب تشکیل نمی شود. در واقع، یک فیلم نازک آب به طور یکنواخت روی سطح تشکیل می شود. این فیلم یکنواخت آب مانع مه گرفتگی می شوند. وقتی سطح به حالت فوق آب دوست برود برای چندین روز و یا یک هفته حالت خود را بدون تغییر نگه می دارد. بنابراین می توان برای مثال، انواع مختلف شیشه، آینه، عینک را با این فناوری ضد مه کرد که فرآیندی بسیار ساده و بسیار ارزان است. از نمونه های کاربردی آن نیز می توان به ماشین های ساخت ژاپن، که به آینه های بغل فوق آب دوست ضد مه مجهز شده اند اشاره کرد.

روش های نوین تصفیه آب و پساب

با توجه به تمامی توضیحات داده شده در بخش های پیشین می توان گفت علیرغم تمامی مزایا و کاربردی بودن روش های تصفیه بیولوژیک، این سیستم با چالش های بسیاری روبرو هستند که مهمترین آنها آهسته بودن فرآیند و وجود ترکیبات مقاوم در برابر تجزیه زیستی و همچنین محدود کننده رشد میکروبی (مانند استات ها و بنزوات ها) در محیط می باشند که سبب غیر کارا و غیر اقتصادی شدن فرآیندهای تصفیه میکروبی می شود. بنابراین محققان و صاحبان صنایع در پی یافتن روشهای موثر و اقتصادی دیگر در حوزه تصفیه فاضلاب برآیند (۱۳).

طی تحقیقات و تلاش های انجام یافته در این زمینه، روشهای تصفیه جدیدی مورد بررسی قرار گرفته اند که این روش ها را روش های نوین تصفیه پساب نامیده اند. مطالعات بسیاری بر روی این روش ها برای حذف آلاینده های گوناگون از جمله رنگزها، مواد حشره کش، پساب های صنایع رنگ، صنایع کشاورزی و صنایع پتروشیمی انجام یافته است. نتایج بدست آمده از این مطالعات بسیار مورد توجه قرار گرفته است و این امر سبب شده است که بسیاری از محققین محیط زیستی به بررسی این روش ها علاقمند شوند و در پی تلاش های بیشتر بر روی بهینه سازی این فرآیندها، یافتن شرایط عملیاتی بهینه و صنعتی بودن این روش ها باشند. از جمله این روش ها می توان به استفاده از ازن، دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی نام برد. روش نوین مورد مطالعه در این پروژه استفاده از پودر  $TiO_2$  در راستای کاهش آلاینده های آلی (COD) می باشد (۱۴).

## کاربردهای فتوکاتالیستی تیتانیوم دی اکسید

مثال‌های بسیاری از کاربردهای فتوکاتالیزوری زیست-محیطی وجود دارد که در مرحله تحقق و تجاری شدن و یا نزدیک به آن قرار دارد. برخی از کاربردهای انتخابی از تکنولوژی فتوکاتالیستی در جدول ۱ فهرست شده است. به عنوان مثال لامپ تونل‌ها در معرض مداوم دود آگزوز خودروها بوده و در طی هفته‌ها و ماه‌ها شفافیت آنها به طور تدریجی، بسته به ترافیک، کاهش می‌یابد. با این حال اگر روکش شیشه‌ای آنها توسط  $TiO_2$  پوشش داده شود در تناوب زمانی بیشتر شفاف باقی مانده و نیاز به تمیز کردن مداوم ندارند. به طور کلی دو پدیده مجزا به عنوان ویژگی منحصر به فرد  $TiO_2$  شناخته شده است: نخست پدیده فتوکاتالیستی است که منجر به شکست و تجزیه موادآلی شده است و دیگری قابلیت رطوبت پذیری بالای این نیمه‌رسانا می‌باشد (۲۸).

جدول (۱) برخی کاربردهای انتخابی فتوکاتالیست‌ها

کاربرد	گروه‌بندی	خاصیت
آجرنمای خارجی، اجزاء حمام و آشپزخانه، لوازم خانگی، سطوح پلاستیکی، دیوار و سنگهای ساختمانی، پرده کرکره‌های کاغذی پنجره‌ها	موادی برای ساختمانهای اداری و مسکونی	خودپاک کنندگی
کاغذهای شفاف برای پوشش لامپ‌های داخل سالن‌ها، پوشش دهی بر روی لامپ‌های فلورسانت و پوشش شیشه‌ای لامپ تونل‌های بزرگراه‌ها	لامپ‌های داخل و خارج سالن‌ها و سیستم‌های مربوطه	
دیوار تونل‌ها، دیوارهای ضد صوت، علائم ترافیک	موادی برای جاده‌ها	
ماده‌ای برای خیمه‌ها، چادرها، برای پوشاک و لباس فرم بیمارستان‌ها، پوشش اسپری برای ماشین‌ها	بقیه موارد	
تصفیه کننده هوای اتاق، سیستم‌های تهویه هوا شامل فتوکاتالیست‌ها و تصفیه کننده هوای داخلی برای کارخانه‌ها	پاک کننده‌های هوای داخل سالن‌ها	تصفیه هوا
بتن‌ها برای بزرگ راهها، پیاده‌روها، دیوارهای تونل‌ها، دیوارهای ساختمانی و ضد صوت	خالص کننده‌های هوای بیرون سالن‌ها	
آب رودخانه‌ها، آبدریاچه‌ها و تانک‌های ذخیره آب	آب آشامیدنی	تصفیه آب
تانک‌های تغذیه ماهی‌ها، آب و فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی	بقیه موارد	

فعالیت‌های ضد سرطانی	سرطان درمانی	تجهیزات آندوسکوپی
خوداستریل کنندگی	بیمارستان	کاشی‌ها برای پوشش زمین و دیوار اطافهای جراحی، لاستیک‌های سیلیکونی برای سوندهای پزشکی و لباس‌های فرم و پوشاک بیمارستان
	بقیه موارد	سالن‌های عمومی استراحت و حمام‌ها

### مروری بر تحقیقات انجام شده

با توجه به اینکه در طی این پژوهش، به بررسی حذف فلزات سنگین و کاهش بار COD از پساب صنعتی پرداخته شده است، در اینجا تحقیقاتی که در گذشته در این زمینه انجام گردیده را مورد بررسی قرار می‌گیرد:

- در سال ۱۳۸۳ نیاز محمد محمودی و مختار آرامی و نرگس یوسفی لیمائی به بررسی رنگبری پساب های رنگی صنایع نساجی با فناوری اکسیداسیون نوری پیشرفته (فرآیندهای فوتوشیمیایی و فوتوکالیزی) پرداخته اند و در این پژوهش به تاثیر عوامل گوناگون مانند غلظت آب اکسیژنه، غلظت رنگزا و وجود فوتوکاتالیست در رنگبری بررسی شده است و نتایج آزمایشات نشان می‌دهد که تابش UV و آب اکسیژنه هیچ یک به تنهایی نمی‌توانند عمل رنگبری را انجام دهند و فناوری فتوکاتالیزور  $UV/TiO_2/H_2O_2$  موثرترین فرآیند رنگبری می‌باشد.
- در سال ۱۳۸۶ رضا رضایی و فرزانه وهاب زاده و شهرزاد فاضل به بررسی و مقایسه اثر پیش تصفیه های شکست اسیدی و انعقاد شیمیایی با کلروفریک در افزایش بازده فوتو کاتالیستی پساب تولید روغن زیتون پرداخته اند و با توجه به عملیات بدست آمده، عملیات انعقاد شیمیایی در مقایسه با شکست اسیدی از بازده بالاتری برخوردار بوده و یون های آهن به دلیل خاصیت کاتالیزوری در جذب ترکیبات فنلیک به سطح  $TiO_2$  در ابتدای فرآیند فتوکاتالیستی از یک سو و با شرکت در فرآیند اکسیداسیون در کنار فرآیند فتوکاتالیستی از سوی دیگر بازده فرآیند را افزایش دادند. در این بررسی تغییرات دو عامل غلظت  $TiO_2$  و pH در کاهش شاخص آلاینده‌گی COD و کل ترکیبات فنلیک (Tph) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که شاخص های آلاینده‌گی در فرآیند فتوکاتالیستی با پیش تصفیه انعقاد شیمیایی حدود ۶۹/۲۴ درصد برای COD و ۸۸/۱۶ درصد برای ترکیبات فنلیک کاهش یافته است در حالی که کاهش این شاخص ها برای فرآیند با پیش تصفیه شکست اسیدی به ترتیب ۶۲/۶۶ درصد و ۵۷/۸۷ درصد بوده است.
- در سال ۱۳۸۶ بیتا آیتی، محمد دلنواز، سمیرا فرتوس، بررسی فناوری نوین ذرات نانو در مهندسی محیط زیست را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق، کاربردهای ذرات نانو در تصفیه آب برای حذف رنگ، آرسنیک، نیترات، مواد آلی و فلزات سنگین و نیز حذف آلاینده های خاص از فاضلاب به کمک نانو سرامیک ها مورد بررسی قرار گرفته است.

- در سال ۱۳۸۷ صادق امیر محمدی سرخایی به طراحی، ساخت و بررسی کارایی یک فتوراکتور لوله ای با جریان پیوسته با استفاده از کاتالیزورهای نانوی  $TiO_2$  تثبیت شده بر روی بستر شیشه ای در حذف ۴- نیترو فنل به عنوان یک آلاینده مدل پرداخته است.
- در سال ۱۳۹۱ شهرام مرادی به بررسی اثر سیستم های همراه بر فعالیت های فتو کاتالیستی نانو کامپوزیت  $TiO_2/M$  پرداخته و از طریق روش سل - ژل و تابش نور خورشید در دو مقدار pH بررسی که در نهایت تخریب مقدار کبالت در  $pH=4$  بهترین حالت بوده است.
- در سال ۱۳۹۱ بهروز اکبری آدرگانی و عبدالمحمد عطاران و زهره تقی ملا و شهرام شعبی به بهبود سامانه هضم در آزمون اکسیژن مورد نیاز شیمیایی به کمک نانو ذرات نقره به منظور سنجش با آلی فاضلاب صنایع داروسازی پرداخته اند، که نتایج بررسی ها نشان می دهد که تنها با بکارگیری ۱۶ درصد از جرم نقره بکار رفته در روش مرجع می توان به کارایی موثری از نظر هضم نمونه های فاضلاب داروسازی و برخی ترکیبات شیمیایی دیر هضم دست یافت. نتایج بررسی، حداقل دما و زمان لازم برای دستیابی به شرایط بهینه هضم را نشان می دهد که در حضور مقادیر اندک نانو ذرات نقره، عملیات هضم در زمان ۱۲۰ دقیقه در دمای بهینه ۱۵۰ درجه سانتی گراد کامل می شود.
- در سال ۱۳۹۱ امیر حسین جوادی به بررسی تصفیه پساب های شهری برای مصارف کشاورزی با استفاده از خاصیت فتوکاتالیستی فیلم های نانو ساختار  $TiO_2$  و کامپوزیت های آن در مقیاس نیمه صنعتی پرداخته و همچنین به بررسی دقیق تصفیه آب با استفاده از تکنولوژی ممبران ها پرداخته شده است. ریز ساختارشناسی و فازشناسی لایه اکسید تیتانیوم، بررسی تخریب آلاینده رودآمین در راکتور، بررسی و تعیین سینتیک راکتور، کارایی راکتور در نور خورشید و پرتو UV و تاثیر دمای محیط بر رفتار راکتور مورد بررسی قرار گرفته است. آلاینده رودآمین B برای بررسی عملکرد سینتیک و تخمین عمر راکتور استفاده گردید. پساب خروجی از لوله راکتور (تصفیه اصلی) وارد مدول غشایی آلومینایی شد تا میزان حذف آلاینده رودآمین مورد بررسی قرار گیرد. نتایج نشان داد که عملکرد راکتور تکرار پذیر است و قابلیت معرفی رابطه ریاضی بیان کننده رفتار راکتور وجود دارد. معادله سینتیکی راکتور مشخص شد و بر اساس آن عمر راکتور تعیین می شود.
- در سال ۱۳۹۲ پرویز آبرومند آذر و شبتم کامیار به بررسی و آماده سازی خصوصیات فتوکاتالیک  $TiO_2/SiO_2$  با استفاده از مواد افزودنی مورد بررسی قرار گرفت که در این پژوهش توسط روش سل - ژل و با استفاده از  $TiO_2/SiO_2$  و پی وی سی و هیدروکسی پروپیل سلولز به عنوان مواد افزودنی و طیف مادون قرمز و اسکن میکروسکوپ الکترونی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. علاوه بر این، فعالیت فتوکاتالیک در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان دهنده کاهش فلزات سنگین در حضور مواد افزودنی بوده است.

مواد، وسایل و دستگاه های مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد نیاز

- دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) (مربوط به شرکت HUNTSMAN)

• کیت مخصوص COD (ساخت شرکت Merck)

• آب اکسیژنه ( $H_2O_2$ ) (ساخت شرکت Merck)

#### محلول های استاندارد

• کیت های استاندارد COD (ساخت شرکت Merck)

• محلولهای استاندارد کبالت و منگنز برای دستگاه جذب اتمی (ساخت شرکت Merck)

#### وسایل مورد نیاز

• بشر ۵۰۰ میلی لیتری

• بشر ۱۰۰ میلی لیتری

• بشر ۵۰ میلی لیتری

• بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری

• پیپت ۵ میلی لیتری

• همزن - هیتر

• مگنت

• کاغذ صافی

• پوار

#### دستگاه های مورد نیاز

• دستگاه pH متر WTW مدل 720

❖ ترازوی دیجیتالی METTLER TOLEDO مدل AG204 با دقت (۰,۰۰۰۱) ساخت کشور سوئیس

:جهت توزین

❖ دستگاه جار تست : جهت همزدن به صورت کاملاً یکنواخت و دقیق

❖ کوره مخصوص کیت COD ( ترمو راکتور ) WTW مدل CR 2200

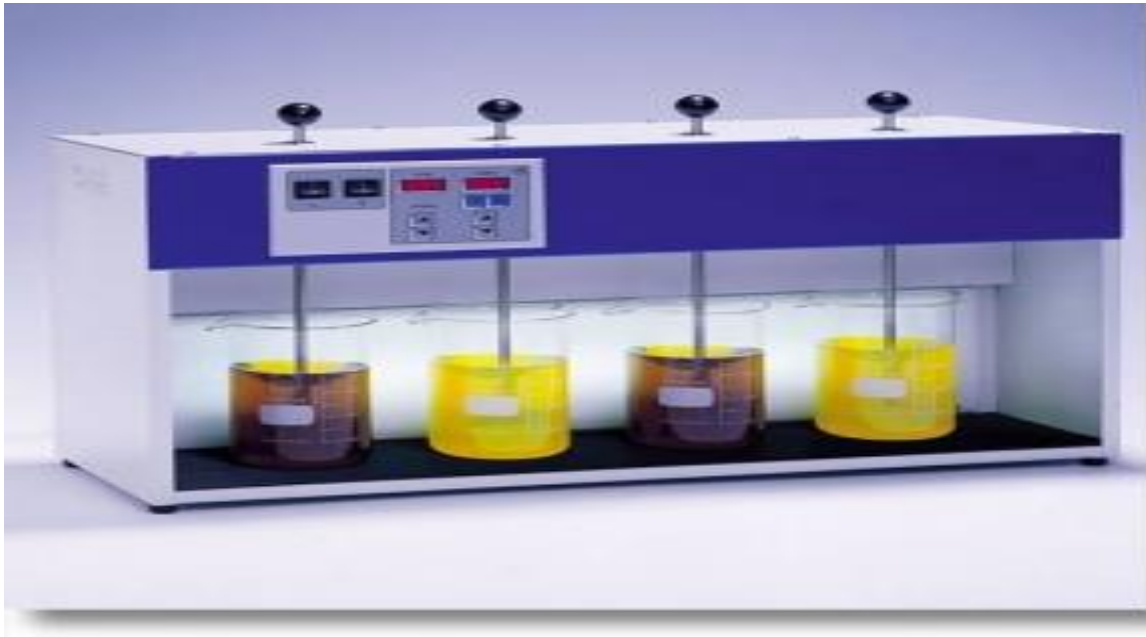
❖ دستگاه قرائت کیت COD (اسپکتروفتومتر) HACH مدل DR 5000

❖ سانتریفوژ و سل مخصوص

❖ دستگاه جذب اتمی VARIAN مدل AA240FS : جهت اندازه گیری مقادیر کبالت و منگنز

❖ کوره الکتریکی (Thermo - Heraeus)

شکل ۱ و ۲ و ۳ و ۴ و ۵ و ۶ تصاویری از دستگاهها و کیت های مورد استفاده را نشان خواهد داد.



شکل (۱) دستگاه جارتست



شکل (۲) کیت COD



شکل (۳) دستگاه سانتریفیوژ



شکل (۴) دستگاه ترموراکتور مخصوص کیت COD





شکل (۵) دستگاه اسپکتروفتومتر مخصوص قرائت بسته های آماده تعیین مقدار COD



شکل (۶) دستگاه جذب اتمی (Atomic Absorption)

## نتایج محاسبات و نمودارها

تهیه محلول شاهد (محیط تاریک) جهت بهینه سازی مقدار دی اکسید تیتانیوم

مقدار COD نمونه اولیه در  $\text{pH} = 8/1$ ،  $112 \text{ mgL}^{-1}$  می باشد. در جدول (۲) و نمودار (۱) نتایج محلول شاهد و درصد

جذب سطحی جهت بهینه سازی دی اکسید تیتانیوم نشان داده شده است.

جدول (۲) نتایج محلول شاهد جهت بهینه سازی مقدار دی اکسید تیتانیوم

مقدار کاتالیست	قرائت شاهد ( $\text{mgL}^{-1}$ )	درصد جذب سطحی
۰/۵	۱۱۲	۰
۱	۱۱۲	۰
۲	۱۱۱	۰/۸۹
۳	۱۰۸	۳/۵۷
۴	۱۰۶	۵/۳۵
۵	۱۰۲	۸/۹۲
۶	۹۹	۱۱/۶
۷	۹۹	۱۱/۷

نمودار درصد جذب سطحی مربوط به نمونه شاهد (محیط تاریک)



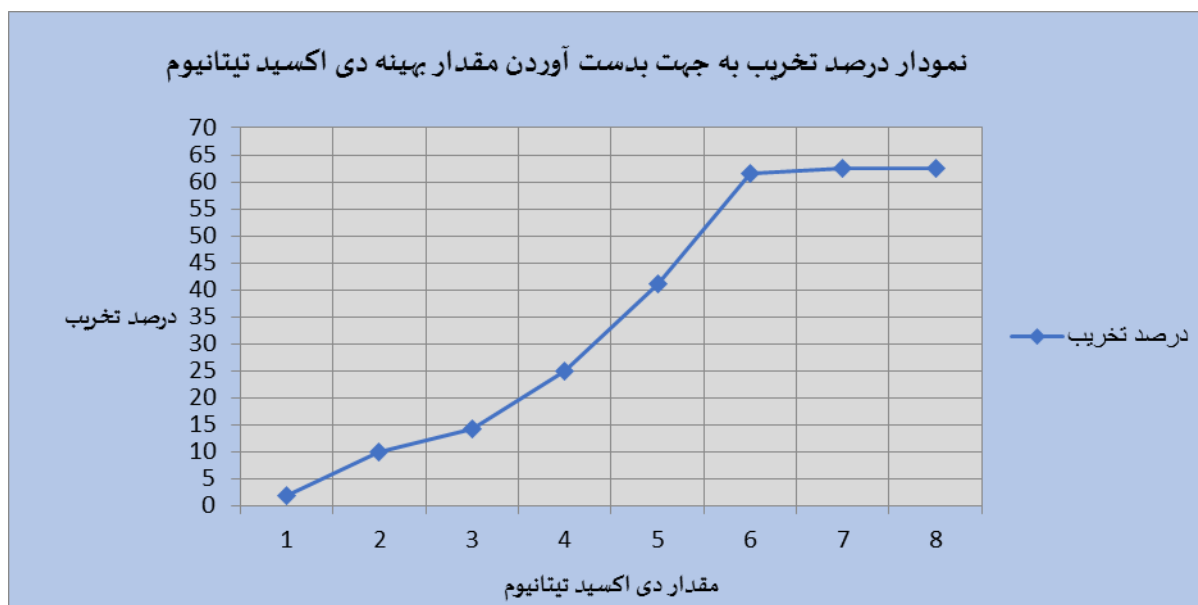
نمودار (۱) درصد جذب سطحی مربوط به نمونه شاهد جهت بهینه سازی مقدار دی اکسید تیتانیوم

## بهینه سازی مقدار دی اکسید تیتانیوم

در آزمایشات انجام شده درصد تخریب به جهت بدست آوردن مقدار بهینه دی اکسید تیتانیوم بررسی گردیده است. مقدار COD نمونه اولیه در  $\text{pH} = 8/1$ ،  $112 \text{ mgL}^{-1}$  می باشد. در جدول (۳) و نمودار (۲) مقدار بهینه و درصد تخریب دی اکسید تیتانیوم نشان داده شده است.

جدول (۳) مقدار بهینه و درصد تخریب توسط دی اکسید تیتانیوم

مقدار کاتالیست	مقدار COD ( $\text{mgL}^{-1}$ )	درصد تخریب
۰/۵	۱۱۰	۱/۷۸
۱	۱۰۱	۹/۸۲
۲	۹۶	۱۴/۲۸
۳	۸۴	۲۵
۴	۶۶	۴۱/۰۷
۵	۴۳	۶۱/۶
۶	۴۲	۶۲/۵
۷	۴۲	۶۲/۵



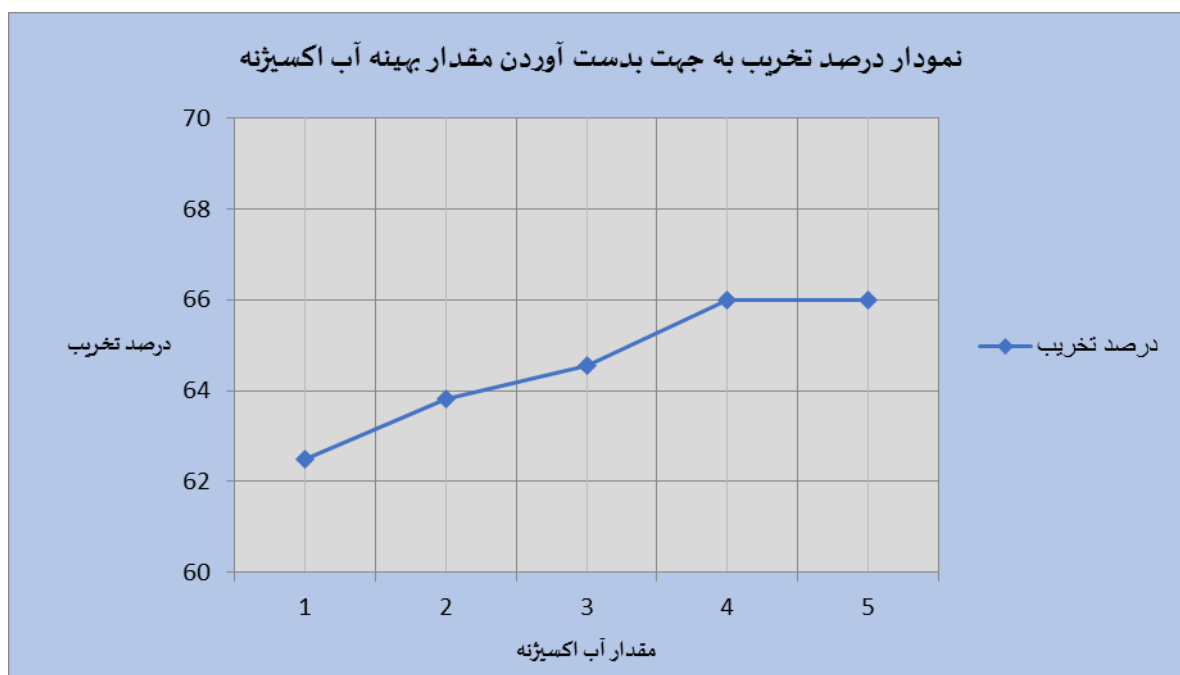
نمودار (۲) نمودار درصد تخریب به جهت بدست آوردن مقدار بهینه دی اکسید تیتانیوم

بهینه سازی مقدار آب اکسیژنه

در آزمایشات انجام شده درصد تخریب به جهت بدست آوردن مقدار بهینه آب اکسیژنه بررسی گردیده است. مقدار COD نمونه اولیه در  $\text{pH} = 8/1$ ،  $112 \text{ mgL}^{-1}$  می باشد. در جدول (۴) و نمودار (۳) مقدار بهینه و درصد تخریب آب اکسیژنه نشان داده شده است.

جدول (۴) مقدار بهینه و درصد تخریب توسط آب اکسیژنه

مقدار آب اکسیژنه	مقدار COD ( $\text{mgL}^{-1}$ )	درصد تخریب
۰/۵	۴۲	۶۲/۵
۱	۴۰/۵	۶۳/۸۳
۱/۵	۳۹/۷	۶۴/۵۵
۲	۳۸/۱	۶۵/۹۸
۲/۵	۳۸/۱	۶۵/۹۸



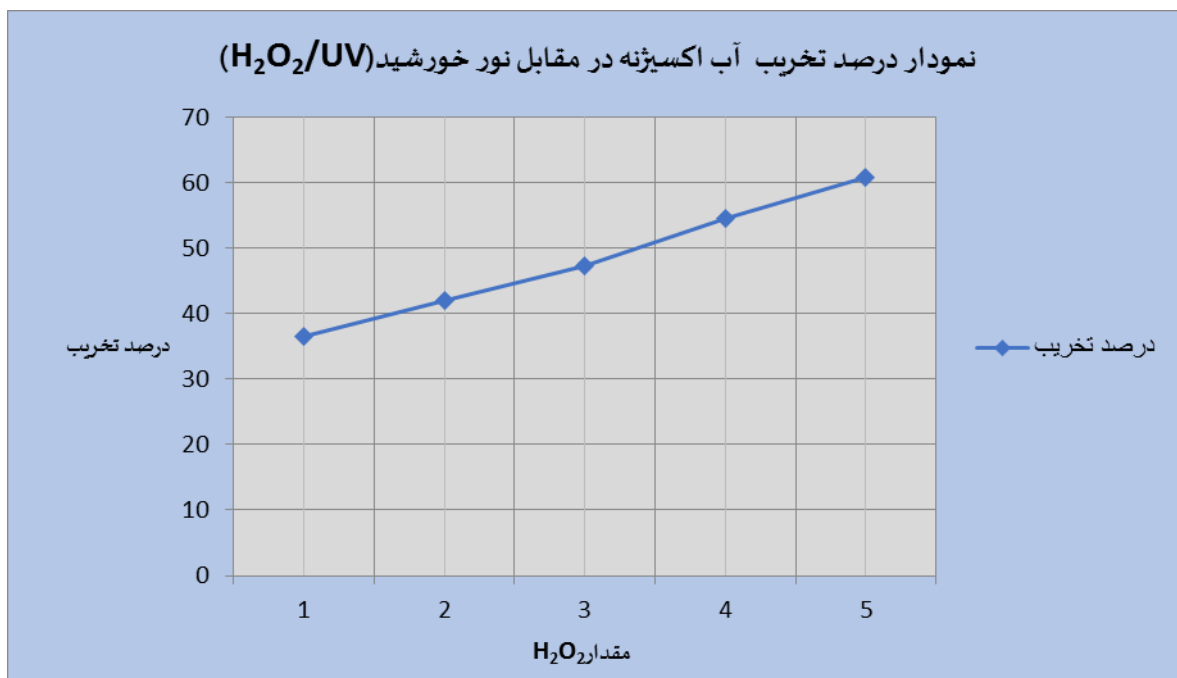
نمودار (۳) نمودار درصد تخریب به جهت بدست آوردن مقدار بهینه آب اکسیژنه

#### بررسی آب اکسیژنه در مقابل نور خورشید ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

در آزمایشات انجام شده درصد تخریب آب اکسیژنه در مقابل نور خورشید ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) بررسی گردیده است. مقدار COD نمونه اولیه در  $\text{pH} = 8/1$ ،  $112 \text{ mgL}^{-1}$  می باشد. در جدول (۵) و نمودار (۴) مقدار و درصد تخریب آب اکسیژنه در مقابل نور خورشید نشان داده شده است.

جدول (۵) بررسی آب اکسیژنه در مقابل نور خورشید ( $H_2O_2/UV$ )

مقدار آب اکسیژنه	مقدار COD	درصد تخریب
0/5	71	36/6
1	65	42
1/5	59	47/3
2	51	54/5
2/5	44	60/7



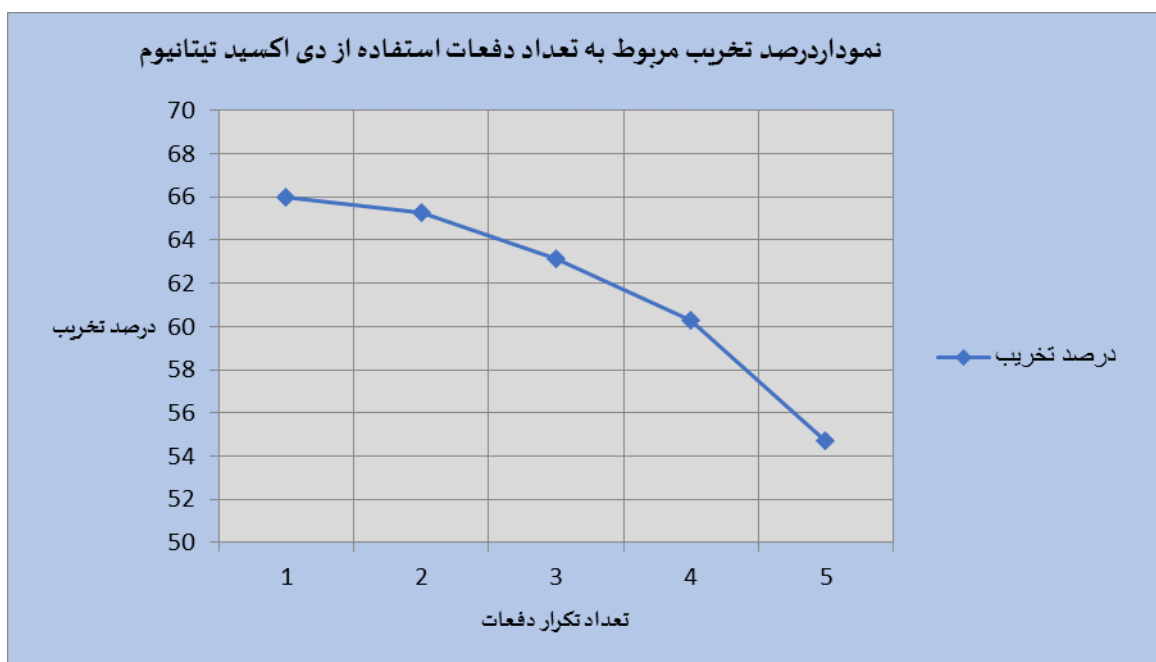
نمودار (۴) نمودار درصد تخریب آب اکسیژنه در مقابل نور خورشید ( $H_2O_2/UV$ )

#### تعداد دفعات استفاده از دی اکسید تیتانیوم

در آزمایشات انجام شده، درصد تخریب به جهت بدست آوردن تعداد دفعات استفاده از پودر دی اکسید تیتانیوم بررسی گردیده است. مقدار COD نمونه اولیه در  $pH = 8/1$ ،  $112 \text{ mgL}^{-1}$  می باشد. در جدول (۶) و نمودار (۵) تعداد دفعات استفاده از پودر دی اکسید تیتانیوم نشان داده شده است.

جدول (۶) نتایج تعداد دفعات استفاده از دی اکسید تیتانیوم و درصد تخریب آن

تعداد دفعات	مقدار COD ( $\text{mgL}^{-1}$ )	درصد تخریب
۱	۳۸/۱	۶۵/۹۸
۲	۳۸/۹	۶۵/۲۶
۳	۴۱/۳	۶۳/۱۲
۴	۴۴/۵	۶۰/۲۶
۵	۵۰/۷	۵۴/۷۳



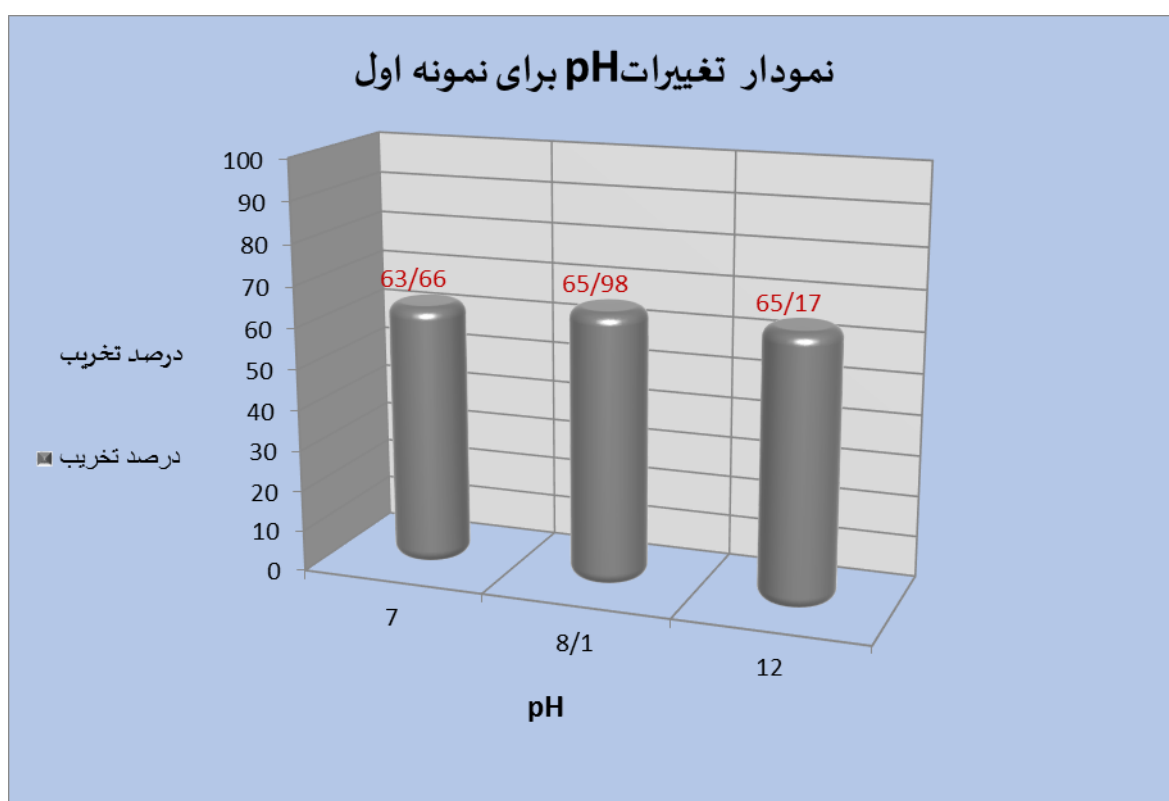
نمودار (۵) تعداد دفعات استفاده از دی اکسید تیتانیوم و درصد تخریب آن

#### تغییرات pH و تغییرات COD در نمونه اول

در نمونه اول مقدار COD در  $\text{pH} = ۸/۱$ ،  $۱۱۲ \text{ mgL}^{-1}$  می باشد. در جدول (۷) و نمودار (۶) تغییرات pH و درصد تخریب در هر pHهای متفاوت نشان داده شده است.

جدول (۷) نتایج تغییرات pH و درصد تخریب آن در نمونه اول

مقدار pH	مقدار COD (mgL <sup>-1</sup> )	درصد تخریب
۷	۴۰/۷	۶۳/۶۶
۸/۱	۳۸/۱	۶۵/۹۸
۱۲	۳۹	۶۵/۱۷



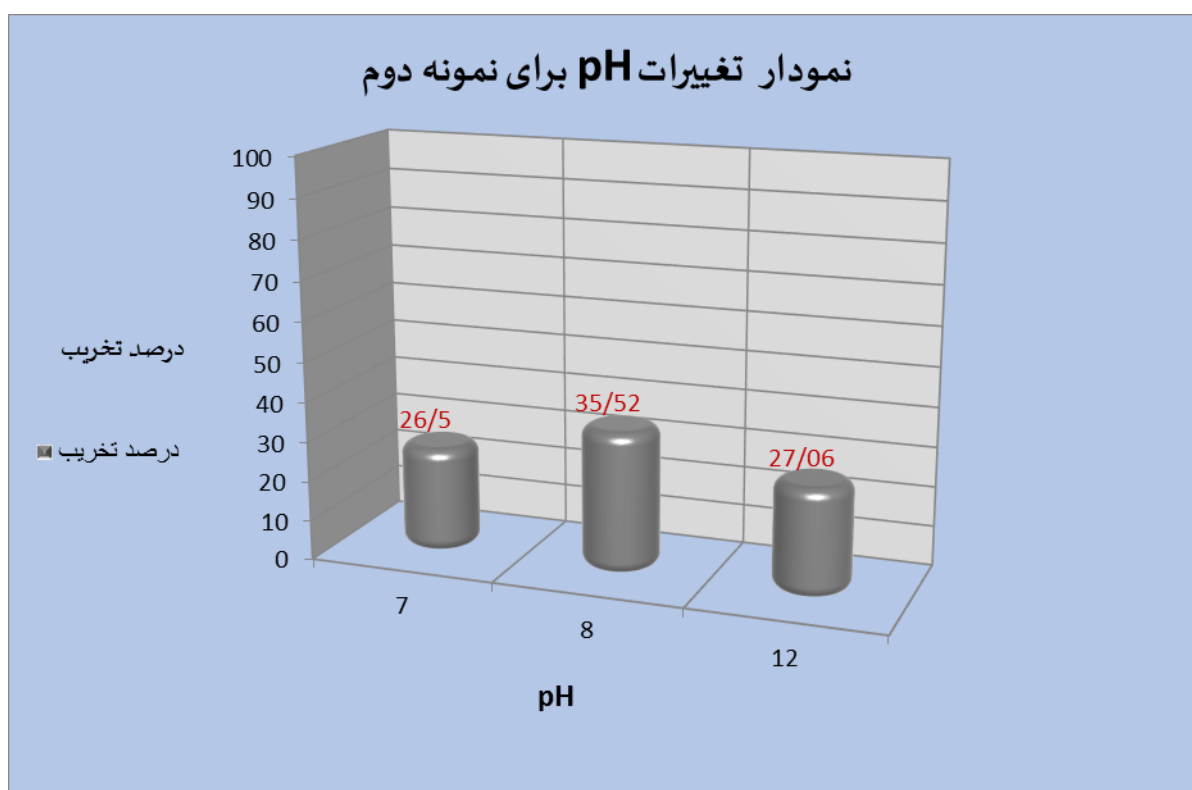
نمودار (۶) تغییرات pH و درصد تخریب آن در نمونه اول

#### تغییرات pH و تغییرات COD در نمونه دوم

در نمونه دوم مقدار COD در  $\text{pH} = ۸/۰$ ،  $۵۳۲ \text{ mgL}^{-۱}$  می باشد. که در این نمونه مقدار COD و pH بطور همزمان نشان داده شده است. در جدول (۸) و نمودار (۷) تغییرات pH و درصد تخریب در هر pH های متفاوت نشان داده شده است.

جدول (۸) نتایج تغییرات pH و درصد تخریب آن در نمونه دوم

مقدار pH	مقدار COD (mgL <sup>-1</sup> )	درصد تخریب
۷	۳۹۱	۲۶/۵
۸	۳۴۳	۳۵/۵۲
۱۲	۳۸۸	۲۷/۰۶



نمودار (۷) تغییرات pH و درصد تخریب آن در نمونه دوم

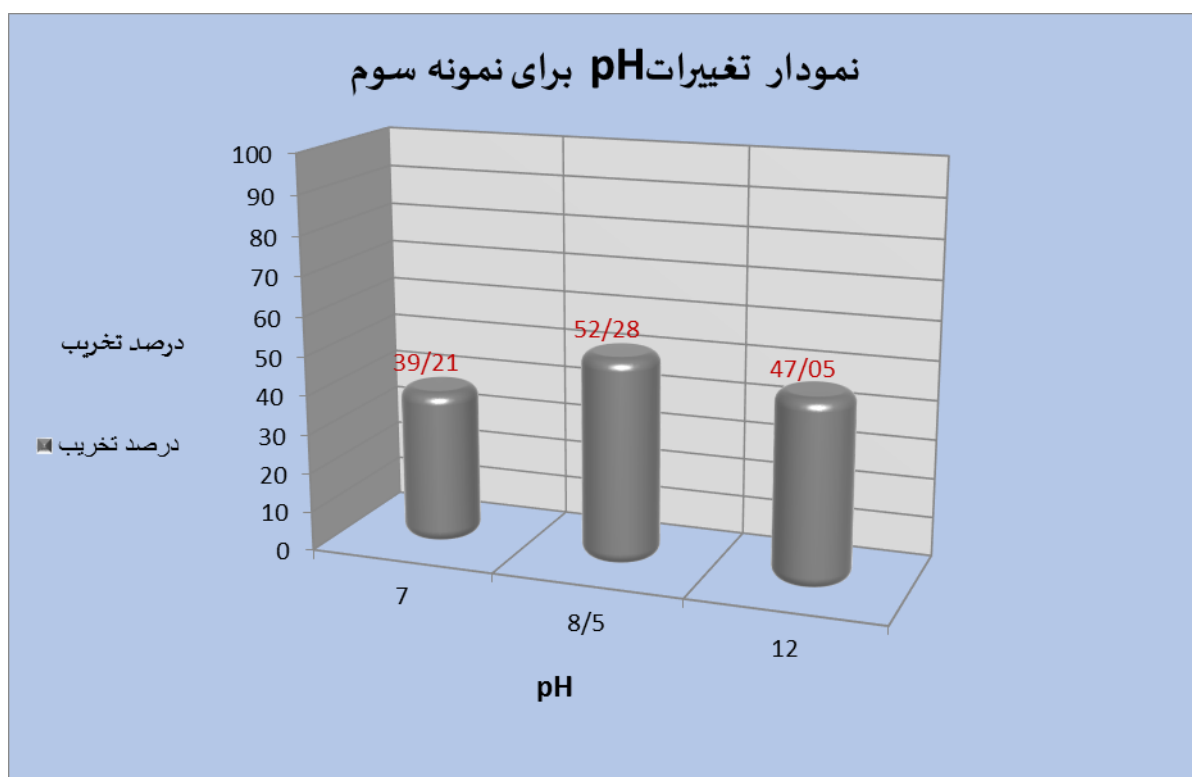
#### تغییرات pH و تغییرات COD در نمونه سوم

در نمونه سوم مقدار COD در  $\text{pH} = ۸/۵$ ،  $۱۵۳ \text{ mgL}^{-1}$  می باشد. که در این نمونه مقدار COD و pH بطور همزمان نشان داده شده است. در جدول (۹) و نمودار (۸) تغییرات pH و درصد تخریب در هر pH های متفاوت نشان داده شده است.



جدول (۹) نتایج تغییرات pH و درصد تخریب آن در نمونه سوم

مقدار pH	مقدار COD (mgL <sup>-1</sup> )	درصد تخریب
۷	۹۳	۳۹/۲۱
۸/۵	۷۳	۵۲/۲۸
۱۲	۸۱	۴۷/۰۵



نمودار (۸) تغییرات pH و درصد تخریب آن در نمونه سوم

بررسی فلزات سنگین (تغییرات غلظت کبالت )

در جدول (۱۰) و نمودار (۹) تغییرات غلظت کبالت و درصد جذب سطحی در هر ۳ نمونه نشان داده شده است.

جدول (۱۰) نتایج تغییرات غلظت کبالت و درصد جذب سطحی آن در هر سه نمونه

نمونه	مقدار COD (mgL <sup>-1</sup> )	مقدار کبالت اولیه (mgL <sup>-1</sup> )	مقدار کبالت ثانویه (mgL <sup>-1</sup> )	درصد جذب سطحی
۱	۱۱۲	۱۹/۴۹	۱۸/۶۵	۴/۳
۲	۵۳۲	۹۷/۴۲	۹۵/۵۵	۱/۹۲
۳	۱۵۳	۴۳/۸۷	۴۱/۹۵	۴/۳۷



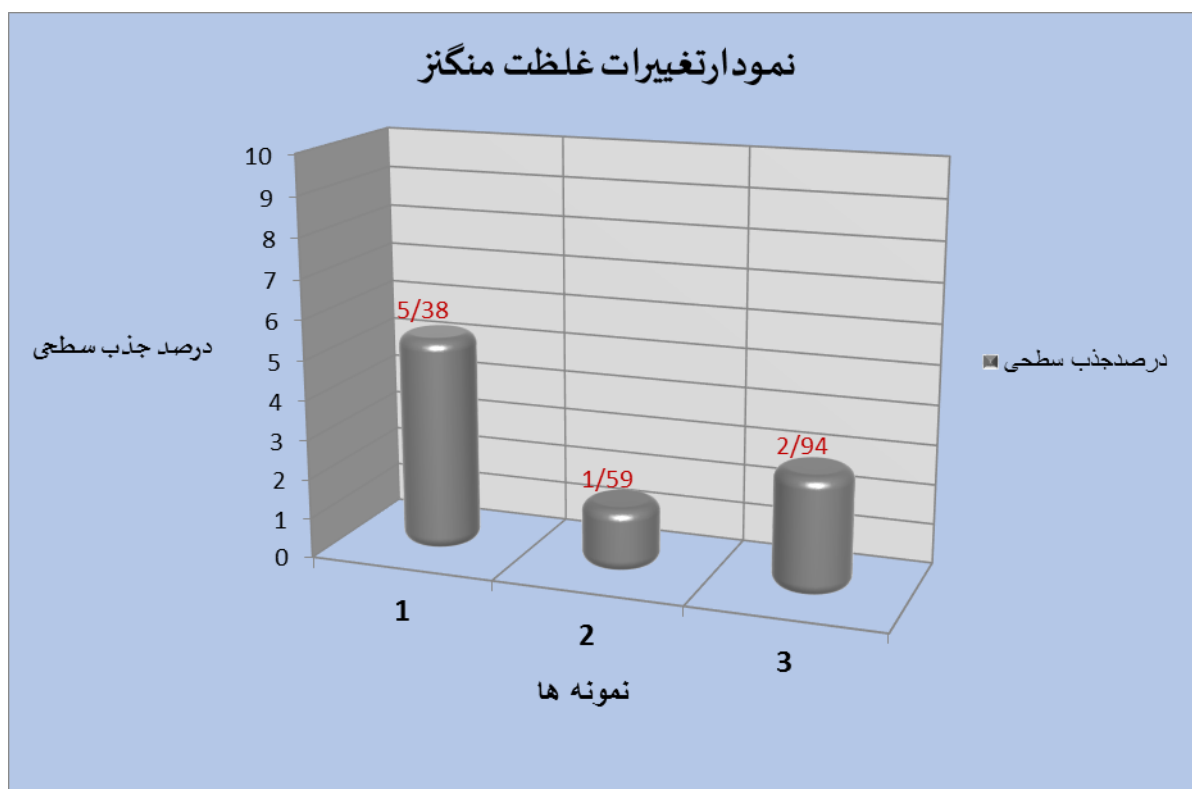
نمودار (۹) تغییرات غلظت کبالت و درصد جذب سطحی آن در هر سه نمونه

## بررسی فلزات سنگین (تغییرات غلظت منگنز)

در جدول (۱۱) و نمودار (۱۰) تغییرات غلظت منگنز و درصد جذب سطحی در هر ۳ نمونه نشان داده شده است.

جدول (۱۱) نتایج تغییرات غلظت منگنز و درصد جذب سطحی آن در هر سه نمونه

نمونه	مقدار COD ( $\text{mgL}^{-1}$ )	مقدار منگنز اولیه	مقدار منگنز ثانویه	درصد جذب سطحی
۱	۱۱۲	۱۶/۱۷	۱۵/۳۰	۵/۳۸
۲	۵۳۲	۹۹/۳۵	۹۷/۷۷	۱/۵۹
۳	۱۵۳	۹۱/۴۸	۸۸/۷۹	۲/۹۴



نمودار (۱۰) تغییرات غلظت منگنز و درصد جذب سطحی آن در هر سه نمونه

## نتیجه گیری

در این پژوهش از ماده ای به نام دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) استفاده گردیده است که با توجه به آزمایشات مختلف انجام شده با دستگاه های بسیار پیشرفته مشخص گردید که :

در بخش اول آزمایش ها، هدف بدست آوردن مقدار بهینه دی اکسید تیتانیوم می باشد که با انجام آزمایشات لازم مقدار بهینه آن در ۳۰۰ سی سی نمونه (غلظت دو درصد وزنی)، ۶ گرم مشخص گردید. البته در زمان تهیه نمونه شاهد مقدار جذب

سطحی آن هم بررسی گردید که مقدار جذب سطحی، ناچیز بوده و عمده تغییر غلظت ناشی از تخریب فتوکاتالیزوری می باشد.

در بخش دوم آزمایش ها، هدف بدست آوردن مقدار بهینه آب اکسیژنه می باشد که با انجام آزمایشات لازم مقدار بهینه آن در ۳۰۰ سی سی نمونه (غلظت ۰/۷ درصد حجمی)، ۲ میلی لیتر مشخص گردید و همچنین اثر آب اکسیژنه در جذب سطحی آلاینده ها مورد بررسی قرار گرفت و مقدار آن مشخص گردید.

در بخش سوم آزمایش ها، هدف بدست آوردن تعداد دفعات قابل استفاده از پودر دی اکسید تیتانیوم می باشد که پس از ۵ بار استفاده مجدد از پودر  $TiO_2$  در نهایت مقدار COD از  $112 \text{ mgL}^{-1}$  به  $50/7 \text{ mgL}^{-1}$  کاهش پیدا کرد که نشان دهنده افت ۵۰ درصدی کارایی اثر فتوکاتالیست پس از ۵ بار استفاده در تخریب می باشد.

در بخش چهارم آزمایش ها، دو هدف بصورت همزمان بررسی گردیده است که در ذیل به آن پرداخته می شود:

الف) بررسی تغییرات COD در نمونه های دیگر: در این بخش ۳ نمونه تهیه گردیده است

$\text{pH} = 8/1$	$\text{COD}_{\text{in}} = 112 \text{ mgL}^{-1}$	$\text{COD}_{\text{out}} = 38/1 \text{ mgL}^{-1}$
$\text{pH} = 8/0$	$\text{COD}_{\text{in}} = 532 \text{ mgL}^{-1}$	$\text{COD}_{\text{out}} = 343 \text{ mgL}^{-1}$
$\text{pH} = 8/5$	$\text{COD}_{\text{in}} = 153 \text{ mgL}^{-1}$	$\text{COD}_{\text{out}} = 73 \text{ mgL}^{-1}$

که با توجه به نتایج مشخص گردید که کاهش بار COD به وسیله این ماده به صورت مطلوب انجام گردیده است و در زمانی که مقدار COD پساب خروجی کمتر از ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر باشد این کاهش به مراتب بهتر انجام می شود.

ب) بررسی تغییرات pH در هر سه نمونه فوق: در این بخش هر ۳ نمونه در pH های ۷، ۱۲ و pH خود نمونه بررسی گردید که کاهش بار COD در محدوده pH ۸ تا ۹ بهتر صورت گرفته است.

لازم به ذکر است در این آزمایشات مقدار بهینه آب اکسیژنه و دی اکسید تیتانیوم استفاده گردیده است. در بخش پنجم آزمایش ها، هدف بررسی امکان حذف فلزات سنگین در پساب خروجی تصفیه خانه پتروشیمی شهید تندگویان با استفاده از مقدار بهینه آب اکسیژنه و دی اکسید تیتانیوم بوده که پس از بررسی ها و آزمایشات لازم مشخص گردید، با استفاده از دی اکسید تیتانیوم مقدار فلزات سنگین در پساب خروجی به مقدار ناچیزی کاهش پیدا کرده است.

با توجه به آزمایش های انجام شده، نتایج این پژوهش نشان داد که این روش با بهینه سازی عوامل عملیاتی موثر، کارایی مناسبی در حذف COD دارد و می تواند در مقیاس های بزرگتری انجام گردد.

### مزایای روش فتوکاتالیست

۱) عملکرد در دما و فشار محیط (۲) امکان استفاده از منابع طبیعی مانند نور خورشید که سبب اقتصادی شدن فرآیند می شود. (۳) قیمت پایین کاتالیست های مصرفی (۴) کارایی سیستم در غلظت های پایین و عدم نیاز به افزودن ترکیبات شیمیایی (۵) قابلیت تجزیه گسترده وسیعی از مواد آلاینده آلی (۶) کارایی در حذف ترکیبات آلی هالوژنه که در سیستم های تصفیه زیستی بسیار سمی می باشند.

## معایب روش فتوکاتالیست

(۱) کمبود مطالعات در کاربرد این روش در تصفیه پساب واقعی (۲) کمبود اطلاعات مربوط به طراحی و ساخت راکتورهای مناسب در مقیاس صنعتی (۳) استفاده از مقادیر بسیار بالای کاتالیست مورد نیاز برای بالابردن سرعت واکنش (۴) در صورت استفاده از کاتالیست به صورت سوسپانسیون علاوه بر افزایش کدورت محیط واکنش و کاهش راندمان فرآیند، مشکل جداسازی ذرات کاتالیست بعد از واکنش نیز وجود می آید (۵) کاهش کارایی کاتالیست ها در واکنش به دلیل جرم گرفتگی آنها

## پیشنهادات

فرآیند های فتوکاتالیستی از جمله فرآیندهای پاک و دوستدار محیط زیست هستند که امروزه کاربرد آنها در مقیاس وسیع مورد توجه قرار گرفته و در حال توسعه است. با توجه به اینکه این فتوکاتالیست ها مزایا و کارایی خوبی داشته و تکنولوژی جدیدی در زمینه محیط زیست می باشند جهت تشویق از این روش باید تمهیدات خاصی را قائل گردید و نیز به همکاری بین رشته ای نیاز داشته تا ترکیبی از تخصص های متالوژی، محیط زیست، بیولوژی و... در کنار یکدیگر علیه آلودگی های ناشی از صنایع با هم همکاری داشته باشند. استفاده از دی اکسید تیتانیوم با توجه به بازدهی بسیار بالا باید مورد توجه و استفاده بیشتر در صنعت به خصوص صنایع پتروشیمی که آلودگی های زیست محیطی بسیاری ایجاد می کنند، قرار بگیرد. به دلیل اینکه پساب این شرکت ها به علت آلودگی بسیار بالایی که دارند و این آلودگی ها وارد دریاها شده و برای همه جانداران و انسانها و اکوسیستم بسیار مضر می باشند. و همچنین پیشنهاد می گردد که :

- ۱- در پسابهای که خاصیت بازی دارند از این ماده (دی اکسید تیتانیوم  $(\text{TiO}_2)$ ) استفاده بیشتری گردد.
- ۲- می توان از دیگر فتوکاتالیست ها مثل  $\text{ZnO}$  استفاده شود.
- ۳- مقایسه کارایی بین دیگر فتوکاتالیست ها با  $\text{TiO}_2$  انجام گردد.

## منابع

۱. اهورا سرداری (بیوگاز) (۱۳۹۰). (صفحه ۱۰۵-۹۹)
۲. آربی کلارک، (آلودگی دریا). (۱۹۲۳). (صفحه ۲۳-۲۲)
۳. دستور العمل های واحد تصفیه پساب پتروشیمی شهید تندگویان تحت لیسانس شرکت ACTEA ایتالیا
۴. دستورالعمل های آماده سازی محلول ها (ASTM امریکا)
۵. دکتر نصر (بررسی دی اکسید تیتانیوم)
۶. رضا فولادی فرد (مقاله حذف فلزات سنگین از محلولهای آبی). (۱۳۹۱). (صفحه ۲-۱)
۷. روابط عمومی پتروشیمی شهید تندگویان، (کتابچه معرفی پتروشیمی شهید تندگویان). (۱۳۸۶)
۸. سعید پرستار (بررسی حذف فتوکاتالیستی نیترات از محلول های آبی با استفاده از فرآیند ZnO/UV). (۱۳۹۱). (صفحه ۶۱-۵۴)
۹. علی عسکری، (جدول تناوبی عناصر). (۱۳۸۹). (صفحه ۱۰-۷)
۱۰. عمران دهقان، (مقاله انواع جاذب ها). (۱۳۷۹). (صفحه ۳)
۱۱. محسن سعیدی (بررسی روش های مختلف حذف فلزات سنگین از پساب های صنعتی). (۱۳۷۵). (صفحه ۴-۱)
۱۲. محمد چالکش امیری (اصول تصفیه آب). (۱۳۷۶). (صفحه ۶۰-۴۰)
۱۳. مرتضی سید حسینیان (اصول طراحی تصفیه خانه های فاضلاب شهری و پساب صنعتی). (۱۳۷۷). (صفحه ۹-۷)

A. Reife and H. Fremann (Environmental Chemistry of Dyes and Pigments) , (1996) , (Page 3-7)

14. A. John ( Lange's handbook of chemistry), (1973), (Page 7-13)
15. B. Petey (Environmental protection, health and safety), (2001), (Page 17-21)
16. C. McCullagh ,J. Robertson ( The application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic microorganisms), (2010) , (Page 359-375)
17. D. Barnes, C.F. Froster & SE. Hruday (Surveys in Industrial wastewater
18. D. Froster & SE. Hruday (Surveys in Industrial wastewater Treatment), (1987), (Page 33-37)
19. E.S. Elmolla, M. Chaudhuri ( Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic process), (2010) , (Page 45-49)
20. EA. Backes, RG. McLaren (Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides), (1995), (Page 2-7)
21. J.W. Patterson ( Industrial wastewater treatment technology). (1985), (Page 13-14)
22. KT. Ranjit, B. Viswanathan ( photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions to ammonia on M/TiO<sub>2</sub> catalysts ), (1997) , (Page 73-78)
23. L. Yang, Yu LE (Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis), (2008) , (Page 80-88)

24. LD.Benefield (process chemistry for water and wastewaterTreatment),(1982), (Page26-32)
25. N.Daneshvar, D. Salari, AG. Niaei( Immobilization of TiO<sub>2</sub> on glass beds and photocatalytic degradation of Rhodamin B, Malachite green and Red 23 by Supported TiO<sub>2</sub> Under UV irradiation, (2004) , (Page55-60)
26. P&ID (( Unit CTA)).STPC. (2000)
27. S.H.Abdel-Halim , A.M.A. Shehata, and M.F.Shahat (Removal of lead ionsfrom industrial waste water by different types of natural materials),(2003), ( Page11-14)
28. Treatment),(1987),( Page30-32)
29. V. Nadtochenko , S. Stanca (coli membrane cell peroxidation during TiO<sub>2</sub> photocatalysis studied by ATR-FTIR spectroscopy and AFM microscopy),(2010) ,(Page340-355)