

# حذف ترکیبات رنگزا از فاضلاب صنایع نساجی با استفاده از سیستم فتوالکتروکاتالیستی شامل الکتروود فولاد زنگ‌نزن و گرافیت

محمد قالبی زاده<sup>۱</sup>، بیتا آیتی<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران  
 ۲- دانشیار، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران  
 (نویسنده مسئول) ۸۲۸۸۳۳۲۸ (۰۲۱) ayati\_bi@modares.ac.ir

(دریافت ۹۳/۶/۲۵ پذیرش ۹۳/۱۲/۱۷)

## چکیده

در این پژوهش فرایند فتوالکتروکاتالیستی در دمای محیط، تحت نور خورشید، با کاتدی از جنس گرافیت و آندی از جنس فولاد زنگ نزن با پوشش نانوکامپوزیت ZnO/TiO<sub>2</sub>، برای حذف رنگ فاضلاب سنتزی انجام شد و خصوصیات سطح پوشش دهی شده از طریق آزمایش SEM مشخص شد. نتایج نشان داد که شرایط بهینه پارامترهای مؤثر بر فرایند، شامل یک میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع جریان، pH برابر ۶/۵، عدم هوادهی، ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر غلظت اولیه رنگزا، ۳۰ سانتی‌متر مربع سطح الکتروود، ۰/۰۱ مولار غلظت الکتروولیت و زمان آزمایش ۳۶۰ دقیقه است. در این شرایط، کارایی سیستم در حذف رنگزا و COD به ترتیب ۹۹ و ۹۷ درصد حاصل شد و میزان انرژی مصرفی به ازای هر ppm رنگزای حذف شده معادل ۰/۱۵ KWh/ppm به دست آمد. طبق نتایج به دست آمده، روش فتوالکتروکاتالیستی به دلیل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، سوپراکسید و غیره، روشی قدرتمند در حذف ترکیبات آلی به ویژه فاضلاب حاوی رنگزا و آلاینده‌های مقاوم به شمار می‌آید و همچنین می‌تواند به منظور کاهش هزینه‌های اجرایی به عنوان پیش تصفیه مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** فاضلاب صنایع نساجی، فتوالکتروکاتالیست، نانو کامپوزیت ZnO/TiO<sub>2</sub>، سطح الکتروود، غلظت الکتروولیت، مصرف انرژی

## ۱- مقدمه

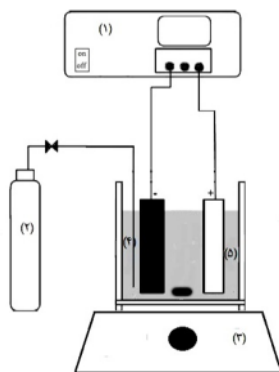
اخیراً به صورت گسترده‌ای از TiO<sub>2</sub> به صورت تثبیت شده به منظور تصفیه آلاینده‌های آلی و ترکیبات رنگزا در آب استفاده شده است [۱۳]. مواد گوناگون بسیاری به عنوان پایه برای تثبیت نانوذرات TiO<sub>2</sub> نظیر فیبرهای شیشه‌ای، سیلیکا، کربن فعال، آلومینیوم، گرانول‌های پرلیت و فولاد زنگ نزن مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

به دلیل شکاف بانندی TiO<sub>2</sub>، تنها حدود ۳ تا ۵ درصد انرژی خورشید برای تحریک TiO<sub>2</sub> قابل استفاده است و به همین دلیل کاربرد این ماده برای تصفیه فاضلاب غیر کاربردی است [۱۴]. روش‌های مختلفی برای بهبود راندمان فتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub> به منظور کاهش شکاف بانندی و امکان استفاده از گستره وسیعی از نور خورشید به کار رفته است. یکی از این روش‌ها دوپنت کردن TiO<sub>2</sub> با فلزات واسطه مانند Zn با شعاع یونی بزرگ‌تر از یون Ti<sup>+</sup> به شکل خوشه‌های ZnO بر روی سطح کریستال‌های نانو TiO<sub>2</sub> و تشکیل یک سیستم جفت شده نیمه رسانا است که موجب تنگ‌تر شدن شکاف بانندی TiO<sub>2</sub> و جذب نور در ناحیه مرئی می‌شود [۱۵ و ۱۶].

صنعت نساجی یکی از صنایع تولید کننده فاضلاب حاوی مواد و ترکیبات رنگزا با حجم بالا است. نزدیک به ۷۰ درصد رنگزاهای مصرفی در صنایع نساجی را رنگزاهای آزو تشکیل می‌دهند [۱]. رنگزاهای آزو به دلیل خصوصیات ویژه از قبیل ساختار شیمیایی متنوع، مقاومت در برابر نور، مقاومت در برابر تجزیه بیولوژیکی، دامنه pH متغیر و از همه مهم‌تر سرطان‌زا و جهش‌زا بودن، جزو ترکیبات بسیار خطرناک برای سلامت و محیط زیست به شمار می‌روند که باید اقدامات کافی در کنترل، حذف و تخلیه آنها به محیط صورت پذیرد [۲، ۳ و ۴].

تاکنون روش‌های گوناگونی به منظور حذف رنگزاها مورد استفاده قرار گرفته که از این میان می‌توان به روش‌های انعقاد، جذب، فیلتراسیون غشایی، اکسیداسیون پیشرفته، فنتون، فتوالکتروفتون و فتوالکتروشیمیایی اشاره کرد که در این میان روش‌های اکسیداسیون پیشرفته به دلیل راندمان حذف و سرعت عملکرد بالا جزو روش‌های بسیار مناسب برای تصفیه این گونه فاضلاب‌ها به شمار می‌روند [۵-۱۲].

مکعب مستطیل با ابعاد  $7 \times 6 \times 15$  سانتی‌متر و حجم مفید ۵۰۰ میلی‌لیتر شامل دو الکترود مستطیلی آند از جنس فولاد زنگ نزن  $304$  با پوشش نانوکامپوزیت  $ZnO/TiO_2$  و کاتد از جنس گرافیت به فاصله ۳ سانتی‌متر از یکدیگر بود که مطابق شکل ۱ به دستگاه منبع تغذیه متصل شد. به منظور اختلاط و همگن کردن نمونه، یک همزن مغناطیسی نیز به کار برده شد. هوادهی در الکترود کاتد توسط پمپ آکواریومی با سنگ هوا انجام گرفت و توان تابشی نور خورشید توسط دستگاه سولارمتر اندازه‌گیری و به منظور ایجاد پوشش‌دهی از کوره الکتریکی استفاده شد.



۱- منبع تغذیه ۲- پمپ هواده ۳- همزن مغناطیسی  
۴- گرافیت ۵- فولاد زنگ نزن با پوشش نانوکامپوزیت  $ZnO/TiO_2$

شکل ۱- شماتیک سیستم مورد استفاده در پژوهش

میزان حذف رنگزا اسید نارنجی  $7(C_{16}H_{11}N_2NaO_4S)$  با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج حداکثری جذب آن برابر ۴۸۵ نانومتر قرائت شد و از نمودار کالیبراسیون، غلظت‌های رنگزا به دست آمد. کلیه آزمایش‌ها در دمای محیط با حداقل سه تکرار و بر اساس روش‌های آنالیز آب و فاضلاب انجام گرفت [۲۱]. در این پژوهش پارامترهای مختلفی شامل شدت جریان

یکی دیگر از مشکلات اصلی  $TiO_2$  بازده پایین کوانتوم نوری آن ناشی از باز ترکیب الکترون و حفره به دلیل طول عمر کم آن‌ها در صورت نبود الکترون دهنده و گیرنده است [۱۷]. اخیراً استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی فتوکاتالیستی به ویژه روش‌های فتوکاتالیستی در تصفیه فاضلاب‌های حاوی ترکیبات آلی توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است. در این سیستم‌ها با بهره‌گیری از اختلاف پتانسیل ایجاد شده بین آند و کاتد، طول عمر جفت الکترون-حفره تشکیل شده ناشی از تحریک ماده فتوکاتالیستی افزایش یافته، امکان باز ترکیب شدن آنها به حداقل ممکن می‌رسد و در نهایت موجب افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. نحوه عملکرد این سیستم‌ها به گونه‌ای است که پس از تولید جفت الکترون-حفره، الکترون از طریق مدار خارجی حرکت کرده و بنابراین حفره تولید شده در سطح الکترود تنها مانده و با ترکیبات موجود در محلول واکنش می‌دهد به این صورت تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، سوپر اکسید و سایر اکسندگی تولیدی افزایش یافته و منجر به بهبود راندمان سیستم می‌شود [۱۸]. در ادامه به برخی از پژوهش‌های صورت گرفته با استفاده از روش الکتروفوتوکاتالیستی اشاره می‌شود

زین و همکاران در سال ۲۰۱۴ با استفاده از فتوالکترودهای  $WO_3/TiO_2$  موفق به حذف ۹۸ درصدی ۴-نونیل فنل<sup>۱</sup> از آب پس از ۱۲۰ دقیقه آزمایش با استفاده از نور خورشید شدند [۱۹]. وانگ و همکاران در سال ۲۰۱۴ به بررسی اکسیداسیون آمونیاک با استفاده از الکترود  $Ti-TiO_2$  تحت UVC پرداختند و به راندمان حذف ۹۹ درصدی TAN<sup>۲</sup> طی ۱۲۰ دقیقه رسیدند [۲۰].

با توجه به پژوهش‌های انجام شده، هدف از انجام این پژوهش بررسی حذف رنگزا توسط سیستم فتوکاتالیستی با استفاده از الکترودهای فولاد زنگ نزن با پوشش نانوکامپوزیت  $ZnO/TiO_2$  و گرافیت زیر نور خورشید به منظور کاهش هزینه‌های مصرفی، کاربردی شدن و همچنین بررسی تأثیر پارامترهای مؤثر شامل شدت جریان، نرخ هوادهی، pH اولیه، سطح الکترود، غلظت الکترولیت بر راندمان حذف رنگزا، COD و در نهایت بهینه‌سازی میزان مصرف انرژی بود.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۱-۱- روش کار

سیستم مورد استفاده در پژوهش از جنس پلکسی‌گلاس<sup>۳</sup> به صورت

<sup>1</sup> 4-nonyl Phenol  
<sup>2</sup> Total Ammonia Nitrogen  
<sup>3</sup> Plaxiglass

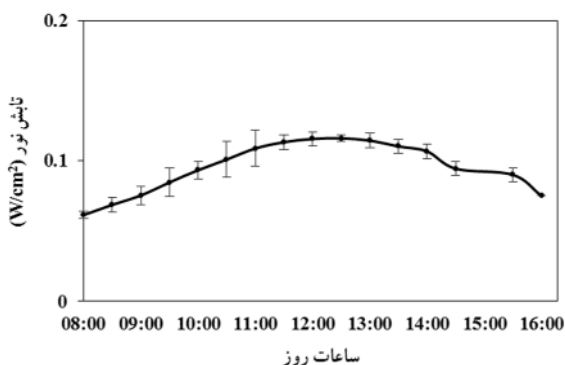
### ۲-۳- مواد و تجهیزات

برای تهیه نانوکامپوزیت، نانوذرات  $\text{TiO}_2$  p25 (US nano) با ابعاد متوسط ۲۰ نانومتر و مساحت سطح ۱۰ تا ۴۵ مترمربع در گرم از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان خریداری شد. به منظور ساخت نانو کامپوزیت از سولفات روی و آمونیاک و برای تهیه محلول سل-ژل از استون، اسید نیتریک و اتانول استفاده شد و برقراری جریان در سلول توسط  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  از شرکت مرک<sup>۱</sup> صورت گرفت. از سولفات جیوه، دی کرومات پتاسیم، دی کرومات نقره و اسید سولفوریک محصول شرکت مرک نیز به منظور آنالیز COD و از آب مقطر دو بار تقطیر برای رقیق سازی استفاده شد.

تجهیزات مورد استفاده در این پژوهش شامل دستگاه اسپکتروفتومتر هج<sup>۲</sup> مدل DR 4000، ترازوی دیجیتالی متلر<sup>۳</sup> مدل PJ300 با دقت ۰/۰۰۱ گرم، منبع تغذیه مگاتک<sup>۴</sup> مدل PM-3005D، همزن مغناطیسی IKA مدل RH-Bassic 2، pH متر متراهم<sup>۵</sup> مدل 691، سولارمتر TES 1333، کوره الکتریکی DEM-ERD مدل F.69، میکروسکوپ الکترونی مدل Mira3 Tescan و راکتور COD مدل DRB200 محصول هج بود.

### ۲-۴- شرایط آب و هوایی محیط آزمایش

در این پژوهش راکتور در مختصات جغرافیایی  $35^{\circ} 43' 12'' \text{N}$  و  $51^{\circ} 22' 95'' \text{E}$  و ارتفاع ۱۷۷۶ متر از سطح دریا استقرار یافت. به منظور کاهش تأثیر تابش بر فرایند و برخورداری از شدت تابش تقریباً یکسان، تمامی آزمایش‌ها در نیمه دوم خرداد ماه سال ۱۳۹۳ در ساعات مشخص بین ۸ صبح تا ۱۶ بعدازظهر انجام و اطلاعات تابشی در طول ساعات آزمایش توسط سولارمتر ثبت شد (شکل ۲).



شکل ۲- تغییرات تابش نور خورشید در ساعات مختلف آزمایش

1 Merck  
2 Hach  
3 Mettler  
4 Megatek  
5 Metrohm

۰/۳، ۰/۶، ۰/۹ و ۱/۲ آمپر، هوادهی با نرخ‌های صفر، ۳/۵ و ۷ لیتر در دقیقه، pH اولیه برابر ۲، ۳، ۴/۵ و ۹، سطح الکتروود ۳۰، ۶۰ و ۹۰ سانتی متر مربع، انرژی مصرفی و COD مورد بررسی قرار گرفت.

### ۲-۲- آماده‌سازی الکتروود فولاد زنگ نزن با پوشش

#### نانوکامپوزیت $\text{ZnO/TiO}_2$

برای تهیه نانوکامپوزیت از روش سنتز القایی-تبخیری با آمونیاک به شرح زیر استفاده شد [۲۲] افزودن آمونیاک به نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و هم زدن تا رسیدن به pH برابر ۱۰/۵؛

افزودن سوسپانسیون به محلول رقیق روی تا تشکیل لایه سفید کمپلکس آمونیوم روی با ۲ بار مثبت روی نانوکریستال‌های  $\text{TiO}_2$  و هم زدن به مدت ۲۴ ساعت. نسبت غلظت روی به دی اکسید تیتانیوم ۰/۵ درصد بود که این غلظت موجب بهبود خواص فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت  $\text{ZnO/TiO}_2$  از طریق مهار انتقال فاز آاناتاز به روتایل می‌شود [۲۳]؛

تبخیر محلول تا حد خشک شدن کمپلکس به منظور تبدیل به هیدروکسید روی؛

قرار دادن نانو کامپوزیت در کوره به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس به منظور تجزیه حرارتی هیدروکسید روی به اکسید روی

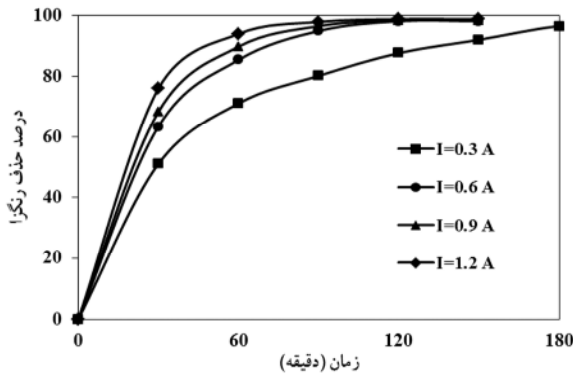
برای تثبیت نانوکامپوزیت  $\text{ZnO/TiO}_2$  بر سطح الکتروود فولاد زنگ نزن از روش زیر استفاده شد [۲۴]:

• شستشوی فولاد زنگ نزن به ترتیب با مخلوط اسید داغ، آب مقطر جوشیده، استون و آب مقطر

• خشک کردن در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه؛

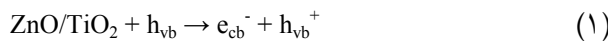
• اضافه کردن ۲۵ گرم نانوکامپوزیت به ۱۵۰ میلی لیتر اتانول و ۵۰ میلی لیتر اسید نیتریک با pH برابر ۳ برای تهیه دوغاب نانوکامپوزیت و قرار دادن دوغاب تهیه شده در حمام اولتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه؛

• فرو بردن الکتروودها به ترتیب و آرامی درون دوغاب ساخته شده، خشک کردن در دمای محیط و در نهایت کلسینه کردن در کوره با دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه. کلسینه کردن نانوذرات منجر به بلوری شدن و کریستاله شدن ساختار نانوذرات می‌شود. این افزایش دما همچنین می‌تواند منجر به بهبود خلوص نانوکامپوزیت و کاهش سطح انرژی لازم برای تهییج نانوذرات شود. دمای کلسیناسیون در پژوهش‌های مختلف از ۳۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس گزارش شده است [۲۵].



شکل ۴- تأثیر شدت جریان بر راندمان حذف رنگزا  
 (رنگزا) = ۱۰۰ mg/L، pH=۶/۵، نرخ هوادهی،  
 (Lit/min) = ۳/۵،  
 (cm<sup>2</sup>) = ۳۰،  
 (M) = ۰/۰۱ [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]

رنگزا می‌شوند [۱۴، ۲۶ و ۲۷]. همانطور که مشاهده می‌شود، افزایش شدت جریان موجب افزایش تولید جفت الکترون-حفره طبق واکنش ۱ می‌شود و در نهایت منجر به تولید اکسیدان‌های بیشتری می‌شود [۲۸]



افزایش شدت جریان از ۰/۳ به ۰/۶ آمپر تأثیر بیشتری بر راندمان حذف رنگزا دارد ولی با افزایش بیشتر شدت جریان به ۱/۲ آمپر، واکنش‌های نامطلوب بیشتر شده و راندمان حذف رنگزا تغییر چندانی نمی‌کند. در پژوهش سگوراگاریا و همکاران در سال ۲۰۱۳ با افزایش چگالی جریان از ۰/۲۵ میلی‌آمپر در سانتی‌مترمربع به ۱ و راندمان حذف رنگزا از ۱۰ به ۹۸ درصد افزایش یافت؛ ولی با افزایش بیشتر چگالی جریان از ۱ میلی‌آمپر در سانتی‌مترمربع به ۲، راندمان اندکی کاهش یافت و به ۹۰ درصد رسید [۲۹]. در پژوهش لی و همکاران در سال ۲۰۰۶ با افزایش شدت جریان راندمان حذف بهبود یافت [۲۸].

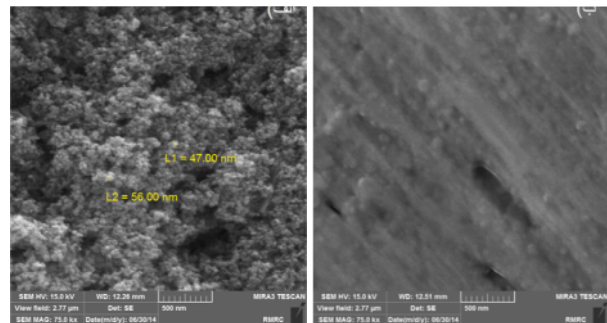
با توجه به نقش عمده شدت جریان بر میزان انرژی مصرفی و اهمیت این پارامتر در پژوهش‌های الکتروشیمیایی، میزان انرژی مصرفی به ازای هر ppm رنگزای حذف شده بررسی شد. همانگونه که در شکل‌های ۴ و ۵ مشاهده می‌شود، افزایش شدت جریان علاوه بر کاهش زمان حذف رنگزا موجب افزایش انرژی مصرفی به ازای هر ppm رنگزای حذف شده می‌شود. با توجه به راندمان مطلوب ۹۸ درصدی در شدت جریان ۰/۶ آمپر پس از ۲۴۰ دقیقه آزمایش

همانگونه که ملاحظه می‌شود، تغییرات تابش نور خورشید در ساعات اندازه‌گیری ناچیز بود و تأثیر چندانی بر فرایند فتوالکتروکاتالیستی ایجاد نمی‌کرد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی کیفیت پوشش دهی

شکل ۳ تصویر SEM از سطح الکتروود فولاد زنگ نزن قبل و بعد از پوشش دهی با نانوکامپوزیت ZnO/TiO<sub>2</sub> با قدرت بزرگنمایی ۷۵۰۰۰ را نمایش می‌دهد.



شکل ۳- تصویر SEM (الف) الکتروود فولاد زنگ نزن با پوشش نانوکامپوزیت ZnO/TiO<sub>2</sub> (ب) سطح الکتروود فولاد زنگ نزن

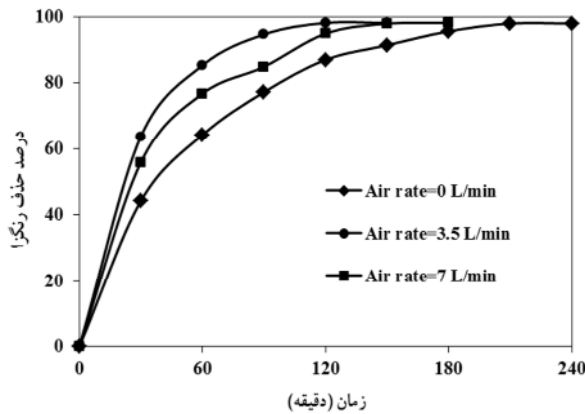
از نکات قابل توجه، پوشش دهی نسبتاً یکنواخت و عدم تشکیل توده نانوذرات است. همانگونه که مشاهده می‌شود با توجه به بزرگنمایی تصویر اکثر ذرات نانوکامپوزیت دارای اندازه‌ای کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر است.

#### ۳-۲- تأثیر شدت جریان

به منظور بررسی اثر شدت جریان بر راندمان حذف رنگزا، تحت شرایط ثابت، جریان‌های مختلف بر سیستم اعمال شد که نتایج آن در شکل ۴ آمده است.

همانطور که اشاره شد، استفاده از دوپنت Zn موجب افزایش میزان حفره‌های سطحی اکسیژن در مولکول TiO<sub>2</sub>، کاهش شکاف بانندی آن و افزایش طول موج جذب نور به خصوص ناحیه مرئی می‌شود؛ به نحوی که در اثر تابش نور خورشید به سطح نانوکامپوزیت ZnO/TiO<sub>2</sub>، الکترون‌ها با انرژی کمتری در ZnO برانگیخته شده و به سطح TiO<sub>2</sub> و در نهایت سطح کاتالیست منتقل می‌شوند. در همین زمان حفره ایجاد شده در نوار والانس TiO<sub>2</sub> به ZnO منتقل شده و به سطح فتوکاتالیست می‌رسد (واکنش ۱). سپس حفره باقیمانده در سطح طی واکنش‌های ۲ و ۳ منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل و در نهایت حذف آلاینده‌های آلی و ترکیبات

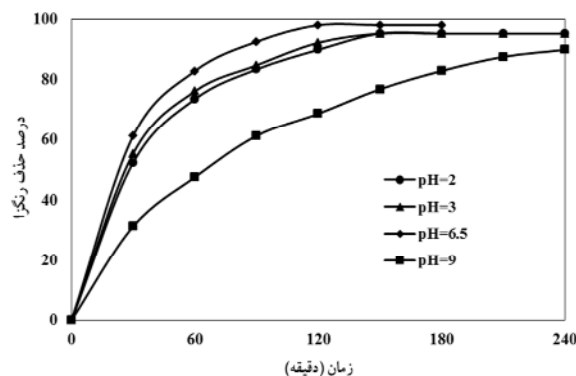
ظرفیت تولید رادیکال هیدروکسیل خود رسیده است [۳۰]. با توجه به مقدار به دست آمده و به منظور کاهش انرژی مصرفی ناشی از هوادهی، نرخ هوادهی صفر با راندمان نهایی ۹۸ درصد در مدت زمان ۲۱۰ دقیقه به عنوان راندمان بهینه انتخاب شد. در پژوهش ژائو و همکاران در سال ۲۰۰۷، افزایش نرخ هوادهی از ۲۰ به ۴۰ میلی لیتر در دقیقه موجب افزایش حذف دی کلروفلنل از محلول آبی از ۷۵ به ۹۰ درصد شده است [۳۱].



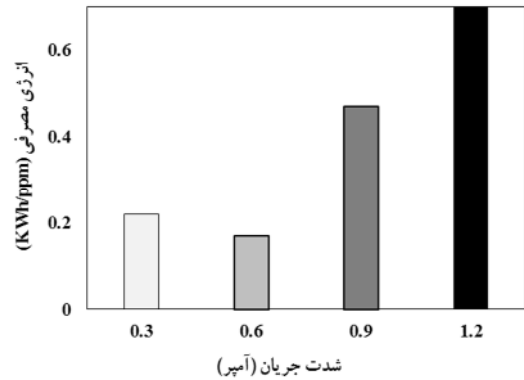
شکل ۶- تأثیر نرخ هوادهی بر راندمان حذف رنگزا  
[رنگزا]=۱۰۰ mg/L, pH=۶/۵, I=۰/۶ A, S=۳۰ cm<sup>2</sup> سطح الکترود،  
([Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=۰/۰۱ M)

### ۳-۴- تأثیر pH اولیه

به منظور بررسی تأثیر pH اولیه بر راندمان حذف رنگزا، فرایند فتوکاتالیستی در شرایط ثابت و شدت جریان بهینه به دست آمده در pHهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، راندمان حذف رنگزا در pHهای اسیدی و بازی نسبت به حالت خنثی کاهش می یابد. به طوری که راندمان حذف رنگزا پس از ۶۰ دقیقه آزمایش



شکل ۷- تأثیر pH اولیه بر راندمان حذف رنگزا  
[رنگزا]=۱۰۰ mg/L, I=۰/۶ A, S=۳۰ cm<sup>2</sup> سطح الکترود،  
نرخ هوادهی=۳/۵ Lit/min, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=۰/۰۱ M

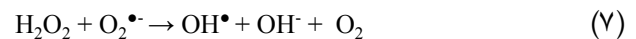


شکل ۵- تأثیر شدت جریان بر انرژی مصرفی به ازای هر ppm رنگزای حذف شده (رنگزا)=۱۰۰ mg/L, pH=۶/۵, I=۳/۵ Lit/min = نرخ هوادهی، S=۳۰ cm<sup>2</sup> سطح الکترود، [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=۰/۰۱ M

در اثر استفاده از پوشش نانوکامپوزیت ZnO/TiO<sub>2</sub> این نرخ به دلیل مصرف کمترین میزان انرژی (۰/۱۷ KWh/mg/L) به عنوان نرخ بهینه انتخاب شد.

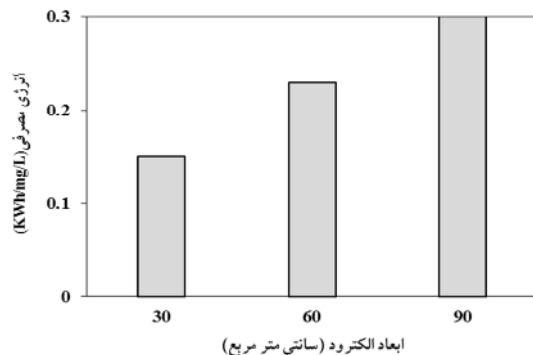
### ۳-۳- تأثیر نرخ هوادهی

به منظور بررسی اثر هوادهی، راندمان حذف رنگزا در شرایط ثابت در نرخ هوادهی صفر، ۳/۵ و ۷ لیتر بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۶ آمده است. همانطور که مشاهده می شود، افزایش نرخ هوادهی در سطح الکترود گرافیت، موجب افزایش انحلال گاز اکسیژن در محلول و تولید پراکسید هیدروژن و رادیکال سوپر اکسید می شود و این امر حذف آلاینده از طریق واکنش های ضعیف تر ۴ و ۵ و همچنین واکنش های ۶ و ۷ را افزایش می دهد [۱۸]



افزایش هوادهی از صفر به ۳/۵ لیتر بر دقیقه موجب افزایش راندمان حذف از ۶۴ به ۸۵ درصد پس از ۶۰ دقیقه آزمایش می شود. هر چند با گذشت ۱۸۰ دقیقه از آزمایش راندمان حذف رنگزا در هر دو حالت به بالای ۹۵ درصد می رسد. با افزایش بیشتر نرخ هوادهی تفاوت چندانی در راندمان حذف رنگزا ایجاد نمی شود که نشان می دهد سیستم الکتروشیمیایی فتوکاتالیستی به حد اکثر

نور خورشید و در نهایت تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل است. به طوری که با افزایش سطح الکترود از ۳۰ به ۹۰ سانتی متر مربع راندمان حذف رنگزا از ۶۶ به ۹۵ درصد افزایش می یابد. این در شرایطی است که با افزایش مدت زمان به ۱۲۰ دقیقه، راندمان حذف رنگزا در هر سه حالت به بیش از ۹۵ درصد رسید. زین و همکاران در سال ۲۰۱۴ نیز با افزایش سطح الکترود پوشش داده شده با دی اکسید تیتانیم به نتایج مشابهی رسیدند و با افزایش سطح الکترود از ۱ به ۲ سانتی متر مربع راندمان حذف از ۶۰ به ۹۵ درصد رسید ولی افزایش سطح الکترود از ۲ به ۴ سانتی متر مربع تغییر چندانی نشان نداد [۱۹]. با توجه به تأثیر سطح بر انرژی مصرفی در سیستم های الکتریکی، تأثیر سطح الکترود بر میزان انرژی مصرفی به ازای هر ppm رنگزای حذف شده مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۹ ارائه شده است.



شکل ۹- تأثیر ابعاد الکترود بر انرژی مصرفی به ازای هر ppm رنگزای حذف شده [رنگ]=۱۰۰ mg/L، pH=۶/۵،  $1 \text{ A/cm}^2$  چگالی جریان، عدم هوادهی،  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0/01 \text{ M}$

با وجود افزایش راندمان حذف و کاهش زمان نهایی واکنش در اثر افزایش سطح الکترود، به دلیل تأثیر بیشتر اختلاف پتانسیل و شدت جریان ایجاد شده بر میزان انرژی مصرفی به ازای هر ppm رنگزای حذف شده، انرژی مصرفی با افزایش سطح افزایش یافت. به همین دلیل و به منظور بهینه سازی انرژی مصرفی، الکترود با سطح ۳۰ سانتی متر مربع با کمترین مصرف انرژی (۰/۱۵ kWh/mg/L) به عنوان سطح بهینه انتخاب شد.

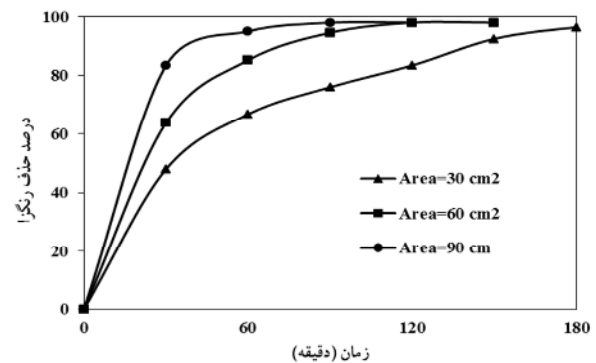
### ۳-۶- تأثیر غلظت الکترولیت

به منظور بررسی اثر غلظت الکترولیت بر راندمان حذف رنگزا، تأثیر غلظت الکترولیت در شرایط ثابت غلظت اولیه رنگزا، نرخ هوادهی، pH اولیه، شدت جریان، سطح الکترود و دما مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۱۰ ارائه شده است.

در pH های ۲، ۳، ۵/۶ و ۹ به ترتیب ۷۵، ۷۸، ۸۴ و ۴۵ درصد به دست آمد. به دلیل حضور گروه سولفونیک در ساختار رنگزای اسید نارنجی ۷، در pH های پایین بار سطح رنگزا منفی می شود و به  $\text{TiO}_2$  با بار مثبت می چسبد و تا حدی موجب کاهش راندمان حذف رنگزا می شود. در pH خنثی آلاینده از طریق واکنش با رادیکال هیدروکسیل تولید شده از طریق واکنش ۲ حذف می شود و در شرایط اسیدی واکنش غالب، واکنش جفت الکترون حفره ایجاد شده از واکنش ۱ با آلاینده است. در شرایط بازی نیز رادیکال هیدروکسیل از طریق رابطه ۳ ایجاد می شود [۲۸ و ۲۹]. لین و همکاران در سال ۲۰۱۳ برای تصفیه میکروسیستین<sup>۱</sup>، بهترین pH را معادل ۳، لیائو و همکاران در سال ۲۰۱۳ برای تصفیه رنگزا بهترین pH را معادل ۳/۵ و زین و همکاران در سال ۲۰۱۴ برای تصفیه ۴- نوئیل فنل<sup>۲</sup> بهترین pH را معادل ۷ گزارش کرده اند. با توجه به نتایج به دست آمده، pH طبیعی رنگزا برابر ۶/۵ با راندمان ۹۸ درصدی پس از ۱۲۰ دقیقه آزمایش به عنوان pH بهینه انتخاب شد [۱۹، ۳۲ و ۳۳].

### ۳-۵- تأثیر سطح الکترود

نتایج تأثیر ابعاد الکترود بر فرایند فتوالکتروکاتالیزتی تحت شرایط ثابت و برای الکترودهایی با سطح ۳۰، ۶۰ و ۹۰ سانتی متر مربع در شکل ۸ ارائه شده است.



شکل ۸- تأثیر سطح الکترود بر راندمان حذف رنگزا [رنگزا]=۱۰۰ mg/L، pH=۶/۵،  $1 \text{ A/cm}^2$  چگالی جریان، عدم هوادهی،  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0/01 \text{ M}$

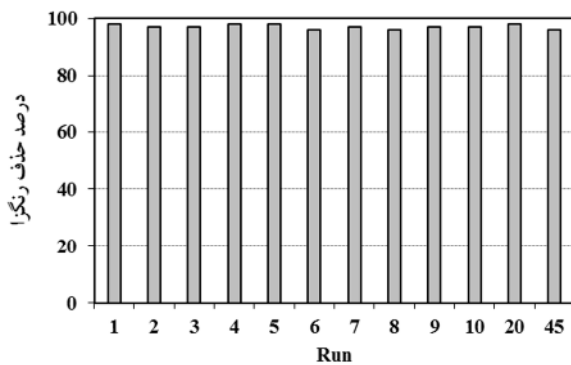
همانطور که مشاهده می شود، افزایش سطح الکترود موجب افزایش راندمان حذف رنگزا می شود که ناشی از افزایش جفت الکترون - حفره ایجاد شده در سطح الکترود در اثر افزایش سطح دی اکسید تیتانیم تثبیت شده بر روی الکترود فولاد زنگ نزن به

<sup>۱</sup> Microsystin-LR  
<sup>۲</sup> 4-nonylphenol

افزایش غلظت الکترولیت موجب افزایش نرخ راندمان حذف پنتاکلوروفنل<sup>۱</sup> از ۶ به ۳ میلی گرم در لیتر شد. با توجه به نتایج راندمان ۹۸ درصدی سیستم با غلظت ۰/۰۱ مولار و به منظور کاهش میزان مصرفی الکترولیت، این غلظت به عنوان حالت بهینه انتخاب شد [۳۶].

### ۳-۷- بررسی پایداری پوشش نانوکامپوزیت ZnO/TiO<sub>2</sub> بر الکتروود فولاد زنگ نزن

به منظور بررسی پایداری پوشش نانوکامپوزیت ZnO/TiO<sub>2</sub> روی الکتروود فولاد زنگ نزن، راندمان حذف رنگزا در شرایط بهینه به دست آمده تکرار شد که نتایج آن در شکل ۱۱ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود پس از ۴۵ بار تکرار، تغییر چندانی در راندمان حذف رنگزا ایجاد نشد که این امر حاکی از تثبیت مناسب نانوکامپوزیت ZnO/TiO<sub>2</sub> بر سطح الکتروود فولاد زنگ نزن است.

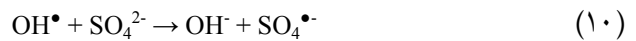


شکل ۱۱- بررسی پایداری تثبیت نانوکامپوزیت ZnO/TiO<sub>2</sub> بر الکتروود فولاد زنگ نزن (۱۰۰ mg/L [رنگزا]، pH=۶/۵، I=۰/۳ A، عدم هوادهی، ۳۰ cm<sup>2</sup> سطح الکتروود، [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=۰/۰۱ M)

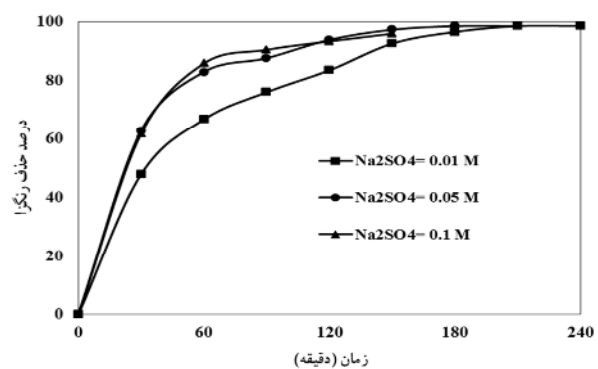
### ۳-۸- بررسی تغییرات COD

در نهایت تغییرات COD رنگزا در شرایط بهینه به دست آمده سیستم مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۱۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، پس از انجام واکنش فتوالکتروکاتالیستی به مدت ۳۶۰ دقیقه، راندمان حذف COD در ۹۷ درصد ثابت شد و تغییرات چندانی نداشت که این امر نشان دهنده شکسته شدن پیوندهای رنگزا و تولید ترکیبات با بار آلی پایین تر است، زیرا اکسندهای قوی شامل رادیکال سوپراکسید و رادیکال هیدروکسیل و حفره تولید شده در اثر واکنش با ترکیبات آلی سخت تجزیه پذیر و پیچیده، آنها را به ترکیبات ساده و یا معدنی تبدیل می کنند.

افزایش غلظت الکترولیت موجب افزایش قابلیت الکترونی محلول، انتقال سریع تر حفره ایجاد شده و کاهش نرخ ترکیب دوباره جفت الکترون- حفره می شود. همچنین در صورت اکسید شدن SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> به S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> در نزدیکی آند، واکنش های ۸ و ۹ منجر به تجزیه بیشتر رنگزا در اثر تولید رادیکال سولفات و هیدروکسیل می شوند. هر چند افزایش غلظت الکترولیت موجب افزایش نرخ واکنش های ۱۰ و ۱۱ نیز می شود که سبب تبدیل رادیکال هیدروکسیل به رادیکال سولفات می شود.



رادیکال سولفات از قدرت اکسندهای کمتری نسبت به رادیکال هیدروکسیل و حفره تولیدی برخوردارند و این امر می تواند تا حدودی موجب کاهش راندمان حذف رنگزا شود [۳۴ و ۳۵]. همانطور که ملاحظه می شود، افزایش غلظت الکترولیت از ۰/۰۱ به ۰/۰۵ مولار موجب افزایش حذف رنگزا از ۶۶ به ۸۲ درصد شد ولی با افزایش بیشتر غلظت الکترولیت، راندمان حذف رنگزا تغییر چندانی نداشت.



شکل ۱۰- بررسی تأثیر غلظت الکترولیت بر حذف رنگزا در سیستم الکتروشیمیایی فتوکاتالیستی (۱۰۰ mg/L [رنگ]، pH=۶/۵، I=۰/۳ A، نرخ هوادهی، ۰ Lit/min، ۳۰ cm<sup>2</sup> سطح الکتروود)

در پژوهش ژانگ و همکاران، افزایش غلظت الکترولیت از ۰/۵ به ۳/۱ میلی زمینس بر سانتی متر مربع تغییر چندانی در نرخ حذف رنگزا ایجاد نکرد [۳۴]. در پژوهش کوآن و همکاران،

<sup>1</sup> Pentachlorophenol

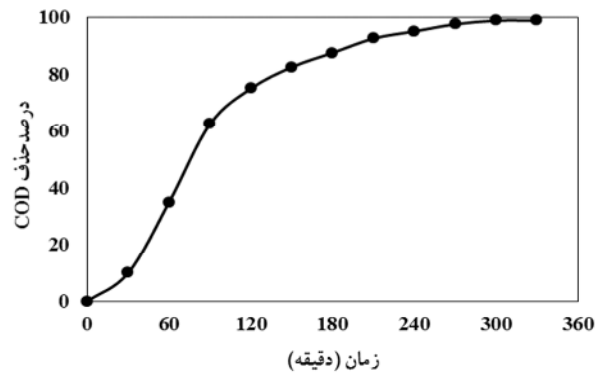
همانطور که ملاحظه می‌شود، رنگزای اسید نارنجی ۷ دارای سه طول موج قابل توجه شامل طول موج حداکثری ۴۸۵ نانومتر، شولدر<sup>۱</sup> برابر ۴۳۰ نانومتر و حلقه نفتالینی برابر ۳۱۰ نانومتر است. که با گذشت زمان، میزان جذب در هر سه نمودار کاهش یافته است. این امر نشان دهنده شکسته شدن سه ساختار مذکور توسط سیستم فتوالکتروکاتالیستی در اثر تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپر اکسید است [۳۷].

#### ۴- نتیجه گیری

استفاده از روش‌های فتوالکتروکاتالیستی با بهره‌گیری از مکانیسم فتوکاتالیستی و الکتریکی جزو روش‌های نوین و مؤثر در حذف آلاینده‌های آلی به‌شمار می‌آیند. در این روش‌ها بهره‌گیری از مواد با خاصیت الکتریکی مناسب می‌تواند موجب افزایش راندمان سیستم فتوکاتالیستی از طریق عدم ترکیب دوباره جفت الکترون-حفره تشکیل شده، شود. با توجه به نتایج به‌دست آمده، پس از گذشت ۳۶۰ دقیقه آزمایش، راندمان حذف رنگزا و COD تحت شرایط بهینه شدت جریان ۰/۳ آمپر، pH طبیعی رنگزا برابر ۶/۵، نرخ هوادهی صفر، سطح الکترود ۳۰ سانتی‌متر مربع و با مصرف انرژی ۰/۱۵ کیلووات ساعت به ازای هر ppm رنگزای حذف شده به ترتیب به ۹۹ و ۹۷ درصد رسید که نشان می‌دهد روش فتوالکتروکاتالیستی روشی مناسب برای حذف رنگزای اسید نارنجی و ترکیبات آلی مقاوم به تجزیه بیولوژیکی است و می‌تواند به‌عنوان پیش تصفیه ترکیبات سمی و سخت تجزیه پذیر قرار گیرد.

#### ۵- قدردانی

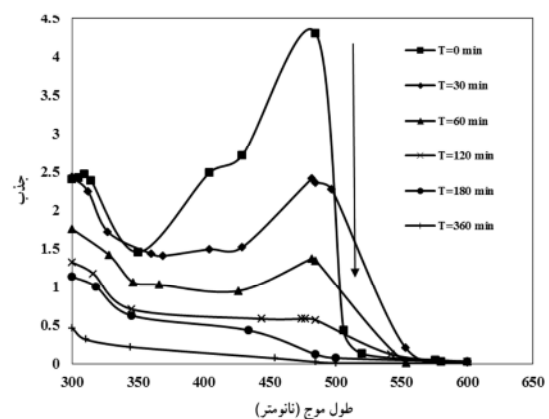
به این وسیله از ستاد فناوری نانو برای حمایت مالی از این پژوهش سپاسگزاری می‌شود.



شکل ۱۲- بررسی سیستم الکتروشیمیایی فتوکاتالیستی با پوشش نانوکامپوزیت ZnO/TiO<sub>2</sub> بر COD رنگزا  
[رنگزا]=۱۰۰ mg/L، pH=۶/۵، I=۰/۳ A، عدم هوادهی،  
[Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=۰/۰۱ M، سطح الکترود، ۳۰ cm<sup>2</sup>

#### ۳-۹- بررسی تغییرات نمودار UV-vis

در نهایت به منظور بررسی تأثیر سیستم فتوالکتروکاتالیستی بر ساختار ترکیبات تشکیل دهنده رنگزا، تغییرات نمودار UV-vis در زمان‌های مختلف بررسی شد (شکل ۱۳).



شکل ۱۳- بررسی تغییرات UV-Vis

#### ۶- مراجع

1. Martínez-Huitle, C. A., and Brillas, E. (2009). "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review." *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3), 105-145.
2. Pekakis, P. A., Xekoukoulotakis, N. P., and Mantzavinos, D. (2006). "Treatment of textile dye house wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis." *Water Research*, 40(6), 1276-1286.
3. De Souza, S. M. D. A. G. U., Bonilla, K. A. S., and De Souza, A. A. U. (2010). "Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment." *Journal of Hazardous Materials*, 179(1), 35-42.

<sup>1</sup> Shoulder



4. Hamzeh, Y., Izadyar, S., Azadeh, E., Abyaz, A., and Asadollahi, Y. (2010). "Application of canola stalks waste as adsorbent of Acid Orange 7 from aqueous solution." *Journal of Health and Environment*, 4(1), 49-56.
5. Szyguła, A., Guibal, E., Ruiz, M., and Sastre, A. M. (2008). "The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330(2), 219-226.
6. Davila Jimenez, M. M., Elizalde Gonzalez, M. P., and Pelaez Cid, A. A. (2005). "Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 254(1), 107-114.
7. Wu, J. S., Liu, C. H., Chu, K. H., and Suen, S. Y. (2008). "Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes." *Journal of Membrane Science*, 309(1), 239-245.
8. Zarrabi, M., Rahmani, A. R., Samarghandi, M. R., and Barjasteh Askary, F. (2013). "Investigation the zero-Valent Iron (ZVI) performance in the presence of UV light and hydrogen peroxide on removal of azo dyes Acid Orange 7 and Reactive Black 5 from aquatic solutions." *Journal of Health and Environment*, 5(4), 469-478.
9. Ertugay, N., and Acar, F. N. (2013). "Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study." *Arabian Journal of Chemistry*, 6, 136-142.
10. Lin, H., Zhang, H., Wang, X., Wang, L., and Wu, J. (2014). "Electro-Fenton removal of Orange II in a divided cell: Reaction mechanism, degradation pathway and toxicity evolution." *Separation and Purification Technology*, 122, 533-540.
11. Peng, Y.P., Yassitepe, E., Yeh, Y.T., Ruzybayev, I., Ismat Shah, S., and Huang, C. P. (2012). "Photoelectrochemical degradation of azo dye over pulsed laser deposited nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> thin film." *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 465-472.
12. Hou, Y., Qu, J., Zhao, X., Lei, P., Wan, D., and Huang, C. P. (2009). "Electro-photocatalytic degradation of acid orange II using a novel TiO<sub>2</sub>/ACF photoanode." *The Science of the Total Environment*, 407(7), 2431.
13. Uzunova, M., Kostadinov, M., Georgieva, J., Dushkin, C., Todorovsky, D., Philippidis, N., and Sotiropoulos, S. (2007). "Photoelectrochemical characterisation and photocatalytic activity of composite La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> coatings on stainless steel." *Applied Catalysis B: Environmental*, 73(1-2), 23-33.
14. Minaii Zangi, Z. (2013). "Photocatalytic degradation of Direct Blue 71 using TiO<sub>2</sub> doped with Zn attached to the concrete surface." MSc Thesis, Tarbiat Modares University, Iran. (In Persian)
15. Rehman, S., Ullah, R., Butt, A.M., and Gohar, N.D. (2009). "Strategies of making TiO<sub>2</sub> and ZnO visible light active." *Journal of Hazardous Materials*, 170, 560-569.
16. Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., and Dionysiou, D. D. (2012). "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications." *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349.
17. Park, H., Park, Y., Kim, W., and Choi, W. (2013). "Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 15, 1-20.
18. Dagher, R., Drogui, P., and Robert, D. (2012). "Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 238, 41-52.
19. Xin, Y., Gao, M., Wang, Y., and Ma, D. (2014). "Photoelectrocatalytic degradation of 4-nonylphenol in water with WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube array photoelectrodes." *Chemical Engineering Journal*, 242, 162-169.
20. Wang, H., Zhang, X., Su, Y., Yu, H., Chen, S., Quan, X., and Yang, F. (2014). "Photoelectrocatalytic oxidation of aqueous ammonia using TiO<sub>2</sub> nanotube arrays." *Applied Surface Science*, 331, 851-857.

21. APHA, AWWA, WEF. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 22<sup>th</sup> Ed., USA.
22. Karunakaran, C., Abiramasundari, G., Gomathisankar, P., Manikandan, G., and Anandi, V. (2011). "Preparation and characterization of ZnO–TiO<sub>2</sub> nanocomposite for photocatalytic disinfection of bacteria and detoxification of cyanide under visible." *Materials Research Bulletin*, 46, 1586-1592.
23. Minaii Zangi, Z., Ganjidoust, H., and Ayati, B. (2014). "Photocatalytic degradation of dye using doping Titanium Dioxide nanoparticles and its kinetic study." *Journal of Color Science and Technology*, 8, 203-211.
24. Souzanchi, S., Vahabzadeh, F., Fazel, S., and Hosseini, S. N. (2013). "Performance of an annular sieve-plate column photoreactor using immobilized TiO<sub>2</sub> on stainless steel support for phenol degradation." *Chemical Engineering Journal*, 223, 268-276.
25. Habibi, M. H., and Mikhak, M. (2012). "Titania/zinc oxide nanocomposite coatings on glass or quartz substrate for photocatalytic degradation of direct blue 71." *Applied Surface Science*, 258(18), 6745-6752.
26. Li, W., Wu, D., Yu, Y., Zhang, P., Yuan, J., Cao, Y., and Xu, J. (2014). "Investigation on a novel ZnO/TiO<sub>2</sub>-B photocatalyst with enhanced visible photocatalytic activity." *Physica E*, 58, 118-123.
27. Fujishima, A., Zhang, X., and Tryk, D. A. (2008). "TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena." *Surface Science Reports*, 63(12), 515-582.
28. Li, G., Qu, J., Zhang, X., and Ge, J. (2006). "Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Acid Orange 7 with  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> electrodes modified by TiO<sub>2</sub>." *Water Research*, 40(2), 213-220.
29. Segura, S. G., Dosta, S., Guilemany, J. M., and Brillas, E. (2012). "Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 azo dye using a highly stable TiO<sub>2</sub> photoanode synthesized by atmospheric plasma spray." *Applied Catalysis B: Environmental*, 132, 142-150.
30. Dagherir, R., Drogui, P., and El Khakani, M. A. (2013). "Photoelectrocatalytic oxidation of chlortetracycline using Ti/TiO<sub>2</sub> photo-anode with simultaneous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production." *Electrochimica Acta*, 87, 18-31.
31. Zhao, B. X., Li, X. Z., and Wang, P. (2007). "Degradation of 2, 4-dichlorophenol with a novel TiO<sub>2</sub>/Ti-Fe-graphite felt photoelectrocatalytic oxidation process." *Journal of Environmental Sciences (China)*, 19(8), 1020-1024.
32. Lin W. C., Chen, C. H., Tang H. Y., Hsiao, Y. C., Pan, J. R., Hu C. C., and Huang C. (2013). "Electrochemical photocatalytic degradation of dye solution with a TiO<sub>2</sub>-coated stainless steel electrode prepared by electrophoretic deposition." *Applied Catalysis B: Environmental*, 140, 32-41.
33. Liao, W., Zhang, Y., Zhang, M., Murugananthan, M., and Yoshihara, S. (2013). "Effective photoelectrocatalysis degradation of microcystin-LR on Ag/AgCl/TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode under visible light irradiation." *Chemical Engineering Journal*, 231, 455-463.
34. Zhang, W., An, T., Cui, M., Sheng, G., and Fu, J. (2005). "Effects of anions on the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of reactive dye in a packed-bed reactor." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80(2), 223-229.
35. Li, X. Z., Li, F. B., Fan, C. M., and Sun, Y. P. (2002). "Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO<sub>2</sub> mesh photoelectrode." *Water Research*, 36(9), 2215-2224.
36. Quan, X., Ruan, X., Zhao, H., Chen, S., and Zhao, Y. (2007). "Photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution using a TiO<sub>2</sub> nanotube film electrode." *Environmental Pollution*, 147(2), 409-414.
37. Stylidi, M., Kondarides, D. I., and Verykios, X. E. (2003). "Pathways of solar-light induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension." *Applied Catalysis B Environmental*, 40, 271-286.