



انجمن مهندسی شیمی ایران



بسمه تعالی



دانشگاه صنعتی شریف

بدین وسیله گواهی می‌گردد، مقاله تحت عنوان

مقایسه‌ی نانوذرات  $ZnO$  و  $TiO_2$  جهت حذف فتوکاتالیستی اسید ترفتالیک از محیط آبی

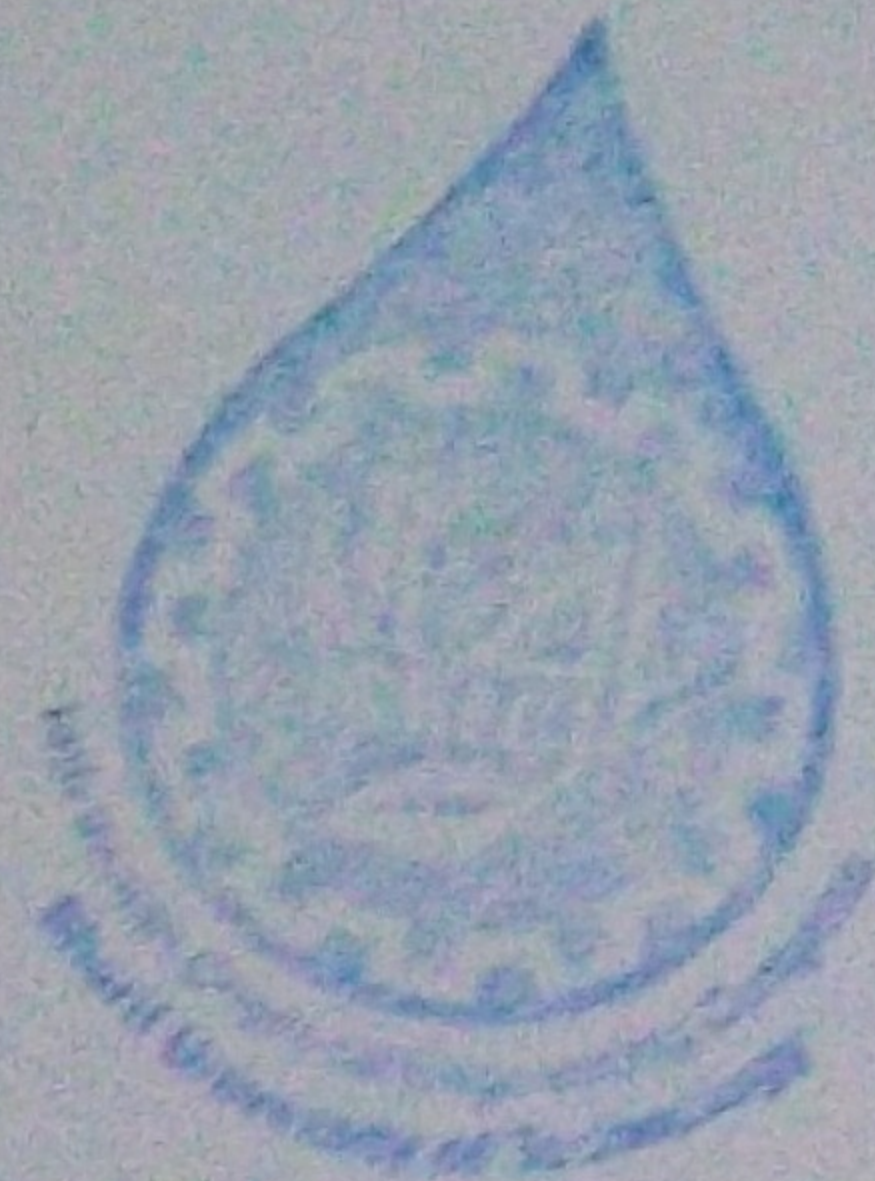
به تحریر نویسندگان

حمیدرضا صفری، علی احمدپور، سید محمود موسوی، حامد رشیدی

در چهاردهمین گنگره ملی مهندسی شیمی ایران، ۲۵ الی ۲۷ مهرماه ۱۳۹۱، دانشگاه صنعتی شریف، مورد پذیرش قرار گرفته و ارائه گردیده است.

احمد رضایی سعادت آبادی

دیرکنگر





**مقایسه‌ی نانوذرات  $TiO_2$  و  $ZnO$  جهت حذف فتوکاتالیستی اسید ترفتالیک**

**از محیط آبی**

کد مقاله: ۱۰۱۴۶

حمیدرضا صفری<sup>۱\*</sup>، علی احمدپور<sup>۲</sup>، سید محمود موسوی<sup>۳</sup>، حامد رشیدی<sup>۴</sup>

**چکیده**

در این پژوهش حذف فتوکاتالیستی اسید ترفتالیک از محیط آبی به عنوان یکی از مواد پر مصرف در صنایع مختلف پتروشیمی با استفاده از نانوذرات  $TiO_2$  و  $ZnO$  مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین مطالعاتی درباره‌ی اثر پارامترهای مختلف، نظیر مقدار نانوذرات استفاده شده و pH محلول، انجام شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، زمان بهینه‌ی حذف برابر ۹۰ دقیقه و pH بهینه‌ی محلول با استفاده از نانوذرات  $TiO_2$  و  $ZnO$  به ترتیب ۴ و ۹ به دست آمد. فرآیند حذف در غلظت‌های ۱۲۰۰، ۱۶۰۰ و ۲۰۰۰ ppm از نانوذرات صورت گرفته، که بالاترین درصد حذف برای اسید ترفتالیک با غلظت اولیه ۱۷ ppm در شرایط بهینه و در دمای محیط با استفاده از  $TiO_2$  در غلظت ۱۶۰۰ ppm از نانوذرات، حدود ۹۳ درصد و با استفاده از  $ZnO$  در غلظت ۲۰۰۰ ppm از نانوذرات، ۱۰۰ درصد به دست آمد.

**بررسی تجربی خواص ترمودینامیکی و رئولوژیکی نانوسیال بر پایه روغن در**

**لوله های بیضوی**

کد مقاله: ۱۰۱۴۷

سید امیر حسین زمزمیان<sup>۱\*</sup>

**چکیده**

سیالات مرسوم برای انتقال حرارت نظیر آب، اتیلن گلیکول و روغن دارای خواص حرارتی ضعیفی در مقایسه با فلزات و حتی اکسیدهای فلزی هستند. در این مقاله خواص ترمودینامیکی و رئولوژیکی با افزایش انتقال حرارت در اثر افزودن نانوذرات مس به روغن انتقال حرارت در ناحیه ورودی درون لوله دایروی (مدور) و لوله های بیضوی به صورت تجربی مورد بررسی قرار گرفته است. روغن بهران حرارت به همراه چهار نانوسیال روغن-مس با غلظت های جرمی ۰/۲، ۰/۵، ۱ و ۲ درصد به عنوان سیالات کساری در نظر گرفته شدند. خصوصیات ترموفیزیکی این سیالات شامل ضریب هدایت حرارتی و ویسکوزیته به صورت آزمایشگاهی اندازه گیری شد. نتایج آزمایش ها نشان داد که افزودن نانوذرات باعث افزایش ضریب هدایت حرارتی و ویسکوزیته روغن انتقال حرارت شد. در بخش انتقال حرارت جابجایی مشاهده شد که برای لوله دایروی و لوله های بیضوی، با افزایش شار حرارتی ضریب انتقال حرارت افزایش می یابد، ضمن اینکه افزایش دبی جریان و در نتیجه عدد رینولدز باعث بیشتر شدن انتقال حرارت می شود. همچنین مشاهده شد که استفاده از جریان نانوسیال به جای سیال پایه و استفاده از لوله بیضوی به جای لوله دایروی به طور قابل توجهی ضریب انتقال حرارت را افزایش می دهد.

**Thermodynamic optimization of water- $Al_2O_3$  nanofluid flows through a helical pipe in laminar regime** کد مقاله: ۱۰۱۳۸

Mohsen Mansouri, Amirhossein Zamzamian<sup>\*</sup>, Milad Tajik, Ehsan Imani

**Abstract**

Nanofluids, i.e. fluid suspensions of nanometer-sized solid particles are the new generation of heat transfer fluids for various industrial applications because of their excellent thermal performance. This study analytically examines the effects of adding nanoparticles on the entropy generation of water- $Al_2O_3$  nanofluid flows through a helical pipe under constant wall heat flux thermal boundary condition in laminar regime. It is found that adding nanoparticles improves the thermal performance of water- $Al_2O_3$  flow with Re numbers less than 6000. Also it is shown that adding nanoparticles leads to increased entropy generation in the cases that fluid flow (pressure drop) irreversibility is dominant. The Dean number and radius ratio in which the entropy generation is minimum, decreases by increasing nanoparticles volume concentration from about 3175 and 14.5 for pure water to 2965 and 5.3 for 5 Vol%  $Al_2O_3$  nanoparticles in the based fluid of water respectively. Moreover optimum conditions of radius ratio and Dean Number for laminar nanofluid flow are obtained.



## مقایسه‌ی نانوذرات $\text{TiO}_2$ و $\text{ZnO}$ جهت حذف فتوکاتالیستی اسید ترفتالیک از محیط آبی

حمیدرضا صفری<sup>۱\*</sup>، علی احمدپور<sup>۲</sup>، سید محمود موسوی<sup>۳</sup>، حامد رشیدی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دوره‌ی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>۲</sup> دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>۳</sup> دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>۴</sup> دانشجوی دوره‌ی دکترای مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

### چکیده

در این پژوهش حذف فتوکاتالیستی اسید ترفتالیک از محیط آبی به عنوان یکی از مواد پر مصرف در صنایع مختلف پتروشیمی با استفاده از نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  مورد بررسی قرار گرفته است. هم‌چنین مطالعاتی درباره‌ی اثر پارامترهای مختلف، نظیر مقدار نانوذرات استفاده شده و pH محلول، انجام شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، زمان بهینه‌ی حذف برابر ۹۰ دقیقه و pH بهینه‌ی محلول با استفاده از نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  به ترتیب ۴ و ۹ به دست آمد. فرآیند حذف در غلظت‌های ۱۲۰۰، ۱۶۰۰ و ۲۰۰۰ ppm از نانوذرات صورت گرفته، که بالاترین درصد حذف برای اسید ترفتالیک با غلظت اولیه ۱۷ ppm در شرایط بهینه و در دمای محیط با استفاده از  $\text{TiO}_2$  در غلظت ۱۶۰۰ ppm از نانوذرات، حدود ۹۳ درصد و با استفاده از  $\text{ZnO}$  در غلظت ۲۰۰۰ ppm از نانوذرات، ۱۰۰ درصد به دست آمد.

### کلمات کلیدی

فتوکاتالیست- نانوذرات- اکسید روی- دی اکسید تیتانیم- اسید ترفتالیک

### نکات برجسته پژوهش

- استفاده از نانوذرات در حضور پرتوهای UV برای حذف بیشتر اسید ترفتالیک
- به دست آوردن شرایط حذف بهینه
- مقایسه‌ی عملکرد نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  استفاده شده در حذف اسید ترفتالیک

\* hr.safari@stu.um.ac.ir



## ۱- مقدمه

گسترش طیف وسیعی از آلاینده‌ها در آب‌های سطحی و آب‌های زیرزمینی با توجه به رشد جمعیت و توسعه‌ی سریع صنعتی شدن تبدیل به یک موضوع مهم در سراسر جهان شده است. بنابراین کنترل اثرات مضر آلاینده‌ها و بهبود محیط زیست ضروری می‌باشد. آلاینده‌های معمول در فاضلاب که برای انسان و محیط زیست زیانبار می‌باشند عبارتند: از فلزات سنگین، ترکیبات معدنی، آلی و بسیاری دیگر از ترکیبات پیچیده. برای رفع این مشکل پیشرفت‌های سریع و قابل توجهی صورت گرفته است که از این میان می‌توان به فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی اشاره کرد [۱].

یکی از جنبه‌های مهم فرآیندهای فتوکاتالیستی انتخاب مواد نیمه‌هادی نظیر  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  به دلیل نسبتاً ارزان بودن و ایجاد حفره‌های فوتونی با قدرت اکسیداسیون بالا به دلیل انرژی زیاد باند گپ آن‌ها می‌باشد [۲].

مکانیسم واکنش‌های فتوکاتالیستی بر روی نیمه‌هادی توسط جذب یک فوتون با انرژی مساوی یا بیشتر از باند گپ نیمه‌هادی آغاز می‌شود. انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت سبب ایجاد یک حفره در نوار ظرفیت می‌گردد [۳]. الکترون‌های نوار هدایت، برانگیخته شده و حفرات نوار ظرفیت می‌توانند با هم ترکیب گردیده و انرژی آزاد نمایند و با الکترون دهنده‌ها و الکترون گیرنده‌های جذب شده روی سطح نیمه‌هادی واکنش دهند. حفره‌های نوار ظرفیت اکسید کننده‌هایی قوی هستند که می‌توانند ترکیبات را به‌طور مستقیم اکسید نموده و یا با الکترون دهنده‌هایی مانند آب یا یون‌های هیدروکسید واکنش داده و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید نمایند که این رادیکال‌ها سبب تجزیه ترکیبات آلی می‌شوند [۴].

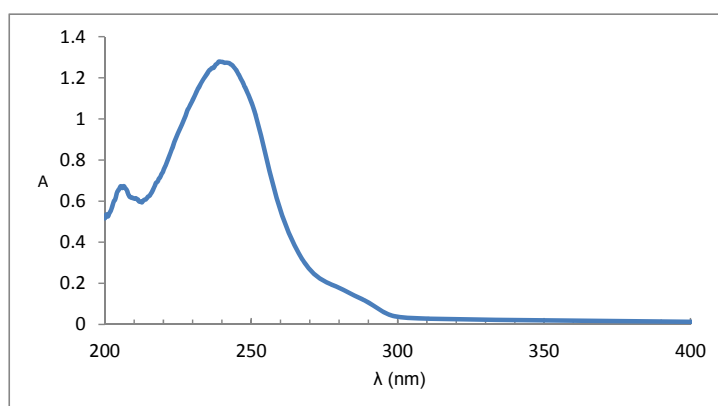
برای حذف اسید ترفتالیک با روش مذکور بررسی‌هایی صورت گرفته است، با این تفاوت که مقدار غلظت اسید ترفتالیک، غلظت نانوذرات و زمان حذف به کار گرفته شده متفاوت است. با توجه به خطر آفرینی و میزان بالای آلودگی پساب‌ها، تصفیه نمودن آن‌ها نیازمند به کارگیری روش‌های نوین و راه‌کارهای ویژه‌ای می‌باشد که در این میان فرآیندهای فتوکاتالیستی مورد توجه قرار گرفته‌اند.

در این پژوهش به بررسی حذف اسید ترفتالیک که به طور گسترده به عنوان ماده‌ی اولیه‌ی انواع محصولات پتروشیمی مانند بطری‌های پلی اتیلن ترفتالات، الیاف نساجی پلی استر، فیلم‌های پلی استر و ... استفاده می‌شود [۵] طی یک فرآیند فتوکاتالیستی پرداخته شده و در نهایت مقایسه‌ای بین نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  در حذف این ماده صورت گرفته است.

## ۲- بخش تجربی

برای انجام آزمایش‌ها، ابتدا محلولی از اسید ترفتالیک (مرک) با غلظت ۱۷ ppm تهیه شده و با توجه به نوع آزمایش، نانوذرات  $\text{TiO}_2$  یا  $\text{ZnO}$  با متوسط اندازه ذرات ۲۰ نانومتر با خلوص ۹۹/۵ درصد را به آن اضافه می‌کنیم. برای پراکنده کردن نانوذرات از دستگاه التراسوند استفاده می‌شود، سپس pH اولیه‌ی محلول توسط محلول‌های اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم (مرک) ۰/۱ نرمال تنظیم می‌گردد. پس از آن، عمل هوادهی به محلول در محیطی تاریک توسط پمپ هوا صورت گرفته و بعد از گذشت ۳۰ دقیقه، لامپ UV با قدرت ۱۲۵ وات به عنوان منبع نور مورد نیاز برای انجام حذف فتوکاتالیستی به مدت ۹۰ دقیقه روشن می‌شود. در پایان برای تعیین درصد حذف از دستگاه UV-Vis استفاده می‌شود.

طیف جذبی اسید ترفتالیک در شکل شماره ۱ نمایش داده شده است که با توجه به شکل مورد نظر ماکزیمم طول موج جذب حدود ۲۴۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۱: طیف جذبی محلول ۱۷ ppm اسید ترفتالیک

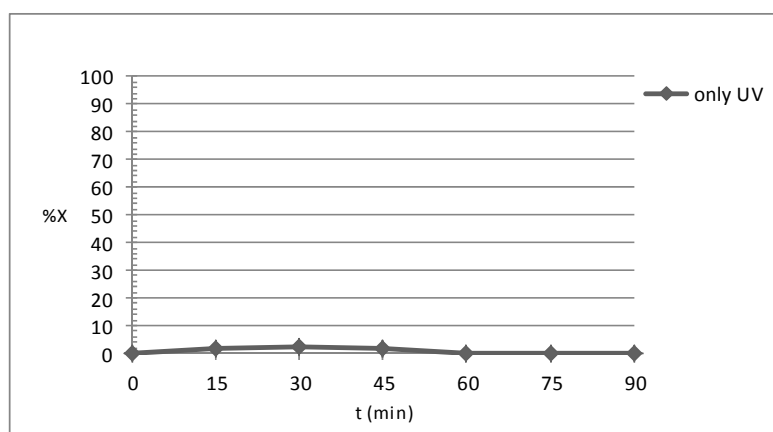
### ۳- نتایج و بحث

#### ۱.۱. بررسی کارایی روش فتوکاتالیست در حذف اسید ترفتالیک

در ابتدا، برای این که تأثیر هم‌زمان حضور کاتالیست و تابش UV مورد بررسی قرار گیرد، محلول ۱۷ ppm از اسید ترفتالیک بدون حضور نانوذرات در معرض تابش UV قرار گرفت (شکل شماره ۲) و در ادامه محلول مورد نظر به همراه نانوذرات تحت تابش نور UV قرار داده شد. با توجه به بررسی صورت گرفته مشخص گردید که تابش UV به تنهایی تأثیری در حذف ندارد و حضور هم‌زمان تابش UV و نانوذرات است که باعث حذف بالایی از ماده مورد نظر می‌گردد. برای به دست آوردن درصد حذف اسید از فرمول زیر استفاده شده است:

$$\%X = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

که در این فرمول  $C_0$  و  $C$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی اسید می‌باشند.



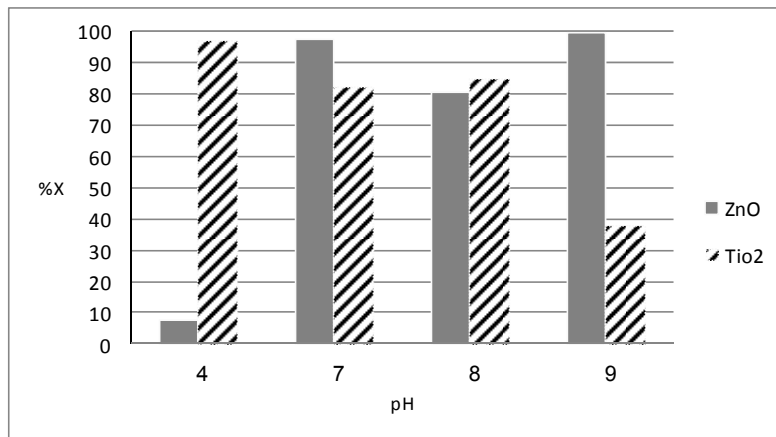
شکل ۲: درصد حذف اسید ترفتالیک در حضور نور UV و pH=۹



## ۲.۱. اثر pH

اثر pH اولیه بر روی فرآیند فتوکاتالیستی پیچیده است و تأثیر مشاهده شده عموماً به نوع آلودگی و بار نقطه صفر<sup>۱</sup> (ZPC) کاتالیست استفاده شده در فرآیند اکسیداسیون بستگی دارد. بار نقطه صفر برای  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  به ترتیب برابر ۶/۲۵ و ۹/۳ است. بنابراین بار سطحی فتوکاتالیست در pH پایین‌تر نسبت به  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  مثبت است. علاوه بر این،  $\text{pK}_a$  اسید ترفتالیک برابر با ۳/۵۲ است، در نتیجه اسید ترفتالیک در pH های بالاتر از این مقدار به یون اسید ترفتالیک یونیزه می‌شود. بنابراین، بهترین pH باید بین این دو مقدار باشد ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}} < \text{pK}_a$ )، زیرا تعامل الکترواستاتیکی میان آنیون‌های اسید ترفتالیک و بار سطحی مثبت کاتالیست افزایش می‌یابد [۶].

اثر این پارامتر با توجه به میزان حذف اسید ترفتالیک در محلولی با غلظت ۱۷ ppm پس از طی ۹۰ دقیقه از آغاز فرآیند بررسی شده است. همان‌گونه که در شکل شماره ۳ مشاهده می‌شود میزان حذف این ماده بر حسب pH به ترتیب در  $\text{pH}=4$  و  $\text{pH}=9$  با استفاده از  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  بیشتر می‌باشد.

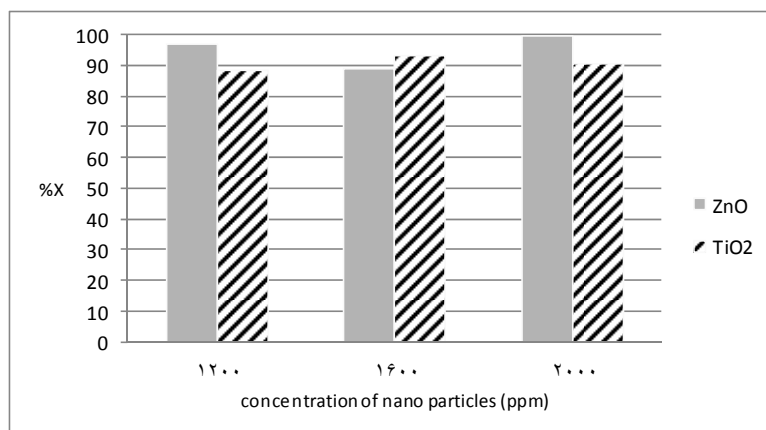


شکل ۳: اثر pH اولیه بر روی درصد حذف اسید ترفتالیک

## ۳.۱. اثر مقدار کاتالیست

برای بررسی این پارامتر، حذف اسید ترفتالیک ۱۷ ppm در غلظت‌های مختلفی از نانوذرات (۱۶۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۰۰۰) بر حسب ppm در مدت ۹۰ دقیقه و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد انجام شد که نتایج آن در شکل شماره ۴ مشاهده می‌شود. استفاده از کاتالیست اضافی مقدار انرژی فوتونی که در نیمه‌هادی منتقل می‌گردد را به دلیل مزاحمت ذرات کاتالیست کاهش می‌دهد. لازم به ذکر است که مقدار بهینه‌ی کاتالیست مورد استفاده به شدت وابسته به نوع و غلظت اولیه‌ی آلاینده، سرعت تولید رادیکال‌های آزاد و همچنین شرایط عملیاتی می‌باشد. بنابراین مقدار بهینه‌ی کاتالیست با توجه به نوع و غلظت اولیه‌ی آلاینده، سرعت تولید رادیکال‌های آزاد و شرایط عملیاتی متفاوت خواهد بود [۷]. همان‌گونه که در شکل شماره ۴ مشاهده می‌شود عملکرد نانوذرات  $\text{ZnO}$  در حذف اسید ترفتالیک در مجموع بهتر از نانوذرات  $\text{TiO}_2$  می‌باشد.

<sup>1</sup> Zero Point Charge



شکل ۴: اثر غلظت نانوذرات بر روی میزان حذف اسید ترفتالیک

#### ۴- نتیجه گیری

حذف اسید ترفتالیک در فرآیند فتوکاتالیستی در حضور هم‌زمان تابش نور UV و نانوذرات به عنوان کاتالیست با راندمان بالایی امکان پذیر می‌باشد. تابش نور UV و حضور نانوذرات هر یک به تنهایی تأثیری در فرآیند حذف ندارند. هم‌چنین تأثیر pH نیز در فرآیند حذف مورد بررسی قرار گرفت و pH بهینه برای محلول هنگامی که از نانوذرات ZnO و TiO<sub>2</sub> استفاده می‌شود به ترتیب برابر با ۴ و ۹ به دست آمد. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که در حذف فتوکاتالیستی اسید ترفتالیک، عملکرد نانوذرات ZnO نسبت به TiO<sub>2</sub> بهتر می‌باشد.

#### مراجع

- [1] Xu, P. Zeng, G. M. Huang, D. L. Feng, C.L. Hu, S. Zhao, M. H. Lai, C. Wei, Z. Huang, C. Xie, G.X., "Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment", Science of The Total Environment, Vol. 424, pp.1-10, 2012.
- [2] Hariharan, C., "Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited.", Applied Catalysis A: General, Vol. 304, pp.55-61, 2006.
- [3] Akpan, U. Hameed, B., "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub> -based photocatalysts", Journal of Hazardous Materials, vol. 170, pp. 520-529, 2009.
- [۴] محمودی، نیازمحمد، آرامی، مختار، یوسفی لیمائی، نرگس، "رنگبری پساب‌های رنگی صنایع نساجی با فناوری‌های اکسیداسیون نوری پیشرفته"، کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، ۹، آذر ماه ۱۳۸۳.
- [5] Joung, J. Y. Lee, H. W. Choi, H. Lee, M. W. Park, J. M., "Influences of organic loading disturbances on the performance of anaerobic filter process to treat purified terephthalic acid wastewater.", Bioresource Technology, Vol. 100, pp. 2457-2461, 2009.
- [6] Shafaei, A. Nikazar, M. Arami, M., "Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts", Desalination, Vol. 252, pp. 8-16, 2010.
- [7] Gogate, P. R. Pandit A. B., "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions.", Advances in Environmental Research, Vol. 8, pp. 501-551, 2004.