

مقایسه کارایی چسب اپوکسی و ضد آب در پوشش دهی نانوذرات TiO_2 بر سطح بتن در تصفیه فاضلاب حاوی فنل با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی

محمد دنواز^۱، بیتا آیتی^{۲*}، حسین گنجی دوست^۳، سهراب سنجابی^۴

۱- دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی عمران- مهندسی محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۲- دانشیار دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۳- استاد دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۴- استادیار بخش مهندسی مواد، گروه نانومواد، دانشگاه تربیت مدرس

ayati_bi@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۹۰/۰۳/۲۵

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۱۰/۲۷

چکیده- در این پژوهش کارایی دو نوع چسب اپوکسی و ضد آب برای پوشش دهی نانوذرات TiO_2 روی سطح بتن برای انجام فرایند فتوکاتالیستی و تصفیه فاضلاب سنتزی حاوی فنل در بازه غلظت ۲۵-۵۰۰ mg/L بررسی شد. سیستم استفاده شده شامل مخزن خوراک، ناحیه هوادهی و ناحیه انجام فرایند فتوکاتالیستی بود. برای انجام فرایند از لامپ‌های UV-A با شدت تابش‌های مختلف در محدوده $2-8/9-12/4$ mW.cm² و در فاصله ثابت ۱۰ cm استفاده شد. تصاویر SEM و آنالیز EDX از بتن مؤید پوشش یکنواخت نانوذرات روی سطح بود. نتایج راه‌اندازی سیستم نشان داد که راندمان حذف فنل با استفاده از بتن پوشش داده شده به وسیله چسب اپوکسی در غلظت آلاینده ورودی به میزان ۱۰۰ mg/L، در زمان ماند ۴ ساعت و pH سیستم برابر ۷ در حدود ۲۰٪ بیشتر از بتن پوشش داده شده با چسب ضد آب (با خصوصیت آب‌گریزی) است. راندمان سیستم در تکرارهای مختلف با استفاده از چسب اپوکسی برای پوشش دهی TiO_2 نشان داد که کاهش راندمان حذف به دلیل جدا شدن نانوذرات از سطح بتن کمتر از ۲٪ است. تأثیر پارامترهای شدت تابش، طول موج لامپ و pH فرایند در راندمان حذف سیستم بررسی شد

کلیدواژگان: فتوکاتالیست، غلظت، pH، شدت تابش

فرآوری زیتون و نساجی [۱] یافت می‌شود. تخلیه فاضلاب حاوی این مواد به دلیل خاصیت سرطان‌زایی در انسان و سایر جانداران، خطرات زیست‌محیطی و بهداشتی جبران‌ناپذیری پدید می‌آورد که باعث اهمیت داشتن

۱- مقدمه
فنل و مشتقات آن ترکیبات حلقوی سخت تجزیه‌پذیری هستند که در فاضلاب بسیاری از صنایع شیمیایی سنتزی، رزین، آفت‌کش‌ها، زغال‌سنگ، چوب و کاغذ، پالایش نفت،

گوناگون برای تثبیت نانوذرات استفاده کرده‌اند. برای مثال می‌توان به کربن فعال [۹]، کابل‌های فیبرنوری [۱۰]، فایبرگلاس [۱۱]، شیشه [۱۲] و سنگ متخلخل [۱۳] اشاره کرد. قابل ذکر است که استفاده از این بسترها با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها به مطالعات آزمایشگاهی محدود شده است.

در تحقیقی Tryba [۱۴] از فتوکاتالیست‌های TiO_2 و Fe-C-TiO₂ روی پوشش‌های کتان برای تجزیه فنل استفاده کرد. فتوکاتالیست Fe-C-TiO₂ راندمان بالاتری داشت و در دو سیستم به ترتیب ۱۵-۱۸ mg/L و ۱۵-۱۶ mg/L فنل بعد از ۵ ساعت تابش UV به‌طور کامل حذف شد. Suryaman و همکاران [۲] برای کاهش زمان تجزیه فنل و رعایت ملاحظات اقتصادی اقدام به ترکیب دو فرایند فتوکاتالیستی و بیولوژیکی کردند. در این پژوهش از یک راکتور بیوغشائی و راکتور حاوی ذرات TiO_2 معلق با جریان ناپیوسته استفاده شد. استفاده توأم دو راکتور منجر به کاهش زمان ماند در فرایند بیولوژیکی و هزینه برق در فرایند تصفیه فتوکاتالیستی شد به گونه‌ای که ۵۰ mg/L / ۹۵٪ فنل پس از ۱۲ ساعت حذف شد. حسینی و همکاران [۱۵] برای حذف فنل از فاضلاب سنتزی از فرایند فتوکاتالیستی با بستر پرلیت استفاده کردند. راندمان حذف محلول ۱ میلی‌مولار فنل با استفاده از لامپ ۱۲۵ وات، پس از ۴ ساعت ۸۳/۳ درصد به‌دست آمد. Adan و همکاران [۱۶] تجزیه فتوکاتالیستی فنل را در حضور TiO_2 ، Fe-TiO₂، اکسیژن و پراکسید هیدروژن بررسی کردند. در این پژوهش ۷۵ درصد از ۵۰ ppm فنل طی مدت زمان ۳۰۰ دقیقه حذف شد.

در این پژوهش برای پوشش‌دهی نانوذرات از سطوح متخلخل بتنی استفاده شد. با توجه به این‌که بسیاری از سازه‌های مهندسی در تصفیه خانه‌های آب و فاضلاب از جنس بتن است و نیز به‌دلیل خصوصیات فیزیکی و شرایط

موضوع تصفیه این نوع فاضلاب‌ها شده است. روش‌های مختلف برای تصفیه فنل استفاده می‌شود که برای نمونه می‌توان به انواع بیولوژیکی شامل لجن فعال [۲]، راکتورهای ناپیوسته متوالی^۱ [۳] و راکتورهای بیوفیلمی با بستر متحرک^۲ [۴]، فیزیکی مانند جذب سطحی و سونولیز^۳ و شیمیایی شامل فنتون، الکتروشیمیایی [۵] و ازن [۶] اشاره کرد. یکی از جدیدترین و کاربردی‌ترین روش‌ها استفاده از سیستم‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOP)^۴ مانند فرایند فتوکاتالیستی است.

استفاده از فرایندهای فتوکاتالیستی ناهمگن^۵ برای حذف آلاینده‌ها از آب، فاضلاب و هوا به یک روش مؤثر و پرکاربرد تبدیل شده است. در این فرایند مواد آلاینده در حضور ذرات فتوکاتالیستی تحت تأثیر تابش اشعه UV قرار گرفته و به‌دلیل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل اکسید و تجزیه می‌شوند [۷]. بین انواع ترکیبات مورد استفاده در فرایند فتوکاتالیستی، نانوذرات TiO_2 به‌دلیل هزینه کم، سمی نبودن و واکنش‌پذیری بالا برای تجزیه ترکیبات آلی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۸]. راکتورهای فتوکاتالیستی مورد استفاده در تصفیه فاضلاب به دو صورت معلق و پوشش‌یافته است [۷]. در راکتور معلق، TiO_2 را به‌صورت پودر به آب اضافه کرده و پس از انجام فرایند از فاضلاب جدا می‌کنند. در این سیستم‌ها مهم‌ترین مشکل، بازیابی مجدد کاتالیست‌ها است که عمده‌تاً دارای ابعاد بسیار کوچکی است. از این رو استفاده از سیستم‌های چسبیده می‌تواند علاوه بر حل مشکل بالا باعث ایجاد زمینه‌های مناسب برای رشد این فرایند در پایلوت‌های نیمه‌صنعتی و صنعتی شود. محققان مختلف از بسترهای

- 1-Sequencing Batch Reactor (SBR)
- 2-Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR)
- 3-Sonolysis
- 4- Advanced Oxidation Process
- 5- Heterogeneous

تابش لامپ UV در تمام ارتفاع فاضلاب را ممکن می‌کند. رژیم جریان در رآکتور از نوع ناپیوسته چرخشی^۳ بود، به این صورت که فاضلاب سنتزی با اعمال شیب ملایم در ناحیه فتوکاتالیستی با استفاده از نیروی گرانش به سمت مخزن هوادهی رفته و به صورت سرریز وارد منبع تغذیه می‌شد. غلظت مورد نیاز اکسیژن برای انجام فرایند در ناحیه هوادهی به وسیله پمپ Atinan A6500 تأمین و میزان آن به وسیله DO متر Crison مدل Oxi45 کنترل شد.

۲-۲- ساخت بستر

برای ساخت بتن از سه قالب چوبی به ابعاد ۵۰×۲۵×۵ سانتی‌متر استفاده شد. سیمان استفاده شده تیپ ۵ (ضدسولفات مورد استفاده در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری و صنعتی) و آب استفاده شده، آب شرب بود. برای سنگ‌دانه درشت از سبک‌دانه لیکا^۴ با حدود دانه‌بندی ۱۰-۵ میلی‌متر و برای ریزدانه از ماسه دوبار شور ۵-۰ میلی‌متر استفاده شد. با توجه به کم بودن بار وارد بر بتن (لایه نازک فاضلاب)، مقاومت فشاری اهمیت زیادی نداشت و تنها پارامتر سطحی بتن مانند تخلخل که نقش اصلی را در پوشش‌دهی نانوذرات دارد با استفاده از سبک‌دانه‌های متخلخل لیکا مورد توجه قرار گرفت. مخلوط‌های بتنی مختلف مطابق روش آیین‌نامه بتن آمریکا (ACI-۲۱۱) [۱۹] ساخته شد که در نهایت طرح اختلاط وزنی مطابق جدول ۱ با توجه به چگالی پایین و تخلخل حدود ۱۹٪ استفاده شد. (با توجه به استفاده از سبک‌دانه‌های لیکا با چگالی کمتر از آب، طرح اختلاط مورد استفاده با طرح بتن معمولی با سنگ‌دانه‌های متداول تفاوت داشت و برای به‌دست آوردن تخلخل کافی و سبک شدن صفحات بتنی به‌دلیل قرار

اقتصادی این‌گونه بسترها، در صورت فراهم نمودن شرایط فرایند فتوکاتالیستی می‌توان از این ماده به‌عنوان بستر مواد فتوکاتالیست در تصفیه‌خانه‌ها استفاده کرد. مطالعات استفاده از بتن برای پوشش نانو ذرات در فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب بسیار محدود بوده و تحقیقات مختصر انجام شده منحصر به تثبیت روی مصالح تشکیل‌دهنده بتن مانند سنگ‌دانه‌ها می‌باشد. درحالی‌که تحقیقات مختلفی با پوشش نانوذرات روی بتن برای حذف آلاینده‌های هوا [۱۷ و ۱۸] انجام شده است.

در این پژوهش با استفاده از دو نوع چسب معمول مورد استفاده در صنعت بتن شامل اپوکسی^۱ و ضدآب^۲، نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم روی سطح بتن پوشش یافته و قابلیت سیستم فتوکاتالیستی در شرایط مختلف بهره‌برداری در حذف فنل تعیین شد. همچنین میزان چسبندگی نانوذرات روی سطوح بتنی با تکرار آزمایش‌ها در یک غلظت خاص از آلاینده تکرار شد تا از اتصال بین بتن و TiO₂ اطمینان حاصل شود.

۲- مواد و روش‌ها

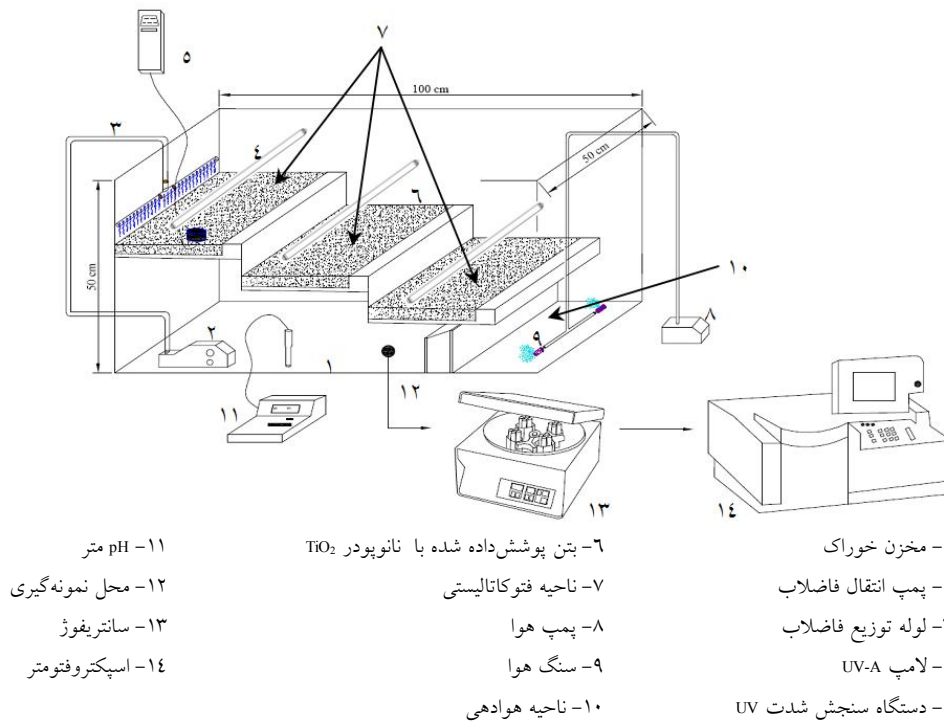
۲-۱- سیستم استفاده شده

رآکتور مورد استفاده شده از جنس پلکسی‌گلاس، دارای سه ناحیه شامل مخزن خوراک، ناحیه فتوکاتالیستی و هوادهی بود (شکل ۱).

فاضلاب سنتزی از مخزن خوراک به‌وسیله پمپ Technic AP1400F با قابلیت انتقال فاضلاب سنتزی با دبی ۶/۲۶ L/min به ناحیه فتوکاتالیستی پمپ شده و به‌وسیله لوله توزیع جریان (به عرض رآکتور و با فاصله منافذ ۱ سانتی‌متر) در عرض رآکتور پخش می‌شد. ضخامت لایه فاضلاب عبوری از سطح بتن حدود ۴ میلی‌متر بود که نفوذ

3- Circular Batch
4-Light Expanded Clay Aggregate (LECA)

1-Epoxy Sealer
2-Waterproof Sealer



شکل (۱) طرح شماتیک سیستم استفاده شده در پژوهش

از روش هایی است که بیشتر مورد توجه بوده و برای انواع بسترها استفاده شده است [۲۱]. در این پژوهش، پوشش دهی نانو ذرات با روش دوغابی و با استفاده از دو نوع چسب اپوکسی و ضد آب به عنوان عوامل واسطه اتصال نانو ذرات به بتن انجام شد. چسب اپوکسی استفاده شده با نام تجاری Nitofix و چسب ضد آب با نام تجاری Nitotile و هر دو محصول شرکت فارس ایران بودند. برای پوشش دهی، ۱۰۰ mL از هر چسب با ۱۰۰۰ mL آب مقطر مخلوط و مدت ۵ دقیقه با دور ۱۰۰ rpm به وسیله همزن مغناطیسی^۴ Ika مدل RH-Basic2 هم زده شد. امولسیون ساخته شده بر روی صفحات بتنی ریخته شد. به موازات این عمل ۲۰ g/L از محلول TiO_2 در محلول آب مقطر- متانول (با نسبت حجمی ۲۵٪) ساخته و به مدت ۱۰ دقیقه

گرفتن روی لایه نازک پلکسی گلاس در رآکتور از طرح جدول استفاده شد. تخلخل نمونه های بتنی با استفاده از روش اشباع نمونه و نفوذ آب و اختلاف وزن آن با نمونه خشک بر اساس استاندارد ASTM D 7063 انجام شد [۲۰].

جدول (۱) مقادیر وزنی نسبت اختلاط در یک متر مکعب

مصلح	سیمان (kg/m^3)	آب (L/m^3)	شن ۱/۲ اینچ (kg/m^3)	ماسه (kg/m^3)	چگالی (kg/m^3)	تخلخل (%)
مقدار وزنی	۴۰۰	۲۰۰	۵۰۵	۱۰۱	۱۲۰۰	۱۹
مقدار حجمی	۰/۱۳	۰/۲	۰/۶۳	۰/۰۴		

۳-۲- پوشش دهی بستر

در مطالعات کتابخانه ای روش های مختلفی برای تثبیت نانو ذرات ارائه شده است. سل-ژل^۱، دوغابی^۲ و هیبریدی^۳

3-Hybrid Method
4-Stirrer

1-Sol-Gel Method
2-Slurry Method

محصول شرکت مرک (درجه خلوص ۹۹٪) و در محدوده غلظت ۲۵-۵۰۰ mg/L ساخته شد. آزمایش تعیین غلظت فنل با استفاده از روش نورسنجی مستقیم با معرف ۴-آمینوآنتی‌پیرین در طول موج ۵۰۰ نانومتر مطابق روش D530 در دستگاه اسپکتروفتومتر Lambda EZ150 براساس کتاب استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب انجام شد [۲۲]. با توجه به این که در نمونه خروجی رآکتور امکان حضور نانوذرات TiO_2 وجود داشت، برای اندازه‌گیری غلظت فنل، کلیه نمونه‌ها مدت ۱۰ دقیقه با دور ۳۰۰۰ rpm در دستگاه سانتریفیوژ Sigma مدل ۱۰۱ قرار داده شدند. pH سیستم با استفاده از دستگاه Metrohm با الکتروود دیجیتالی مدل ۶۹۰ اندازه‌گیری شد و همگی آزمایش‌ها در دمای آزمایشگاه انجام شد.

۳- نتایج

۳-۱- تعیین مشخصات فتوکاتالیست TiO_2

ماده فتوکاتالیست استفاده‌شده نانوذرات TiO_2 Aeroxide® P25 بود. مشخصات ساختار بلور نانو ذرات (شکل ۲) به وسیله‌ی دستگاه XRD فیلیپس مدل PW3050 با اندازه‌گیری شدت پیک‌ها مطابق رابطه ۱ به دست آمد [۱۵]:

$$X_R = \frac{(I_R / I_A)0.79}{1 + (I_R / I_A)0.79} \quad (1)$$

در این رابطه XR درصد وزنی فاز روتایل و I_A و I_R به ترتیب شدت انعکاس فاز آاناتاز در زاویه $2\theta = 25/4^\circ$ و روتایل در زاویه $2\theta = 27/5^\circ$ است. با جاگذاری مقادیر اندازه‌گیری‌شده در رابطه ۱ مقادیر فاز آاناتاز و روتایل به ترتیب حدود ۷۰ و ۳۰ درصد به دست آمد. اندازه کریستالیت‌های نانوذرات (L) نیز با استفاده از الگوی XRD

در دمای ۲۰ درجه سلسیوس با دور ۱۵۰۰ rpm به وسیله‌ی همزن به شدت هم‌زده شد. دوغاب حاصل مدت ۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک Funlab قرار گرفت تا محلول نانوذرات TiO_2 فلوکسه‌شده از هم جدا شوند و دوغاب حالت یکنواخت بگیرد. محلول حاصل ۲۰ دقیقه بعد از پوشش دادن چسب روی بتن بر سطح چسب ریخته شد تا تمام سطح را دربرگیرد (نکته قابل ذکر این که پوشش‌دهی به دلیل قرار گرفتن نانوذرات روی سطح بتن و نبود اختلاط چسب با نانوذرات، اثر غیر فعال ماندن کاتالیست متفی می‌شود). نمونه‌های پوشش‌یافته به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه قرار گرفتند و قبل از قرار گرفتن در رآکتور با جریان آب شسته شدند تا هرگونه ذره‌ی باقی‌مانده روی سطح جدا شود. برای اطمینان از پوشش‌دهی مناسب نانوذرات TiO_2 روی سطوح بتنی، آزمایش SEM^۱ و آنالیز EDX^۲ به موازات هم با دستگاه SEM فیلیپس مدل XL30 روی نمونه‌های اولیه و پوشش‌داده‌شده انجام شد.

۲-۴- تصفیه فنل

سطوح بتنی پس از پوشش‌دهی برای انجام فرایند فتوکاتالیستی و تصفیه فاضلاب داخل راکتور قرار داده شدند. برای تأمین انرژی مورد نیاز و شرایط انجام فرایند فتوکاتالیستی از لامپ‌های UV-A black light (در فاصله ۱۰ سانتی‌متری از صفحات بتنی) استفاده شد. این لامپ‌ها می‌توانند تولید طول موج در محدوده ۳۲۰-۴۰۰ نانومتر با پیک تابش ۳۶۵ نانومتر تولید کنند که معادل انرژی مورد نیاز برای تهییج نانوذرات TiO_2 است. شدت تابش لامپ‌ها با استفاده از دستگاه UV-A سنج Lutron مدل UVA-365 تعیین شد.

فاضلاب سنتزی استفاده شده از ترکیب آب مقطر و فنل

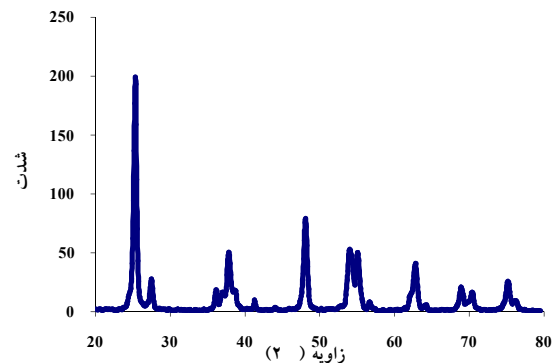
1-Scanning Electronic Microscope
2-Energy Dispersive X-ray Microanalysis

وجود تیتانیوم در محل عکس‌برداری را تأیید کرد (شکل‌های ۳-ب-۲ و ۳).

و رابطه شرر^۱ (معادله ۲) [۱۵] ۲۸ نانومتر تعیین شد.

$$L = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

در این رابطه λ طول موج بیشترین پیک و β عرض پیک در نصف بیشترین پیک است.



شکل (۲) الگوی XRD نانو ذرات TiO_2

۳-۳-۳- راندمان حذف سیستم

در اولین مرحله پژوهش، امکان حذف 100 mg/L فنل با UV و هوادهی تنها و سطوح بتنی بدون پوشش نانوذرات و نیز شرایط ترکیبی بررسی شد (شکل ۴). همان‌طور که مشاهده می‌شود، با توجه به نبود عامل فتوکاتالیست (نانوذرات TiO_2)، بیشترین راندمان سیستم بعد از ۲۴ ساعت در شرایط تابش UV و هوادهی بیشتر از ۱۵٪ نبود. میزان راندمان حذف فنل با استفاده از هوادهی فقط حدود ۸٪ است که بیانگر جدا نشدن فنل از فاضلاب بر اثر فرایند عریان‌سازی^۴ است و میزان ثابت هانری فنل ($3/97 \times 10^{-7}$) [۲۳] نیز دلیلی بر این مدعا است. ثابت اکتانول-آب (K_{ow}) برای فنل به عنوان معیاری برای جذب این ترکیب در حدود ۳۰ است [۲۳] که بیانگر جذب نشدن فنل روی بستر بتن است.

با تثبیت نانوذرات بر روی سطوح بتنی و قرار دادن صفحات در داخل رآکتور، راندمان سیستم در پنج غلظت بررسی شد (شکل ۵). همان‌طور که مشاهده می‌شود، در یک ساعت اول راه‌اندازی با توجه به خاموش بودن لامپ‌ها و ایجاد نشدن شرایط فرایند فتوکاتالیستی، راندمان حذف بسیار پایین (حدود ۲ درصد) است. با روشن کردن لامپ‌ها و گذشت زمان و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، راندمان حذف فنل افزایش می‌یابد به گونه‌ای که ۴ ساعت بعد، تقریباً ۸۰ درصد فنل با غلظت 100 mg/L به‌وسیلهی بتن حاصل از ESM و ۶۸ درصد برای WSM حذف شده است. با توجه به این‌که حد مجاز فنل در منابع آب آشامیدنی مطابق با استاندارد سازمان حفاظت از محیط

۳-۲- پوشش نانوذرات روی بتن

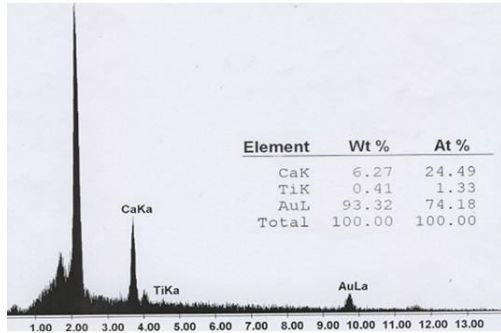
شکل ۳ تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰ برابر و آنالیز EDX برای بتن معمولی و پوشش‌یافته با هر دو نوع چسب را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصاویر SEM گرفته‌شده از نمونه بتنی پوشش‌داده‌شده با چسب اپوکسی^۲ (ESM) مشاهده می‌شود (شکل ۳-الف-۲) یک لایه نسبتاً یکنواخت از نانوذرات روی سطح بتن پوشش یافته است. در روش پوشش‌دهی چسب ضد آب^۳ (WSM) (شکل ۳-الف-۳) اگرچه پوشش یکنواخت در سطح تشکیل شده اما به‌دلیل ماهیت آب‌گریزی آن، در محل‌هایی از سطح، فضاهای خالی بدون پوشش (دوایر رسم‌شده) نیز دیده می‌شود. آنالیز سطوح با سیستم EDX نیز تغییر نکردن احتمالی در ساختار عناصر فتوکاتالیست بر اثر فعل و انفعالات شیمیایی و

1-Scherrer
2-Epoxy Sealer Method
3-Waterproof Sealer Method

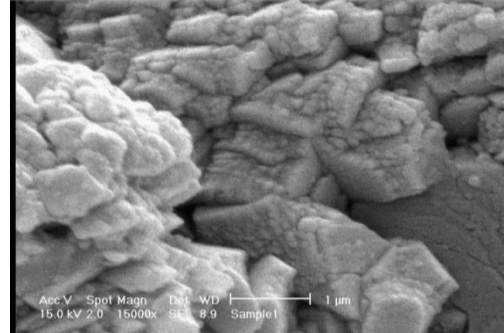
4- Air stripping

میلی گرم لیترا در زمان ۱۲ ساعت حاصل شد. در WSM نیز غلظت ۲۵ و ۵۰ میلی گرم در لیترا پس از ۱۲ ساعت و سایر غلظت‌ها پس از ۲۴ ساعت به حد استاندارد رسیدند.

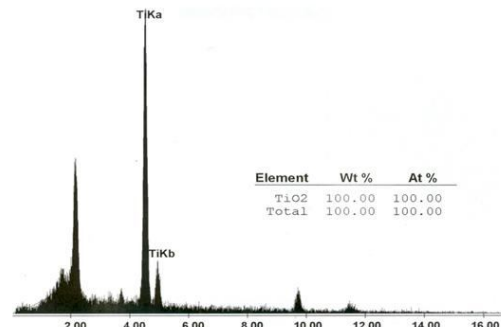
زیست آمریکا ۰/۳ mg/L تعیین شده است [۲۴]، راندمان سیستم تا زمان ماند ۲۴ ساعت بررسی شد. حد مجاز استاندارد برای ESM برای غلظت‌های ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در زمان ۶ ساعت و برای غلظت‌های ۲۵۰ و ۵۰۰



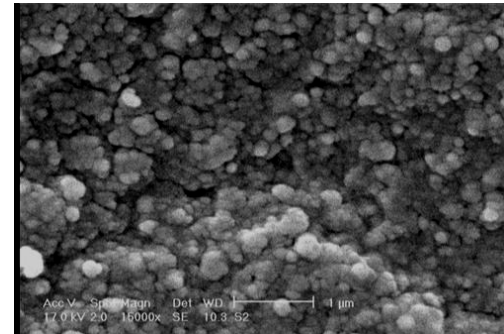
ب-۱



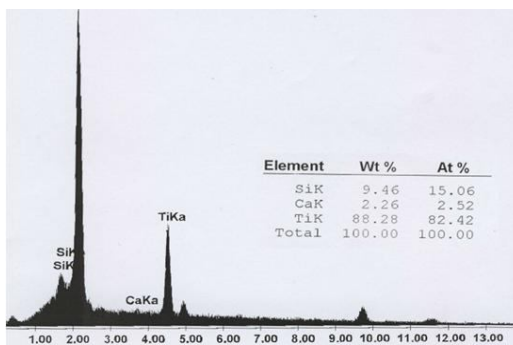
الف-۱



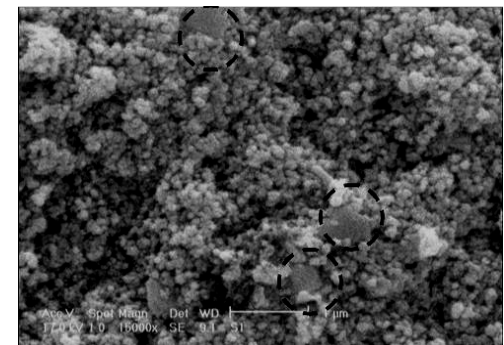
ب-۲



الف-۲



ب-۳

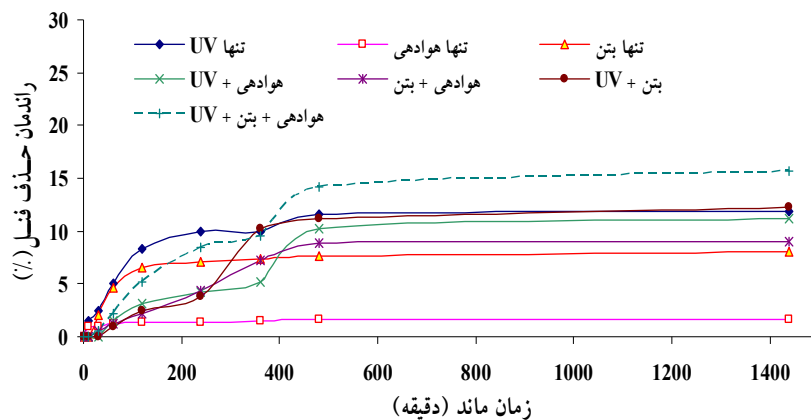


الف-۳

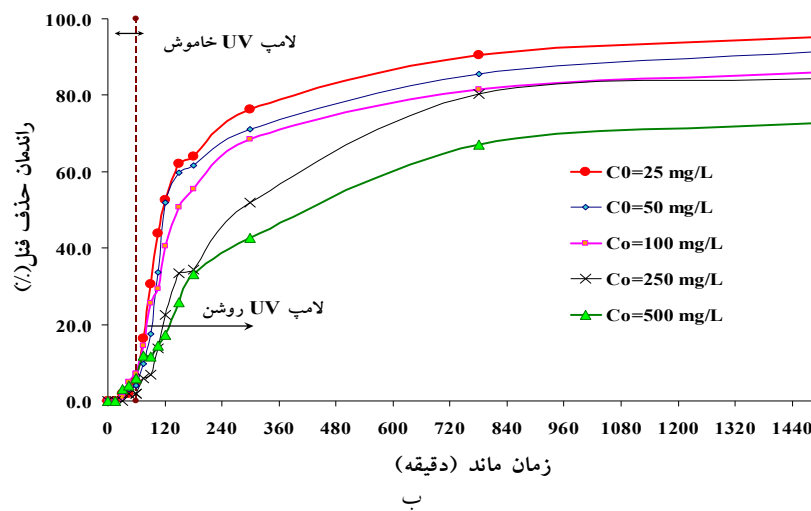
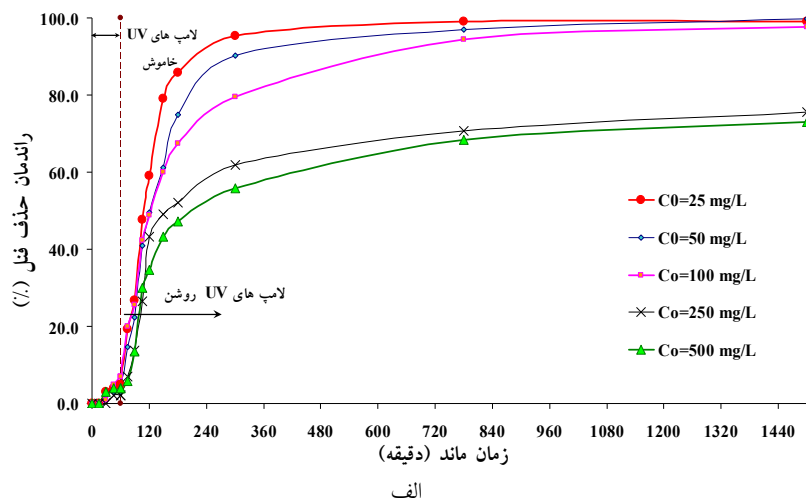
شکل (۳) بررسی پوشش نانوذرات روی سطح بتنی

الف- ۱، ۲ و ۳: به ترتیب تصویر SEM روی نمونه بتن معمولی، روش پوشش دهی ESM، روش پوشش دهی WSM

ب- ۱، ۲ و ۳: به ترتیب آنالیز EDX روی نمونه بتن معمولی، روش پوشش دهی ESM، روش پوشش دهی WSM



شکل (۴) راندمان حذف فنل در شرایط مختلف بدون نانوذرات TiO_2



شکل (۵) راندمان حذف فنل در غلظت‌های مختلف آلاینده ورودی، الف-ESM، ب-WSM

۳-۴- تأثیر شدت تابش و طول موج لامپ UV بر راندمان سیستم

اثر شدت تابش لامپ بر راندمان حذف، به عنوان نمونه برای غلظت آلاینده 100 mg/L و $\text{pH}=7$ در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش توان هر لامپ به دلیل افزایش شدت تابش بر واحد سطح، راندمان در هر دو روش افزایش می یابد به گونه ای که با افزایش ۳ برابری توان لامپ (تغییر شدت تابش از $5/33$ به $8/9 \text{ mW/cm}^2$) راندمان حذف برای ESM و WSM به ترتیب ۶۰ و ۴۱ درصد بیشتر شد و به ۹۱ و ۸۰ درصد رسید. افزایش توان از ۴۰ به ۶۰ وات (تغییر شدت تابش از $8/1$ به mW/cm^2) در راندمان حذف تأثیر کمتری نسبت به افزایش توان از ۲۰ به ۴۰ وات (تغییر شدت تابش از $5/33$ به mW/cm^2) داشت که دلیل آن نیز نزدیک بودن میزان شدت تابش در تغییر توان از ۴۰ به ۶۰ وات در فاصله ۱۰ سانتی متری تا سطح بتن بود. به عبارت دیگر آنچه که در بررسی میزان تابش برای انجام فرایند فتوکاتالیستی اهمیت دارد، محدوده طول موج تابش (در این پژوهش طول موج تابش با انتخاب همه لامپها از نوع UV-A ثابت نگه داشته شد) و شدت تابش بر واحد سطح است. از این رو با توجه به نتایج حاصل، لامپ با توان ۴۰ وات با توجه به مصرف کمتر انرژی و اختلاف ناچیز با لامپ ۶۰ وات به عنوان شدت تابش بهینه در حذف فنل انتخاب شد.

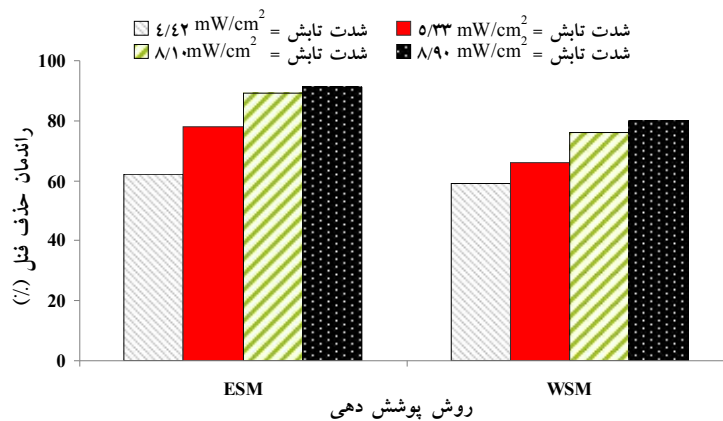
۳-۵- تأثیر pH بر راندمان سیستم

برای بررسی تأثیر pH بر راندمان سیستم، محدوده pH از ۴ تا ۱۲ در سه غلظت آلاینده ورودی ۲۵، ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم در لیتر تغییر داده شد که نتایج آن در شکل ۷ ارائه

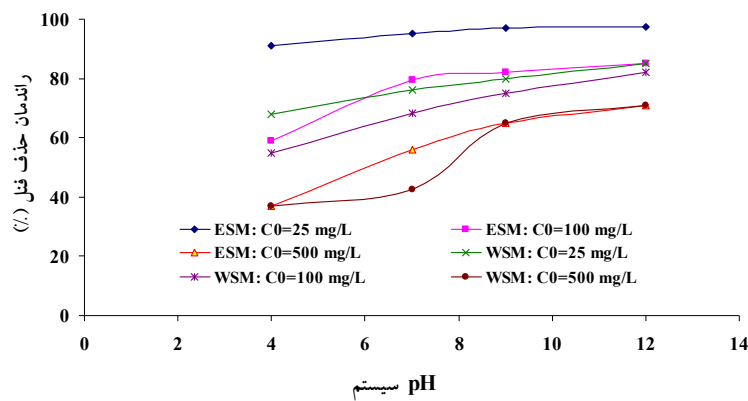
شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش pH سیستم از محدوده اسیدی به قلیایی برای هر دو روش پوشش دهی، راندمان سیستم افزایش یافته است. دلیل بالاتر بودن راندمان سیستم در شرایط قلیایی این است که فنل به عنوان یک گروه دارنده هیدروکسیل، زمانی که در آب محلول باشد در محیط قلیایی می تواند به یون فنوکسید (با از دست دادن هیدروژن و ایجاد بار منفی روی گروه هیدروکسیل) تبدیل شود که در این حالت واکنش پذیرتر از خود فنل است [۲۵]. راندمان حذف با افزایش pH در هر دو روش افزایش می یابد و بالاترین راندمان در غلظت ورودی 25 mg/L در $\text{pH}=12$ و زمان ماند ۴ ساعت به ترتیب ۹۷/۵ و ۸۵ درصد برای ESM و WSM است

۳-۶- دوام نانوذرات روی سطوح بتنی

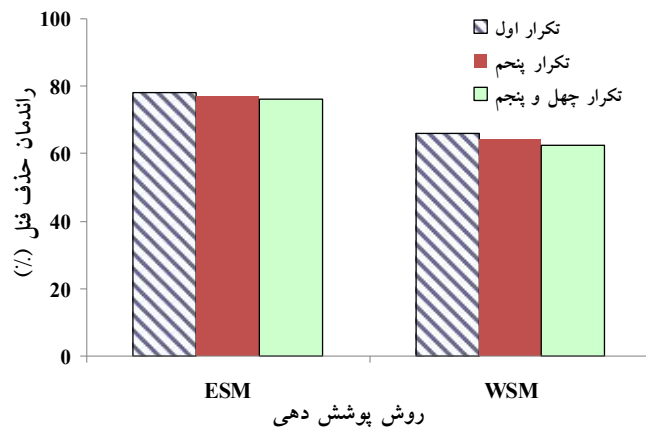
مهم ترین پارامتر در راکتور فتوکاتالیستی پوشش داده شده، کاهش نیافتن راندمان سیستم در بهره برداری پیوسته به دلیل جدا شدن نانوذرات از سطح است. در این پژوهش ماندگاری نانوذرات روی سطوح بتنی به روش معکوس و با اندازه گیری میزان کاهش راندمان حذف در سیکل های مختلف راه اندازی بررسی شد. بنابراین هر دو روش پوشش دهی با غلظت نمونه 100 mg/L فنل، pH ۷ و شدت تابش $5/33 \text{ mW/cm}^2$ در ۴۵ مرحله تکرار شد که نتایج آن در شکل ۸ آمده است. همان طور که مشاهده می شود پس از ۴۵ مرحله تکرار، میزان کاهش در راندمان حذف نسبت به تکرار اول برای ESM و WSM به ترتیب ۲ و ۳/۵ درصد به دست آمد. بنابراین ESM علاوه بر داشتن راندمان بالاتر در حذف فنل نسبت به WSM دوام بهتری نیز در بلندمدت داشته است.



شکل (۶) تأثیر شدت تابش بر راندمان حذف فنل



شکل (۷) تأثیر pH سیستم بر راندمان حذف فنل



شکل (۸) نتایج راندمان سیستم در تکرارهای مختلف

۴- نتیجه گیری و جمع بندی
در این پژوهش غلظت آلاینده ورودی به میزان ۱۰۰ mg/L، $pH=7$ ، زمان ماند ۴ ساعت و شدت تابش لامپ UV به میزان $5/33 \text{ mW/cm}^2$ ، میزان راندمان سیستم در روش های ESM و

ضد آب نیز به دلیل خصوصیت آب‌گریزی چسب ضدآب، نتایج بهتری داشت.

۵- قدردانی

بدین‌وسیله از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو برای حمایت تشویقی، تشکر و قدردانی می‌شود.

۶- مراجع

- [1] Sarfaraz, S., Thomas, S., Tewari, U.K., "Anoxic treatment of phenolic wastewater in sequencing batch reactor", *Water Research*, 2004, 38 (4), 965-971.
- [2] Suryaman, D., Hasegawa, K., Kagaya, S., "Combined biological and photocatalytic treatment for the mineralization of phenol in water", *Chemosphere*, 2006, 65 (11), 2502-2506.
- [3] Moussavi, G., Mahmoudi, M., Barikbin, B., "Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MSBR", *Water research*, 2009, 43 (5), 1295-1302.
- [4] Ayati B., Ganjidoust H., Mir Fattah M. (2007) "Degradation of aromatic compounds using moving bed biofilm reactor", *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*; 4 (2), 107-112.
- [5] Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., Arrighi, L., "Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments", *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160 (2-3), 265-288.
- [6] Manojlovic, D., Ostojic, D.R., Obradovic, B.M., Kuraica, M.M., Krsmanovic, V.D., Puric, J., "Removal of phenol and chlorophenols from water by new ozone generator", *Desalination*, 2007, 213, 116-122.
- [7] De Lasa, H., Serrano, B., Salaiques, M., "Photocatalytic Reaction Engineering", Springer Science, 2005.
- [8] Wang, X., Liu, Y., Hu, Z., Chen, Y., Liu, W., Zhao, G., "Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO₂

WSM به ترتیب در حدود ۸۰ و ۶۸ درصد، حاصل شد؛ غلظت اولیه ۵۰ mg/L و شدت تابش ۴۰ وات برای ESM و WSM به ترتیب به میزان ۹۰ و ۷۱ درصد فنل حذف شد که این مقدار برای تحقیق Chiou و همکاران [۲۶] در رآکتور با TiO₂ معلق در همین غلظت و شدت تابش ۴۰۰ وات و زمان تابش ۳ ساعت، ۶۰ درصد بدست آمد. میزان راندمان حذف در این پژوهش با حداکثر توان لامپ ۶۰ وات به دست آمد که این توان لامپ در مقایسه با لامپ‌های استفاده شده در سایر تحقیقات بسیار کمتر بود و نزدیک بودن راندمان حذف این پژوهش با نتایج سایر محققان بیانگر مناسب بودن بستر و روش پوشش‌دهی ESM است.

از لحاظ مقایسه قابلیت سیستم فتوکاتالیستی با دیگر فرایندهای حذف فنل، Ayati و همکاران با استفاده از MBBR، غلظت فنل ورودی ۳۰۰ mg/L را پس از ۷۲ ساعت، ۸۵ درصد حذف کردند [۴]. Manojlovic و همکاران [۶] با استفاده از ۴۰-۷۰ mg/L از ن، محلول ۵ لیتری محتوی ۶ mg/L فنل را در زمان ماند ۲۴ ساعت به میزان ۹۳/۳ درصد تصفیه کردند. Turhan و همکاران با استفاده از ۶ g/L از ن زنی در هر ساعت، موفق به تجزیه ۹۰ درصد فنل با غلظت ۱۰۰ mg/L شدند [۲۷]. از این رو سیستم مطالعه شده قابلیت مناسبی نسبت به دیگر روش‌های تصفیه به‌خصوص روش‌های بیولوژیکی دارد.

نتایج مطالعات در مقیاس آزمایشگاهی نشان داد که بتن به‌عنوان پرمصرف‌ترین ماده ساختمانی و مصالح اصلی سازه‌ای در تصفیه‌خانه‌های آب و فاضلاب می‌تواند بستر مناسبی برای پوشش نانوذرات TiO₂ باشد. استفاده از چسب بتن نیز به‌عنوان یکی از روش‌های ساده و کم‌هزینه در مقایسه با سایر فرایندهای پوشش‌دهی می‌تواند در ترکیب با بتن به تثبیت نانوذرات روی بتن در مدت زمان طولانی کمک کند. استفاده از چسب اپوکسی در مقایسه با چسب

- products for air purification”, *Building and Environment*, 2009, 44, 2463–2474.
- [18] Chen, J., Poon, C.S., “Photocatalytic activity of titanium dioxide modified concrete materials – Influence of utilizing recycled glass cullets as aggregates”, *Journal of Environmental Management*, 2009, 90, 3436–3442.
- [19] ACI 211, “Manual of concrete practice”, Farmington Hill, USA, (1996).
- [20] American Society for Testing and Materials (ASTM) D 7063. “Standard test method for effective porosity and effective air voids of compacted bituminous paving mixture samples”, Volume 04-03, Philadelphia, USA, 2005.
- [21] Lim, L.L.P., Lynch, R.J., In, S.I., “Comparison of simple and economical photocatalyst immobilization procedures”, *Applied Catalysis A: General*, 2009, 365 (2), 214–221.
- [22] APHA, AWWA and WPCF, “Standard method for the examination water and wastewater”, USA: Washington DC. 2005.
- [23] Eckenfelder, W. Jr., (1999), “Industrial water pollution control”, McGraw-Hill Science, USA.
- [24] U.S. Environmental Protection Agency, “Toxicological review of phenol”, CAS No. 108-95-2. 2002.
- [25] R.T. Morrison and R.N. Boyd, “Organic Chemistry”, Sixth Edition, McGraw-Hill, U.S.A. 2000.
- [26] Chiou, C.H., Wu, C.Y., Juang, R.S., “Photocatalytic degradation of phenol and m-nitrophenol using irradiated TiO_2 in aqueous solutions”, *Separation and Purification Technology*, 2008, 62 (3), 559–564.
- [27] Turhan, K., Uzman, S., “Removal of phenol from water using ozone”, *Desalination*, 2008, 229, 257–263.
- immobilized on activated carbons of different porosities”, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169 (1-3), 1061–1067.
- [9] Uchida, H, Itoh, S., Yoneyama, H., “Photocatalytic degradation of propylamide using TiO_2 supported on activated carbon”, *Chemistry Letters*, 1993, 12, 1995-1998.
- [10] Scotti, R., D’Arienzo, M., Morazzoni, F., Renato Bellobono, I., “Immobilization of hydrothermally produced TiO_2 with different phase composition for photocatalytic degradation of phenol”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 88 (3-4), 323–330.
- [11] Horikoshi, S., Watanabe, N., Onishi, H., Hidaka, H., Serpone, N., “Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO_2 immobilized fiberglass cloth”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 37 (2), 117–129.
- [12] Rachel, A., Subrahmanyam, M., Boule, P., “Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO_2 in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 37 (4), 301–308.
- [13] Venkata Subba Rao, K., Rachel, A., Subrahmanyam, M., Boule, P., “Immobilization of TiO_2 on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 46 (1), 77–85.
- [14] Tryba, B., “Immobilization of TiO_2 and Fe-C- TiO_2 photocatalysts on the cotton material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water”, 151 (2-3), 2008, 623-627.
- [15] Hosseini, S.N., Borghei, S.M., Vossoughi, M., Taghavinia, N., “Immobilization of TiO_2 on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 74 (1-2), 53–62.
- [16] Adán, C., Carbajo, J., Bahamonde, A., Martínez-Arias, A., “Phenol photodegradation with oxygen and hydrogen peroxide over TiO_2 and Fe-doped TiO_2 ”, *Catalysis Today*, 2009, 143 (3-4), 247-252.
- [17] Husken, G., Hunger, M., Brouwers, H.J.H., “Experimental study of photocatalytic concrete

Comparison between Epoxy and Waterproof Sealers in TiO₂ Immobilization on Concrete Surface for Treating Phenolic Wastewater by Photocatalytic Process

M. Delnavaz¹, B. Ayati^{2*}, H. Ganjidoust³, S. Sanjabi⁴

- 1- Ph.D. Candidate, Tarbiat Modares University, Civil & Environmental Engineering Faculty, Environmental Engineering Division, Tehran, Iran
- 2- Assoos.Prof., Tarbiat Modares University, Civil & Environmental Engineering Faculty, Environmental Engineering Division, Tehran, Iran
- 3- Full Prof., Tarbiat Modares University, Civil & Environmental Engineering Faculty, Environmental Engineering Division, Tehran, Iran
- 4- Assist. Prof., Tarbiat Modares University, Material Engineering Department, Nano Materials Division, Tehran, Iran

ayati_bi@modares.ac.ir

Abstract:

Two kinds of concrete sealers including epoxy and waterproof were used to immobilize TiO₂ nano-particles on concrete surfaces for treating 25-500 mg/L synthetic phenolic wastewater using photocatalytic process. The reactor consisted of contaminated tank, photocatalytic and aeration zones. Irradiation of TiO₂ was performed by UV-A lamps at different intensity (4.42-8.9 mW.cm⁻²) placed 10 cm above the concrete surfaces. SEM and EDX analysis showed a uniform appearance of TiO₂ catalyst on the concrete. In influent phenol concentration (100 mg/L), pH=7 and retention time (4 hr), the removal efficiency by epoxy sealer was more than 20% compared to the waterproof sealer because of hydrophobic effects. Reduction of removal efficiency was less than 2% for the epoxy sealer after several iterations of the process. Finally, the effects of intensity and wavelength of UV lamp and system pH in removal efficiency were evaluated.

Keywords: Photocatalyst, Concentration, pH, UV lamp intensity