

# کاربرد کمینه‌سازی انرژی گیبس در پیش‌بینی محصولات واکنش

## تخریب ۲ کلروفنول به روش اکسیداسیون پیشرفته

فاطمه آرمند<sup>۱</sup>، سیدفؤاد آقامیری<sup>۲\*</sup>، خشایار بدیعی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه اصفهان

۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه اصفهان

۳- استادیار پژوهشکده صنایع رنگ ایران

پست الکترونیکی: aghamiri@petr.ui.ac.ir

### چکیده

یکی از مشکلات اصلی در تصفیه پساب‌های صنعتی و حتی فاضلاب‌های شهری و استفاده مجدد از این پساب‌ها، وجود مواد آلی با پایداری بالا بویژه رنگدانه‌ها است. از فرایند اکسیداسیون پیشرفته (استفاده از نور ماوراء بنفش، دی‌اکسید تیتانیوم<sup>۱</sup> و اکسیدکننده‌های قوی مانند آب اکسیژنه) برای زدودن رنگ‌ها و مواد آلی پایدار که عمدتاً در پساب‌های کارخانجات وجود دارند استفاده می‌شود. یک نکته بسیار مهم در فرایندهای حذف این مواد، تعیین نوع و مقدار مواد حاصل از اکسیداسیون پیشرفته است. در این مقاله با استفاده از روش کمینه‌سازی انرژی گیبس، ترکیب درصد اجزای حاصل از تخریب ماده رنگی ۲-کلروفنول به روش اکسیداسیون نوری پیشرفته، پیش‌بینی شده است. برای محاسبه انرژی گیبس سیستم با توجه به رفتار غیر ایده‌آل آن از روش مشارکت گروهی<sup>۲</sup> استفاده شده است. پیش‌بینی روش کمینه‌سازی انرژی گیبس با داده‌های تجربی مقایسه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، روش ارائه شده در این مقاله با وجود سادگی، دقت قابل قبولی دارد.

کلمات کلیدی: اکسیداسیون پیشرفته، ۲-کلروفنول، انرژی آزاد گیبس، کمینه‌سازی، تخریب، رنگ‌های آلی

### مقدمه

غلظت‌های اندک قابل رؤیت و مضر برای سلامت انسان و سایر موجودات زنده می‌باشند. بنابراین، روش‌های مختلفی جهت حذف این مواد و کاهش مشکلات زیست‌محیطی آنها مورد بررسی قرار گرفته است. از جمله روش‌های رایج، جذب روی سطح کربن و انعقاد

سالانه حجم بسیار زیادی از مواد آلی پایدار در صنایع مختلف مصرف می‌شود. تخمین زده شده است که در حدود ۱۵ درصد از کل رنگ‌ها و آلوده‌کننده‌های آلی از طریق پساب کارخانجات به محیط زیست وارد می‌شوند. این مواد در شرایط محیط بسیار مقاوم بوده و حتی در

1. TiO<sub>2</sub>  
2. Unifac

ویژگی AOP تولید مواد متعدد واسطه در حین فرایند است که باید حتماً تبدیل به مواد معدنی بی خطر گردند. پیچیدگی سینتیک این فرایندها و حجم زیاد آزمایشات لازم، ضرورت استفاده از روش‌های پیش‌بینی ترکیب اجزای حاصل را نشان می‌دهد.

در تحقیقاتی که محمودی و همکاران در سال ۲۰۰۵ انجام دادند با استفاده از AOP ( $TiO_2/UV/H_2O_2$ ) سینتیک رنگبری و تخریب حلقه آروماتیکی رنگزای قرمز مستقیم ۸۰ را تعیین و تأثیر عوامل مختلف بر فرایند از قبیل pH و غلظت آب اکسیژنه را مورد بررسی قرار دادند [۵]. مطالعات جورجیو و همکاران در سال ۲۰۰۰ بر روی تخریب ۵ نمونه از رنگ‌های آزو به وسیله پرتو فرابنفش و در حضور آب اکسیژنه نشان داد که بیش از ۹۰ درصد از رنگ فاضلاب نساجی در کمتر از یک ساعت و ۷۰ درصد محدوده اکسیژن شیمیایی<sup>۸</sup> آن در پیش از ۲ ساعت حذف می‌گردد [۲]. در سال ۲۰۰۲ لی پوما و پی‌ال‌یو، تأثیرات تغییر طول موج نور ماوراء بنفش در تخریب فوتوکاتالیستی مواد پایدار آلی آلوده‌کننده آب را مورد بررسی قرار دادند [۶]. چادهوری و باتاچارجی در سال ۱۹۹۹ ثوابت سرعت رادیکال‌های هیدروکسیل با فنول و کلروفنول را در محلول‌های آبی به کمک فرایند اکسیداسیون پیشرفته تخمین زدند [۷]. تانر یونار و نوری ازبار در سال ۲۰۰۵ فرایند  $UV/H_2O_2$  را در مورد آبهای خانگی و تصفیه بیولوژیکی آنها در دو حالت راکتور پیوسته و ناپیوسته و در حضور کاتالیست، نور ماوراء بنفش و اکسیدان پراکسید به کار بردند و اثر پارامترهای مختلف را مورد بررسی قرار دادند [۵].

۲- کلروفنول یکی از مهمترین و رایج‌ترین مواد آلی آلوده‌کننده آب می‌باشد. به دلیل استفاده زیاد آن در کشاورزی، آفت‌کش‌ها و مواد نگه‌دارنده چوب، به راحتی در خاک و محیط‌های آبی یافت می‌شود. همچنین این ماده در خاکستر ضایعات، ضدعفونی‌کننده‌های فاضلاب و پساب‌های صنعتی نیز یافت می‌شود. پیوند (C-Cl) موجود در این ماده باعث سمی بودن و پایداری آن در شرایط محیط است. اثرات مخرب این ماده از قبیل خورندگی بالا، ایجاد سوزش در پوست و مو، مرگ و میر جانوران آبی، آلودگی آب دریاچه‌ها و رودخانه‌ها و از بین رفتن زمین‌های مرغوب کشاورزی باعث محدود شدن دامنه استفاده از آن و توسعه روش‌های جدید جهت حذف آلودگی‌های آب از جمله روش اکسیداسیون پیشرفته شده است [۳].

می‌باشند که روش‌های مؤثری نیستند؛ زیرا باعث انتقال ماده آلی از آب به سطح جامد می‌شوند که به تبع آن ماده زائد ثانویه ایجاد می‌شود. اخیراً روش‌هایی که شامل اکسیداسیون و تخریب نوری ماده آلی محلول در آب می‌باشد، مورد توجه قرار گرفته‌اند که به روش‌های اکسیداسیون پیشرفته موسومند<sup>۱</sup> (AOP) [۱]. روش اکسیداسیون پیشرفته، فرایندی است که طی آن با استفاده از یک ماده اکسیدکننده قوی در حضور یک نانوکاتالیست مناسب که به وسیله یک عامل فعال‌کننده مانند نور ماوراء بنفش یا خورشید فعال می‌گردد، ترکیبات آلی به مواد معدنی مانند آب، دی اکسید کربن<sup>۲</sup> و اسیدهای معدنی تجزیه می‌شوند. بنابراین، این روش، مشکل ضایعات دور ریختنی (پسماند) را نداشته و به عنوان یک مزیت دیگر در دمای محیط و فشار اتمسفر انجام می‌گیرد. به طور کلی روش‌های اکسیداسیون پیشرفته شامل کلیه فرایندهایی هستند که در آنها با روش‌های مختلف رادیکال‌های فعال هیدروکسیل<sup>۳</sup> تولید می‌گردند. به دلیل ظرفیت اکسایش بالای (OH) (۲/۸ ولت)، اغلب این فرایندها بر پایه تولید این رادیکال‌های فعال استوار هستند. استفاده از پرتو ماوراء بنفش<sup>۴</sup> و یک ماده اکسیدکننده مناسب مانند آب اکسیژنه<sup>۵</sup> یکی از مؤثرترین روش‌های AOP می‌باشد. جذب فوتون توسط مولکول آب اکسیژنه، آنرا به دو رادیکال هیدروکسیل تفکیک می‌کند. این رادیکال‌ها از طریق جذب هیدروژن و یا افزوده شدن به پیوند دوگانه قادرند به مولکول‌های آلی حمله کنند که تحت شرایط عملیاتی مناسب می‌توانند محصولات نهایی آب،  $CO_2$  و اسیدهای معدنی را تولید نمایند. در طول فرایند تخریب فوتو کاتالیستی، مواد واسطه آلی بسیاری تشکیل می‌شوند و در نتیجه، فرایند تخریب کلی شامل تخریب ماده آلی اصلی و تخریب مواد واسطه آلی است [۲]. این فرایند تاکنون بر روی رنگزاهای مختلفی مانند رنگزای قرمز ۲۷<sup>۶</sup>، رنگزای قرمز ۸۱<sup>۷</sup>، رنگزای آبی اسیدی ۹۲ و آفتکش‌های کشاورزی مانند دیازین و کلروفورم صورت پذیرفته است که نتایج مثبتی از آن حاصل شده است. در حال حاضر از این فرایند به صورت صنعتی نیز برای رنگبری، بوگیری و ضدعفونی کردن آب استفاده می‌شود. مهمترین

1. Advanced Oxidation Processes
2.  $CO_2$
3. OH.
4. UV
5.  $H_2O_2$
6. Acid red 27
7. Acid red 81

نسبت به ۲-کلروفنول دارد در حضور رادیکال هیدروکسیل، نور ماوراء بنفش و کاتالیست صورت می‌گیرد. در این شرایط پیوندهای دو گانه (C=C) این ماده سست و باعث گسسته شدن حلقه و تشکیل محصولات غیر آلی می‌شود. در طول فرایند، محصولات واسطه تشکیل شده و سپس به مواد دیگر تبدیل و حذف می‌شوند. هر چه غلظت آب اکسیژنه بیشتر باشد سرعت تشکیل و از بین رفتن این مواد افزایش می‌یابد. از دیگر عوامل مؤثر در تخریب ۲-کلروفنول، افزایش شدت نور ماوراء بنفش و کاهش جریان خوراک ورودی (مخلوط آب و رنگ) به راکتور می‌باشد. زیرا با افزایش شدت نور، سرعت تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد و با کاهش دبی جریان ورودی زمان ماند واکنشگرها درون راکتور افزایش یافته و این باعث افزایش حذف و بازده تخریب می‌شود. همچنین با توجه به محصولات خروجی، دی‌اکسید کربن به صورت گاز از سیستم خارج می‌شود و بدین ترتیب در حالت تعادل، دو فاز مایع و گاز وجود دارند. فاز گاز فقط شامل دی‌اکسید کربن و فاز مایع شامل  $C_6H_5CLO$ ،  $C_6H_5CLO_2$ ،  $C_6H_6O_3$  و  $H_2O$  است [۳].

## ۲- روش کمینه‌سازی تابع گیبس در تعادلات شیمیایی

مطابق قانون دوم ترمودینامیک در یک سیستم بسته در شرایط دما و فشار ثابت، جهت حرکت فرایند به سمت کاهش انرژی گیبس کل سیستم بوده و در حالت تعادل به مقدار حداقل خود می‌رسد. در این حالت، تغییرات بیشتری در سیستم ایجاد نمی‌گردد. حال اگر چند واکنش به طور هم‌زمان (سری یا موازی) در سیستم انجام شود، ترکیب درصد اجزاء در حالت تعادل به نحوی تثبیت می‌شود که در فشار و دمای ثابت، انرژی گیبس کل حداقل شود<sup>۱</sup>. در روش کمینه‌سازی تابع گیبس در تعادلات شیمیایی، انرژی گیبس کل سیستم بر اساس پتانسیل شیمیایی اجزا و ترکیب درصدهای تعادلی نوشته می‌شود. از طرفی بیان جرم هر یک از عناصر به عنوان یک قید در نظر گرفته می‌شود. سپس با استفاده از روش ضرائب لاگرانژ [۸] ترکیب درصدهای اجزای در حالت تعادل تعیین می‌شوند. روش مذکور در زیر برای حذف ۲ کلروفنول محلول در آب در فرایند اکسیداسیون پیشرفته تشریح شده است.

اگر فرض کنیم که قبل از شروع فرایند، از عنصر k به میزان  $A_k$  در

1.  $dG_t = 0$

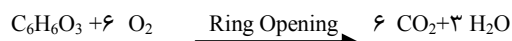
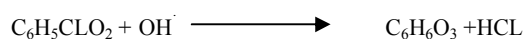
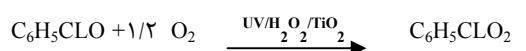
در این مقاله با استفاده از یافته‌های تجربی ارائه شده در مرجع [۳] از روش ترمودینامیکی کمینه‌سازی انرژی گیبس در محاسبه مقادیر محصولات به دست آمده از واکنش اکسیداسیون پیشرفته نوری در تخریب ۲-کلروفنول در آب بهره گرفته شده است. در این روش با فرض آنکه مخلوط در حال تعادل (شیمیایی و فیزیکی) است، ترکیب درصد اجزای در حال تعادل که حاصل فرایند هستند محاسبه می‌شوند. از آنجایی که سینتیک فرایند به دلیل وجود واکنش‌های متعدد تا حدودی پیچیده است تعیین ترکیب درصد مواد یا ثوابت سینتیکی از طریق آزمایش، پرهزینه و وقت‌گیر است. ولی با استفاده از این روش ترمودینامیکی بدون نیاز به معادله سرعت واکنش‌ها و ثوابت سینتیکی، با توجه به واکنش‌های صورت گرفته و محاسبات تعادلی، مقادیر ترکیب درصد اجزاء باقی‌مانده با حد قابل قبولی از خطا تعیین می‌شوند.

## تئوری

### ۱- مکانیزم حذف ۲ کلروفنول محلول در آب به روش

#### اکسیداسیون پیشرفته

برای حذف ۲ کلروفنول محلول در آب در فرایند اکسیداسیون پیشرفته در حضور نور ماوراء بنفش با طول موج ۲۵۴ نانومتر و عامل اکسیدان آب اکسیژنه و هم چنین کاتالیست دی‌اکسید تیتانیم مکانیزم زیر پیشنهاد شده است [۳]:



در مرحله اول، اکسیدان آب اکسیژنه توسط نور ماوراء بنفش با طول موج ۲۵۴ نانومتر به دو رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌شود. این رادیکال‌ها به صورت مرحله‌ای با حمله به حلقه آروماتیکی ۲-کلروفنول، آنرا تخریب و در پایان به دی‌اکسید کربن، آب و مقداری از مواد معدنی باقی مانده تبدیل می‌کنند. یکی از این رادیکال‌ها در مرحله اول، و دیگری در مرحله دوم به حلقه آروماتیکی اضافه می‌شوند. در مرحله سوم، تخریب ماده واسطه آلی که پایداری کمتری

که  $\lambda$  ها ضرایب لاگرانژ می‌باشند. شرط تعادل (عدم تغییر گیبس کل با زمان) بر روی تابع جدید F به شکل زیر نوشته می‌شود.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} + \sum \lambda_k a_{ki} = 0 \quad (6)$$

( $i = \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$ )

دسته معادلات (۱) و (۶) جمعا بیانگر ۹ معادله هستند که با حل همزمان آنها ترکیب درصد اجزای موجود در سیستم (۵ ماده) و تعداد ۴ ضریب  $\lambda$  به دست می‌آیند. در حل معادلات از فرضیات زیر استفاده شده است:

- انجام فرایند در دمای محیط و فشار اتمسفری
- وجود یک مول از هر یک از مواد واکنش‌دهنده  $\text{H}_2\text{O}_2$  و  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$  در ابتدای فرایند. بر این اساس مقادیر  $a_{ik}$  و  $A_k$  به ترتیب در جداول (۱) و (۲) ارائه شده‌اند.
- تمام دی‌اکسید کربن تولید شده در فاز بخار وجود دارد.
- فاز بخار، ایده‌ال فرض می‌شود.
- در حالت تعادل، مقدار آب اکسیژنه باقی مانده ناچیز است.

جدول ۱- تعداد اتم نوع k موجود در مولکول i،  $a_{ik}$

i	$a_{ik}$			
	k=C	k=O	k=H	k=Cl
$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$	۶	۱	۵	۱
$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_2$	۶	۲	۵	۱
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$	۶	۳	۶	۰
$\text{H}_2\text{O}$	۰	۱	۲	۰
$\text{H}_2\text{O}_2$	۰	۲	۲	۰

جدول ۲- تعداد کل مول هر یک از عناصر موجود در سیستم بر اساس غلظت‌های اولیه،  $A_k$

k	کربن	هیدروژن	اکسیژن	کلر
$A_k$	۶	۷	۷	۱

سیستم وجود داشته باشد، مطابق قانون بقای جرم پس از تعادل خواهیم داشت:

$$\sum n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad (k = \text{C}, \text{H}, \text{Cl}, \text{O}) \quad (1)$$

که در رابطه بالا ( $i = \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$ ) بیانگر تعداد مول ترکیب شیمیایی i و  $a_{ik}$  تعداد اتم موجود از k در ماده i است. دسته معادلات بالا بیانگر قیدهای ناشی از قانون بقای جرم در سیستم می‌باشند. همچنین تابع گیبس کل مخلوط به شکل زیر می‌تواند نوشته شود.

$$G^t = nG = n^L G^L + n^V G^V \quad (2)$$

که n و G به ترتیب بیانگر تعداد مول سیستم و انرژی گیبس مولار هستند. همچنین بالانویس‌های L، V و t به ترتیب نشان‌دهنده کل مخلوط، فاز مایع و فاز بخار هستند. انرژی گیبس فاز مایع به شکل زیر قابل محاسبه است:

$$G^L = RT \left[ \sum x_i \ln \gamma_i + \sum x_i \ln x_i \right] + \sum x_i G_i \quad (3)$$

که در رابطه بالا  $x_i$  جزء مولی جزء i ام در فاز مایع،  $\gamma_i$  ضریب فعالیت شیمیایی جزء i ام،  $G_i$  انرژی گیبس جزء خالص i ام، T دمای سیستم و R ثابت عمومی گازها می‌باشد. همچنین انرژی گیبس فاز بخار به شکل زیر می‌تواند نوشته شود:

$$G^V = G_{\text{CO}_2} + RT \ln (f_{\text{CO}_2}/P^0) \quad (4)$$

که در رابطه بالا  $f_{\text{CO}_2}$  و  $P^0$  به ترتیب عبارتند از فوگاسیته خالص دی‌اکسید کربن و فشار مرجع. حداقل سازی تابع گیبس کل مخلوط با توجه به وجود قیدهای معرفی شده در معادله (۱) باید به روش بهینه‌سازی ضرایب لاگرانژ [۸] انجام شود. در این روش تابع جدید F به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$F = G^t + \lambda_k (\sum n_i a_{ik} - A_k) \quad (5)$$

1. Lagrange Multiplier

## محاسبات

رابطه (۶) برای اجزای موجود در فاز مایع به شرح زیر نوشته می‌شود:

$$n_{C_6H_5ClO_2} G^{\circ}_{C_6H_5ClO_2} + RT n_{C_6H_5ClO_2} \ln Y_{C_6H_5ClO_2} + \epsilon \lambda_C + 5 \lambda_H + 2 \lambda_O + \lambda_{Cl} = 0 \quad (1-7)$$

$$n_{C_6H_5ClO} G^{\circ}_{C_6H_5ClO} + RT n_{C_6H_5ClO} \ln Y_{C_6H_5ClO} + \epsilon \lambda_C + \delta \lambda_H + \lambda_O + \lambda_{Cl} = 0 \quad (2-7)$$

$$n_{C_6H_5O_3} G^{\circ}_{C_6H_5O_3} + RT n_{C_6H_5O_3} \ln Y_{C_6H_5O_3} + \epsilon \lambda_C + \delta \lambda_H + 2 \lambda_O = 0 \quad (3-7)$$

$$n_{H_2O} G^{\circ}_{H_2O} + RT n_{H_2O} \ln Y_{H_2O} + 2 \lambda_H + \lambda_O = 0 \quad (4-7)$$

در روابط بالا  $\gamma_i$  ها بیانگر ضریب اکتیویته اجزای  $i$  می‌باشند. با توجه به نبود داده‌های تجربی، این کمیت‌ها را با استفاده از روش مشارکت گروهی یونیفک محاسبه می‌کنیم. با به کارگیری این روش در مورد ۴ گونه موجود در فاز مایع ( $C_6H_5ClO$ ,  $C_6H_5ClO_2$ ,  $C_6H_5O_3$  و  $H_2O$ ) مقادیر  $\gamma_i$  بر حسب  $x_i$  ها به دست می‌آیند. همچنین  $G^{\circ}$  انرژی گیس هر کدام از اجزاء در شرایط استاندارد [۸]. با بسط معادله (۱) که موازنه جرمی عناصر را نشان می‌دهد، چهار معادله دیگر هم برای عناصر کربن، اکسیژن، هیدروژن و کلر به شکل زیر به دست می‌آیند:

$$6 n_{C_6H_5ClO} + 6 n_{C_6H_5ClO_2} + 6 n_{C_6H_5O_3} = 6 \quad (1-8)$$

$$5 n_{C_6H_5ClO} + 5 n_{C_6H_5ClO_2} + 6 n_{C_6H_5O_3} + 2 n_{H_2O} = 7 \quad (2-8)$$

$$n_{C_6H_5ClO} + 2 n_{C_6H_5ClO_2} + 3 n_{C_6H_5O_3} + n_{H_2O} = 7 \quad (3-8)$$

$$n_{C_6H_5ClO} + n_{C_6H_5ClO_2} = 1 \quad (4-8)$$

اکسیداسیون پیشرفته [۳] در حدود ۱۰ درصد از محصولات نهایی را مواد واسطه (موادی به جز آب و دی‌اکسید کربن) تشکیل می‌دهند. البته در مرجع مذکور ترکیب درصد تفصیلی این اجزاء داده نشده است. با عنایت به نتایج ارائه شده در جدول (۳) در حدود ۸/۳۰٪ از محصول را اجزای واسطه ( $C_6H_5ClO_2$  و  $C_6H_5O_3$ ) تشکیل می‌دهند که به معنای دقت قابل قبول روش پیشنهادی با وجود سادگی آن می‌باشد. در ضمن باید توجه کرد که در این روش ترکیب درصد اجزای واسطه نیز پیش‌بینی می‌شود. همچنین با این روش می‌توان احتمال تولید سایر اجزایی که در بررسی‌های سینتیکی در نظر گرفته نشده‌اند را نیز بررسی کرد.

نحوه محاسبه ضرایب اکتیویته اجزاء به روش یونیفک در ضمیمه آورده شده است.

## نتایج

با به کارگیری روش یونیفک و حل دستگاه معادلات به کمک نرم‌افزار مطلب<sup>۱</sup>، ضرایب اکتیویته و ترکیب درصدهای نهایی اجزاء به صورت زیر حاصل می‌شوند.

مطابق نتایج تجربی برای سینتیک تخریب ۲-کلروفنول به روش

1. Matlab

$$q_i = \sum v_{ki} Q_k \quad (1-7)$$

$$G_{ki} = v_{ki} Q_k \quad (1-8)$$

$$\Theta_k = \sum G_{ki} x_i \quad (1-9)$$

$$S_{ki} = \sum G_{mi} \tau_{mk} \quad (1-10)$$

$$\eta_k = \sum S_{ki} x_i \quad (1-11)$$

$$\tau_{mk} = \exp(-a_{mk}/T) \quad (1-12)$$

در معادلات بالا  $x_i$  کسر مولی مولکول  $i$  و  $v_{ki}$  تعداد زیر گروه نوع  $k$  در مولکول نوع  $i$  هستند. در جدول (۱-۲) مقادیر مولکولی  $r$  و  $q$  (به ترتیب حجم و سطح مولکولی) برای هر مولکول محاسبه و آورده شده‌اند. همچنین به کمک جداول (۱-۱) و (۱-۲) و روابط ۴-۱ تا ۱۲-۱ و مقادیر برهم کنش دوتایی ( $a_{mk}$ ) مندرج در جدول (۱-۴) مقادیر کمیت‌های  $G_{ki}$ ،  $S_{ki}$  و  $\tau_{ki}$  برای هر زیر گروه نوع  $k$  و مولکول نوع  $i$  محاسبه و در جدول (۱-۳) داده شده‌اند. در جدول (۱-۴) نیز مقادیر پارامتر برهم کنش دوتایی ( $a_{mk}$ ) داده شده‌اند.

جدول ۱-۱- پارامترهای سطح و حجم هر زیر گروه

در روش یونیفاک

شماره	نام زیر گروه	$R_k$	$Q_k$
۱	ACH	۰/۵۳۱۳	۰/۴
۲	OH	۱	۱/۲
۳	Cl	۱/۱۵۶۲	۰/۸۴۴
۴	H <sub>2</sub> O	۰/۹۲	۱/۴

جدول ۱-۲- مقادیر سطح و حجم مولکولی هر یک از مولکولهای فاز

مایع موجود در فرآیند

مولکول	$r$	$q$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO	۲/۶۸۷۵	۲/۴۴۴
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO <sub>2</sub>	۳/۶۸۷۵	۳/۶۴۴
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	۳/۵۳۱۳	۴
H <sub>2</sub> O	۲/۷۶	۴/۲

جدول ۳- ترکیب درصد و ضرایب فعالیت محاسبه شده اجزاء

موجود در حالت تعادل در سیستم

$i$	مولکول $i$	محاسباتی $\gamma$	کسر مولی محاسباتی %
۱	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO	۵/۹۰۲۵	۰/۰۱۶۴
۲	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO <sub>2</sub>	۲/۰۱۵۲	۰/۰۳۶۸
۳	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	۷/۱۸۱	۰/۰۴۶۲
۴	H <sub>2</sub> O	۱/۰۱۳۶	۰/۹۱۱۱

### ضمیمه: روش یونیفاک برای تعیین ضرایب اکتیویته

مطابق روش یونیفاک، ضریب فعالیت شیمیایی ( $\gamma$ ) شامل دو بخش افزودنی به نامهای بخش اتحادی ( $\gamma_c$ ) برای در نظر گرفتن اندازه مولکولی و تفاوت شکل و دیگری بخش باقی مانده ( $\gamma_R$ ) برای احتساب آثار متقابل مولکولی است. تابع  $\gamma_c$  فقط شامل پارامترهای گروه‌ها است در حالی که تابع  $\gamma_R$  شامل دو پارامتر اثر متقابل برای هر جفت از مولکول‌های متشکله می‌باشد. برای هر بخش روابط زیر داده شده است:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (1-1)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i(1-L_i) - \sum (\theta_k S_{ki}/\eta_k - G_{ki} \ln S_{ki}/\eta_k) \quad (1-2)$$

$$\ln \gamma_i^c = 1 - j_i + \ln j_i - 5q_i(1 - j_i/l_i + \ln j_i/l_i) \quad (1-3)$$

در معادلات بالا  $R_k$  حجم نسبی و  $Q_k$  سطح هر زیر گروه بوده و مقادیر آنها در جدول (۱-۱) برای هر زیر گروه داده شده‌اند. سایر کمیت‌های موجود در معادلات بالا به شرح زیر تعریف می‌شوند.

$$j_i = r_i / (\sum r_i x_i) \quad (1-4)$$

$$L_i = q_i / (\sum q_i x_i) \quad (1-5)$$

$$r_i = \sum v_{ki} R_k \quad (1-6)$$

جدول ۳-۱- مقادیر  $G_{ki}$ ,  $S_{ki}$  و  $\tau_{ki}$  برای هر زیر گروه نوع  $k$  و مولکول نوع  $i$  براساس روابط ۴-۱ تا ۱۲-۱

زیر گروه $k$	مولکول $i$											
	$C_6H_5ClO$			$C_6H_5ClO_2$			$C_6H_6O_3$			$H_2O$		
	$G_{ki}$	$S_{ki}$	$\tau_{ki}$	$G_{ki}$	$S_{ki}$	$\tau_{ki}$	$G_{ki}$	$S_{ki}$	$\tau_{ki}$	$G_{ki}$	$S_{ki}$	$\tau_{ki}$
ACH	۰/۴	۳/۷۲	۰	۰/۴	۷/۴۴	۱۵/۹۷	۰/۴	۱۱/۱۶	۰	۰	۰/۱۹۵	۰/۰۴۷
OH	۱/۲	۶/۳۸۸	۳/۱	۲/۴	۶/۳۸۸	۰	۳/۶	۶/۳۸۸	۰	۰	۰	۱/۵۶۲
Cl	۰/۸۴۴	۰	۰	۰/۸۴۴	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
$H_2O$	۰	۰/۸۵۱	۰/۰۴۷	۰	۱/۶۸۴	۰/۶۹۴	۰	۲/۵۱۶	۰	۴/۲	۰	۰

جدول ۴-۱- پارامترهای آثار متقابل مولکولی زیر گروه‌های  $m$  و  $k$  ( $a_{mk}$ ) در روش یونیفاک بر حسب  $K$

$m$	$k$			
	ACH	OH	Cl	$H_2O$
ACH	۰	۶۳۶/۱	-۱۸/۸۱	۹۰۳/۸
OH	۲۵/۸۲	۰	۷۵/۶۲	۳۵۳/۵
Cl	۴/۶۸۰	۵۶۲/۲	۰	۶۹۸/۲
$H_2O$	۳۶۲/۳	-۲۲۹/۱	۳۲۵/۴	۰

process”, J. Hazard. Mater. No 141816, (2007).

- [2] S. Parsons, “Advanced oxidation process for water and wastewater treatment”, IWA Publishing, London, (2004).
- [3] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, N. Daneshvar, “Photo catalytic degradation of an Azo dye in the degradation of 2-chlorophenol”, J. Hazard. Mater. No 1384652, (2006).
- [4] J. R. Elliott, C.T. Lira, “Introductory Chemical engineering Thermodynamics” Prentice Hall PTR., Upper Saddle River, NJ, 1999.
- [5] N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Yousefi, N. Salman-Tabrizi, “Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing  $TiO_2$  as a photocatalyst”, Chemical Engineering Journal 112 (2005), 191-196.
- [6] G.Li Puma, P.L. Yue, “Effect of the radiation wavelength on the rate of photocatalytic oxidation of organic pollutants”; Ind. Eng. Chem. Res. 41(2002), 5594-5600.
- [7] A. K. De, B. Chaudhuri, S. Bhattacharjee, B.K. Dutta, “Estimation of OH radical reaction rate constants for phenol and chlorinated phenols using UV/ $TiO_2/H_2O_2$  Photo-oxidation” J. Hazard. Mater. 64(1999) 91-104.
- [8] J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott “Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics” 6<sup>th</sup> Ed., Mc Graw Hill, Chapter 13.

### علائم اختصاری

AOP	فرایند اکسیداسیون پیشرفته
$G^t$	انرژی آزاد گیبس کلی
$G_{pi}$	انرژی گیبس جزء $i$ ام
$G^E$	انرژی گیبس اضافی
$G^{id}$	انرژی گیبس محلول ایده آل
$\gamma_i$	ضریب اکتیویته جزء $i$ ام
$x_i$	ترکیب درصد جزء $i$ در حالت تعادل در سیستم مایع
L	فاز مایع
V	فاز بخار
$n_i$	تعداد مول های جزء $i$ ام
$\lambda$	ضریب لاگرانژ

### مراجع

- [1] Hao-Jan Hsing; Pen-chichiang; E-E Chang; Mei-Yincen, “The Decolorization and Mineralization of Acid orange 6 Azo dye in aqueous Solution by Advanced oxidation