

حذف هیدروکربن‌های نفتی از آب‌های آلوده با فرآیند فتوکاتالیستی خورشیدی*

فتاح سروش^(۱) حسین گنجی‌دوست^(۲) بیتا آیتی^(۳)

چکیده حذف هیدروکربن‌های نفتی از آب آلوده به صورت سنتزی در یک فتورآکتور خورشیدی در حضور نانوذرات TiO_2 پوشش یافته بر صفحات بتنی انجام گردید. فتورآکتور مورد استفاده شامل یک مخزن ذخیره به حجم ۶۰ لیتر همراه با پمپ شناور، سیستم پلکانی با ۵ عدد پله تثبیت شده با نانو TiO_2 ، یک سرریز به حجم ۵ لیتر در بالای پلکان و شاسی فلزی با ملحقات آن بود. در این رآکتور بخش ماورای بنفش (UV) نور خورشید به عنوان منبع تأمین انرژی به جای لامپ UV استفاده شد. پارامترهای بهینه حاصل pH برابر ۵، بارگذاری جرمی TiO_2 ۶۰ گرم بر متر مربع، مدت زمان تابش UV معادل ۲۰۰ دقیقه، غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت H_2O_2 برابر ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بودند. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه راندمان حذف COD، مجموع هیدروکربن‌های نفتی (TPH) و هیدروکربن‌های چندحلقوی (PAHs) به ترتیب برابر با ۷۰/۴۸، ۶۷/۶۳ و ۸۴/۷۵ درصد می‌باشد. هم‌چنین نتایج آزمایش GC-FID در شرایط بهینه نشان داد که بیشتر هیدروکربن‌های حذف شده از نوع پلی‌آروماتیک بودند و آنچه باقی ماند از نوع هیدروکربن‌های بدون خطر آلیفاتیک بود.

واژه‌های کلیدی فتورآکتور خورشیدی، TiO_2 ، بتن سبک، TPH، PAH، COD.

Removal of Petroleum Hydrocarbons from Contaminated Waters Using a Solar Photocatalytic Process

F. Soroush H. Ganjidoost B. Ayati

Abstract Removal of petroleum hydrocarbons from synthetic contaminated water using with photocatalytic process was conducted in the presence of nano TiO_2 immobilized on the concrete plates. The solar photoreactor was consisted of storage tank of 60 L with floating pump, cascade system with 5 concrete steps, a 5 L weir on the top of the stairs and metallic chassis. The UV-A radiation of the sunlight was used instead of UV-A lamps as the irradiation source. The optimum parameters were pH of 5, TiO_2 mass loading of 60 gm^{-2} , UV equivalent irradiation time of 200 min, initial concentration of 100 mgL^{-1} and H_2O_2 concentration of 2000 mgL^{-1} . The results demonstrated that under optimal conditions removal efficiency of chemical oxygen demand (COD), total petroleum hydrocarbons (TPH) and poly aromatic hydrocarbons (PAHs) were 70.48%, 67.63 % and 84.75% respectively. Also the results of GC-FID analysis indicated that most of PAHs were eliminated and only non-toxic aliphatic hydrocarbons were remained.

Key Words Solar Photoreactor, TiO_2 , Light-Weighted Concrete, TPH, PAH, COD.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۳/۱۰/۳ و تاریخ پذیرش آن ۹۵/۲/۲۸ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی عمران (محیط زیست)، دانشگاه تربیت مدرس، تهران.

(۲) نویسنده مسئول: استاد، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران. Email: h-ganji@modares.ac.ir

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران.

مقدمه

ترکیبات نفتی مجموعه‌ای از هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک هستند. آروماتیک‌ها جزء ترکیبات پایدار، سخت تجزیه‌پذیر، سمی و سرطانزا برای انسان می‌باشند [1]. منابع ایجاد آلودگی‌های نفتی در محیط آبی شامل ریزش نفتی [2]، پساب پالایشگاه [3]، آب تولیدی در میادین نفتی، نشت از مخازن ذخیره یا لوله‌های انتقال سوخت [4]، آب توازن نفتکش [5]، و رواناب حاصل از بارش در پمپ بنزین‌ها [6] می‌باشد. ایران با دارا بودن ۱۰ درصد از منابع نفتی جهان، تأسیسات ذخیره‌سازی به ظرفیت ۸/۸ میلیارد لیتر، بیش از ۲۳۰۰ جایگاه سوخت‌گیری، بیش از ۸۰۰۰ تانکر حمل نفت و فرآورده‌های نفتی، ۸۲ انبار نفت و توزیع روزانه بیش از ۲۳۳ میلیون لیتر فرآورده‌های نفتی [7]، پتانسیل بالای آلودگی منابع آبی به مواد نفتی را دارد. از میان روش‌های تصفیه آب آلوده به ترکیبات نفتی می‌توان روش‌هایی چون جذب [8]، فیلتراسیون [9]، غشا [10]، انعقاد [11]، اکسیداسیون پیشرفته [12]، برکه تثبیت [13] و تصفیه بی‌هوازی [14] را نام برد. روش‌های فیزیکی مانند جذب تنها آلودگی را از فازی به فاز دیگر منتقل می‌کنند. راندمان فرآیند بیولوژیکی پایین اما ارزان است درحالی‌که راندمان روش‌های شیمیایی بالا اما هزینه‌بر است. امروزه یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Process (AOP)) به نام روش فتوکاتالیستی ناهمگن (Heterogeneous Photocatalysis Process) کاربرد گسترده‌ای یافته است [15]. در این فرآیند ترکیبات آلی پیچیده در حضور نانوذرات TiO_2 به صورت تثبیت‌شده تحت تابش نور UV با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل به ترکیبات ساده‌تر تجزیه می‌شوند [16]. با توجه به فعال بودن TiO_2 در ناحیه ماورای بنفش نزدیک (طول موج ۴۰۰-۳۰۰ نانومتر)، این فرآیند به طور متداول با لامپ‌های UV-A انجام می‌گیرد که استفاده از آنها هزینه‌بر است [17]. از طرفی ۵ درصد تابش خورشید رسیده به سطح

زمین UV است که ۹۸ درصد آن UV-A می‌باشد و شدت تابش آن نزدیک سطح زمین در یک روز آفتابی حدود ۳۰-۲۰ وات بر مترمربع می‌باشد، که می‌توان از آن بهره جست [18]. از سیستم فتوکاتالیستی خورشیدی تاکنون برای تصفیه پساب‌های مختلف استفاده شده است به عنوان مثال Ghaly و همکاران برای تصفیه پساب صنایع کاغذ، در حضور نور خورشید و TiO_2 به غلظت ۰/۷۵ gr/L در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به راندمان حذف COD برابر ۷۰/۵ درصد رسیدند [16]. Monteagudo و همکاران با TiO_2 به غلظت ۰/۸ gr/L در حضور H_2O_2 به غلظت ۱۳ gr/L در مدت زمان ۸۰ دقیقه به حذف کامل سیانید و فرمات از پساب نیروگاه برق رسیدند [17]. Zayani و همکاران برای حذف رنگ‌های آزو از پساب صنایع نساجی با TiO_2 تثبیت‌شده برابر 10 gr/m^2 ، آلاینده ورودی به غلظت 30 mg/L را حدود ۸۳ درصد برحسب Total TOC (Organic Carbon (TOC)) حذف نمودند [18]. Neti و Roa همکاران، برای تصفیه پساب رنگی با ۰/۷۹ گرم TiO_2 تثبیت‌شده بر بستر سنگی به حذف TOC حدود ۳۵ درصد رسیدند [19]. در این تحقیق بتن سبک با سنگدانه پامیس ساخته شد و نانوذرات TiO_2 با استفاده از چسب بتن اپوکسی به بستر تثبیت شد. به طور کلی هدف استفاده از بخش ماورای بنفش نور خورشید به جای لامپ UV در فرآیند فتوکاتالیستی در حذف هیدروکربن‌های نفتی با هدف صرفه‌جویی در مصرف انرژی و استفاده از انرژی پاک بود.

مواد و روش‌ها

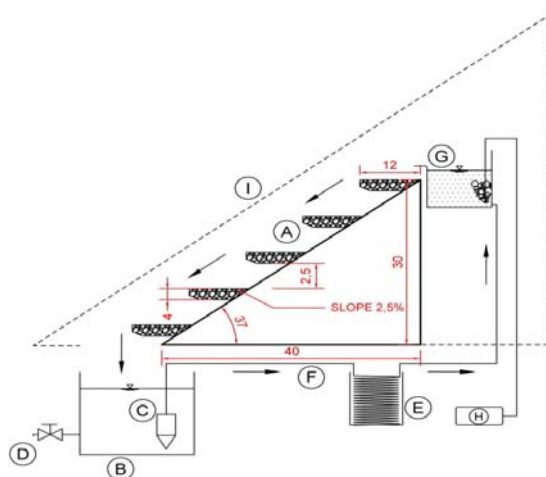
مشخصات فتورآکتور

طراحی هیدرولیکی سازه پلکانی فتورآکتور از طریق معادله مانینگ [20] انجام گرفت که به‌ازای ضخامت جریان ۱/۵ میلی‌متر، بیشترین نرخ جریان عبوری برای حالت جریان ورقه‌ای ۳ لیتر بر دقیقه در نظر گرفته شد. فتورآکتور ساخته‌شده با رژیم جریان ناپوسته چرخشی

پلکان هدایت می‌کرد. برای محافظت رآکتور در برابر باد و باران و جلوگیری از تبخیر، پیرامون رآکتور با صفحات شیشه‌ای ۳ میلی‌متری پوشانیده شد. مخزن ذخیره به حجم ۶۰ لیتر به همراه پمپ شناور، پساب را با نرخ ۲۰۰ لیتر در ساعت به گردش در می‌آورد. یک عدد پمپ هواده برای جبران اکسیژن محلول با نرخ هواده‌ی ۲۷۰ لیتر بر ساعت در سرریز مستقر گردید. مشخصات فتورآکتور در جدول (۱) آمده است.

(Recycling Batch) شامل سه قسمت مخزن ذخیره آلاینده، هسته فتوکاتالیستی رآکتور و شاسی و ملحقات آن بود (شکل ۱ و ۲).

هسته فتورآکتور شامل پنج عدد پله به ابعاد $24 \times 12 \times 4$ cm با شیب ۲/۵ درصد از جنس بتن سبک با سنگدانه پامیس (pumice) بود که با نانو TiO_2 تثبیت گردید. فواصل قائم پله‌ها ۲/۵ cm در نظر گرفته شد. سرریز به حجم پنج لیتر از جنس ورق گالوانیزه در بالای پلکان بتنی جریان را به صورت یکنواخت بر سطح



شکل ۱ طرح شماتیک فتورآکتور خورشیدی مورد استفاده A: پلکان بتنی، B: مخزن تغذیه، C: پمپ، D: شیر نمونه‌گیری، E: حمام ترموستاتیک، F: لوله رابط، G: سرریز، H: هواده، I: صفحات شیشه‌ای ۳ میلی‌متر



شکل ۲ تصاویر واقعی از فتورآکتور خورشیدی

جدول ۱ مشخصات رآکتور طراحی شده

پارامتر	مقدار
سطح کل نورگیر (m ²)	۱/۱۲
سطوح کل تثبیت شده (m ²)	۰/۱۱۴
حجم ناحیه فتوکاتالیستی (L)	۰/۳۸۵
حجم سرریز (L)	۵
حجم مخزن تغذیه (L)	۶۴
زاویه رآکتور با سطح افق (°)	۳۷
ابعاد هر پله (m)	۰/۲۴×۰/۱۲×۰/۰۴
شیب افقی پله (%)	۲/۵

جدول ۲ مقادیر نسبت‌های اختلاط مصالح در یک مترمکعب بتن سبک

مصالح	سیمان (Kg)	پوکه معدنی (Kg)	ماسه (Kg)	آب (L)	تخلخل (%)	وزن مخصوص (Kg/m ³)
طرح نهایی	۵۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۲۵۰	۲۰	۸۰۰

محلول آب مقطر- اتانول (با نسبت حجمی ۲۰٪) به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد و به‌منظور جدا شدن نانوذرات فلوک‌شده در حمام التراسونیک مدل E-6SFD Fungilab ۲۰ دقیقه قرار گرفت. سپس سوسپانسیون بر سطح بتن پخش گردید تا در دمای محیط، آب موجود تبخیر شود و نانوذرات به‌صورت یکنواخت تثبیت گردد. در ادامه، صفحات برای تثبیت بهتر در کوره به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس قرار گرفت و پس از خنک شدن در دمای محیط، چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد تا ذراتی که اتصال کافی ندارند، جدا شوند [21].

جدول ۳ مشخصات نانوذرات TiO₂ مورد استفاده

پارامتر	مقدار
میزان فاز آاناتاز (%)	۷۸/۸۰
میزان فاز روتایل (%)	۲۱/۲
متوسط اندازه ذرات (nm)	۱۰-۱۵
سطح مخصوص (m ² /gr)	۱۰۰-۱۵۰
سطح مخصوص BET (m ² /gr)	۱۲۰/۲۵۳۴
چگالی (gr/cm ³)	۳/۸۴

ساخت بستر بتنی و پوشش دهی نانوذرات

پنج عدد قالب چوبی به ابعاد ۲۴×۱۲×۵cm برای ساخت صفحات بتنی به روش ساخت پیش‌آکنده (Preplaced Aggregate Concrete) استفاده گردید. در این روش قالب با پامیس پر و دوغاب ماسه سیمان با نسبت ۱:۱ به آن تزریق شد. برای ساخت بتن از سیمان تیپ ۲، آب شرب، پامیس با دانه‌بندی ۱۰-۲۵ میلی‌متر و ماسه دو بار شور با دانه‌بندی ۰-۵ میلی‌متر استفاده شد. با توجه به اهمیت تخلخل پلکان بتنی طرح اختلاط جدول (۲) با تخلخل ۲۰ درصد بر مبنای استاندارد ASTM D ۷۰۶۳ [20] انتخاب شد.

نانوذرات TiO₂ با خلوص ۹۹/۹۸۶ درصد متشکل از دو فاز آاناتاز به میزان ۷۸/۸ درصد و روتایل به میزان ۲۱/۲ درصد از شرکت Tecnan اسپانیا تهیه گردید که مشخصات آن در جدول (۳) آمده است. برای تثبیت نانوذرات از روش دوغابی استفاده گردید. برای این منظور ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر چسب بتن دو جزئی Nitobond EP شرکت Fosroc با ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط شد و پس از ۵ دقیقه هم‌زدن با برس نقاشی بر سطح بتن مالیده شد. سپس ۱۲ گرم TiO₂ در

استقرار $51^{\circ} 22' 95'' E$ و $35^{\circ} 43' 12'' N$ و ارتفاع آن از سطح دریا ۱۷۷۶ m بود. فتورآکتور تحت زاویه 37° [19] متمایل به جنوب همراه با یک رادیومتر UV-3۶۵A مدل Lutron برای اندازه‌گیری شدت تابش خورشید در ناحیه UV-A قرار گرفت و اطلاعات در بازه زمانی ۳۰ دقیقه‌ای از ساعت ۹ صبح تا ۵ بعدازظهر به مدت ۶ ماه ثبت شد (شکل ۴).

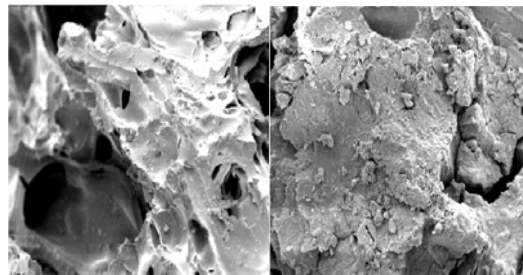
برای آنالیز نمونه‌ها از TPH & TOG Analyzer مدل Wilks برای سنجش TPH طبق استاندارد ASTM D7066-04 [22] استفاده شد. دستگاه GC-FID مدل 5890 سری HP II برای سنجش PAHs براساس استاندارد [23] EPA 8100 به کار برده شد. COD رآکتور مدل Hach برای سنجش COD براساس استاندارد متد 5220-B [24] استفاده گردید. همچنین از پرکسید هیدروژن ۳۰ درصد Merck به عنوان اکسنده کمکی، سود سوزآور و HCl شرکت Merck برای تنظیم pH استفاده شد.

نتایج

آزمایش‌های شاهد

نتایج راه‌اندازی اولیه سیستم در شرایط شاهد با صفحات بتنی تنها (تثبیت نشده) و صفحات بتنی تثبیت شده با TiO_2 در تاریکی، با صفحات بتنی تنها تحت نور خورشید (فتولیز) و ترکیب فتولیز با هوادهی تحت عنوان نمونه‌های شاهد در شکل (۵) ارائه شده است.

به منظور اطمینان از پوشش دهی مناسب نانوذرات TiO_2 بر روی سطوح بتنی، تصاویر SEM بر روی بتن اولیه و تثبیت شده انجام گرفت. مطابق شکل (۳) در نمونه بتنی پوشش دهی شده به میزان ۶۰ گرم بر مترمربع یک لایه نسبتاً یکنواخت بر روی سطح بتن تشکیل شده است



شکل ۳ تصویر SEM (بزرگنمایی ۵۰۰ برابر) بتن سبک (الف) بتن سبک (اولیه، ب) بتن سبک تثبیت شده با TiO_2

پساب مورد بررسی

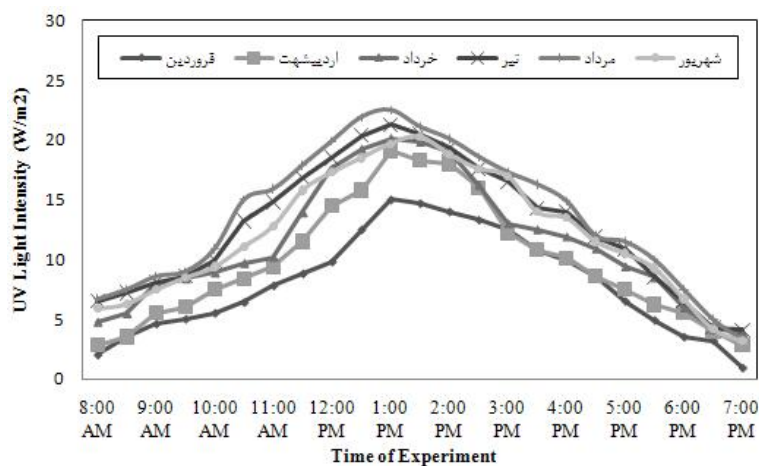
پساب مورد بررسی به صورت سنتزی از ترکیب آب مقطر و گازوئیل پالایشگاه اصفهان با ترکیبی از ۷۵ درصد هیدروکربن‌های اشباع و ۲۵ درصد هیدروکربن‌های آروماتیک در غلظت‌هایی با مشخصات مندرج در جدول (۴) تهیه گردید.

راه‌اندازی و آنالیز

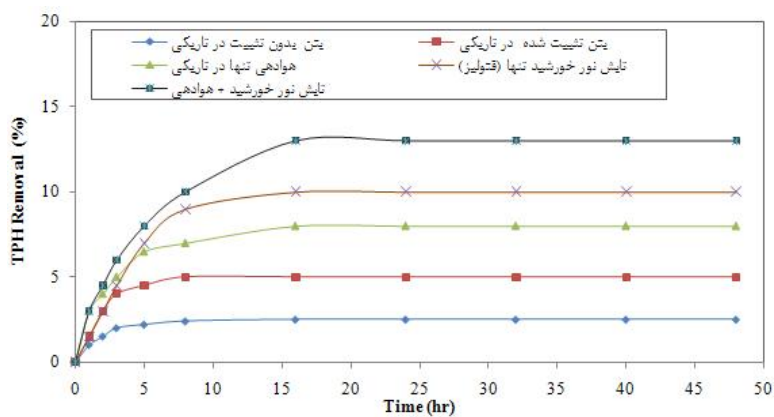
فتورآکتور خورشیدی در پشت‌بام دانشکده مهندسی دانشگاه تربیت مدرس مستقر شد. مختصات محل

جدول ۴ غلظت‌های مورد بررسی پساب نفتی سنتزی

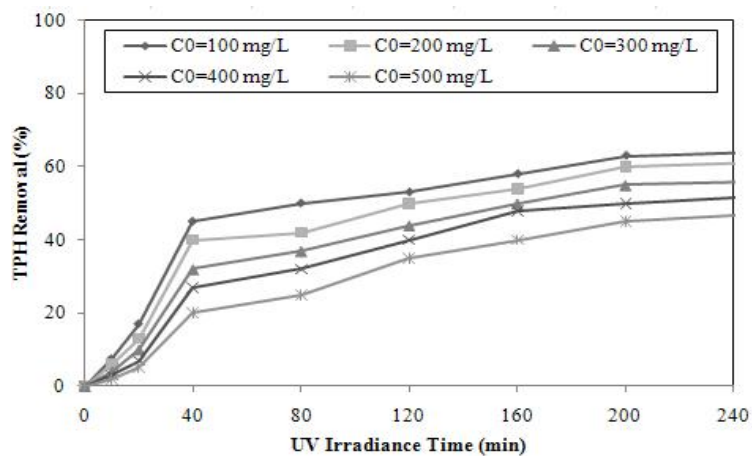
غلظت (mg/L)	COD معادل (ppm)	TPH معادل (ppm)	PAHs معادل (ppm)
۱۰۰	۱۷۳	۳۳	۳۸
۲۰۰	۲۶۸	۸۶	۷۵
۳۰۰	۳۷۴	۱۴۷	۱۲۹
۴۰۰	۴۸۵	۱۸۹	۱۷۷
۵۰۰	۵۹۸	۲۷۱	۲۱۰



شکل ۴ نمودار شدت تابش UV در ماه‌های مختلف



شکل ۵ راندمان حذف TPH بدون حضور تمامی عوامل فتوکاتالیستی

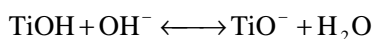
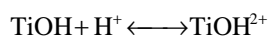


شکل ۶ تأثیر غلظت بر راندمان حذف سیستم

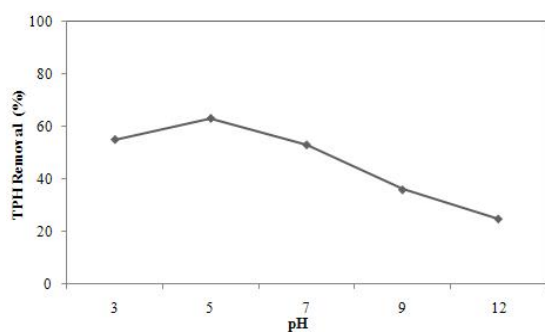
آلاینده از ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر، مطابق شکل (۶) بیشترین راندمان حذف برای کمترین غلظت ورودی

تعیین شرایط بهینه سیستم
غلظت ورودی آلاینده. با بررسی غلظت ورودی

شد. Nejati و Saien [25] و Shahrezaie و همکاران [26] pH بهینه فرآیند فتوکاتالیستی برای تصفیه پساب نفتی را به ترتیب ۳ و ۴ به دست آوردند. pH بهینه فرآیند فتوکاتالیستی به نقطه بی‌باری الکتریکی (pH_{zpc}) آلاینده بستگی دارد که طبق تعریف، سطح مواد در pH های پایین‌تر از نقطه بی‌باری الکتریکی، دارای بار الکتریکی مثبت (رابطه ۱) و در pH بالاتر دارای بار الکتریکی منفی (رابطه ۲) هستند. بیشترین راندمان حذف در pH بین pH_{zpc} آلاینده و فتوکاتالیست (حدود ۶) اتفاق می‌افتد [15].



باتوجه به این‌که تنها ترکیبات قطبی مانند الکل، اسیدهای آلی و فنل که دارای گروه OH هستند یونیزه و دارای بار منفی می‌شوند، در شرایط اسیدی جذب سطوح TiO_2 می‌شوند و منجر به افزایش نرخ راندمان می‌گردند [15].



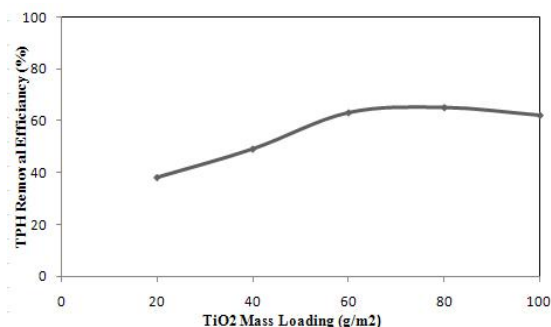
شکل ۸ تأثیر pH سیستم بر راندمان حذف

زمان و نوع تابش. باتوجه به این‌که شدت تابش خورشید برخلاف شدت تابش لامپ، در طول ساعات مختلف روز تغییر می‌کند، لذا برای نرمال کردن تغییرات شدت تابش در طول زمان راه‌اندازی از زمان معادل

پس از ۲۰۰ دقیقه تابش معادل UV برابر ۶۵ درصد حاصل شد.

با افزایش غلظت اولیه آلاینده ابتدا راندمان کمی افزایش می‌یابد زیرا سطح تماس آلاینده با فتوکاتالیست بیشتر می‌گردد؛ اما مشاهده شد با افزایش غلظت، راندمان سیستم کاهش می‌یابد. دلایل کاهش راندمان با افزایش غلظت اولیه، کاهش جذب فوتون‌های نوری، اشباع شدن سطح فتوکاتالیست به خاطر جذب آلاینده و ممانعت از واکنش بین مولکول‌های آلاینده و رادیکال‌های هیدروکسیل بود [15].

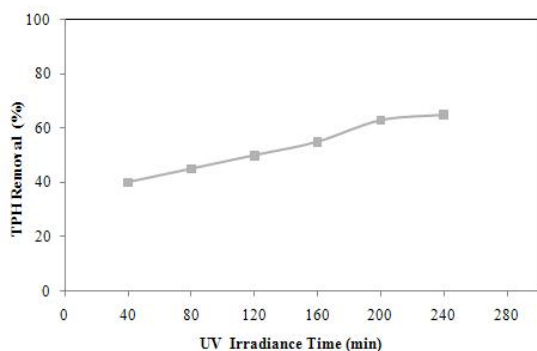
میزان TiO_2 . از میان صفحات بتنی با بارگذاری جرمی در واحد سطح به میزان ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ گرم بر مترمربع بیشترین راندمان حذف (۶۴ درصد) مربوط به بارگذاری جرمی ۶۰ گرم بر مترمربع بود (شکل ۷) که به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. با افزایش نرخ بارگذاری، راندمان حذف به‌صورت تقریباً خطی افزایش یافت تا در حد مذکور به بیشترین مقدار خود رسید. با افزایش بیشتر مقدار فتوکاتالیست تغییر چندانی در راندمان مشاهده نگردید. به‌نظر می‌رسد افزایش مقدار فتوکاتالیست از حد بهینه، منجر به چسبیدگی نانوذرات TiO_2 به یکدیگر و کاهش تعداد مکان‌های فعال در دسترس می‌گردد [21].



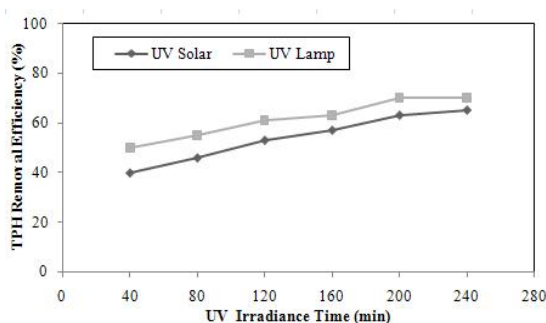
شکل ۷ تأثیر میزان TiO_2 بر راندمان حذف سیستم

pH مطابق شکل (۸)، بیشترین راندمان حذف در pH اسیدی حدود ۵، معادل ۶۳ درصد حذف TPH مشاهده

سانتی‌متری خود مقایسه گردید (شکل ۱۰). راندمان حذف سیستم با لامپ UV-A در زمان معادل تابش برابر ۲۰۰ دقیقه حدود ۱۰ درصد بیشتر از سیستم با نور UV خورشید بود که این مقدار اختلاف استفاده از نور خورشید را توجیه اقتصادی می‌کند.



شکل ۹ راندمان حذف در زمان‌های مختلف تابش UV



شکل ۱۰ مقایسه راندمان تابش UV خورشید و لامپ UV

غلظت اکسنده H_2O_2 با بررسی تأثیر پرکسید هیدروژن بر راندمان سیستم مشخص گردید که H_2O_2 در شرایط اسیدی در pH حدود ۵ در راندمان حذف تأثیرگذار بوده است. در شرایط بهینه، بیشترین راندمان حذف حدود ۷۰ درصد در غلظت H_2O_2 برابر ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بود (شکل ۱۱).

راه‌اندازی سیستم تحت شرایط بهینه

در پایان اقدام گردید به راه‌اندازی مجدد راکتور در شرایط بهینه به دست‌آمده یعنی pH برابر ۵، بارگذاری

تابش استفاده گردید. سطح زیر نمودار شدت تابش- زمان، میزان انرژی دریافتی در واحد سطح را نشان می‌دهد. مقدار متوسط انرژی UV-A خورشید در فصل تابستان برابر ۱۵۰ ژول بر مترمربع اندازه‌گیری گردید که مطابق رابطه (۳) با تقسیم بر شدت تابش UV-A پایه در جهان به میزان ۳۰ وات بر مترمربع زمان معادل تابش، ۵ ساعت به دست آمد که بدین معناست که ۸ ساعت تابش خورشید در تابستان معادل ۵ ساعت تابش لامپ UV-A با شدت ۳۰ وات بر مترمربع است. باتوجه به این‌که تنها ۷۰ درصد نور UV-A از شیشه عبور نمود و این‌که حدود ۲۰ درصد از پساب در معرض نور خورشید است، مطابق رابطه (۴) زمان معادل تابش UV-A اصلاح شده [16] در طول ۸ ساعت راه‌اندازی سیستم برابر ۴۰ دقیقه به دست آمد.

$$t_{eq\ UV-A} = \frac{\int_0^t I_{UV-A}(t) dt}{I_{UV-A\ 30W}} \quad (3)$$

$$t_{modified} = t_{eq} \times T \times \frac{V_I}{V_T} \quad (4)$$

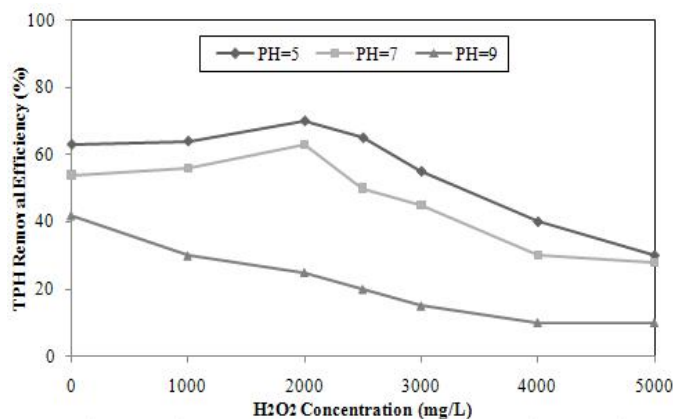
در این روابط VT حجم کل راکتور و VI حجم تحت تابش برحسب مترمکعب، T درصد عبور نور UV-A و IUV شدت تابش متعارف جهانی UV برابر ۳۰ وات بر مترمربع، $t_{eq\ UV-A}$ مدت زمان معادل تابش ۳۰ وات بر مترمربع و $t_{modified}$ زمان اصلاح شده تابش UV-A برحسب دقیقه است.

مطابق شکل (۹) روند تغییرات راندمان حذف TPH به‌صورتی است که با افزایش زمان تابش افزایش می‌یابد. راندمان حذف TPH در شرایط بهینه با استفاده از UV خورشید و لامپ UV-A با توان ۴ وات با شدت UV-A برابر ۳۰ وات بر مترمربع در فاصله ۱۰

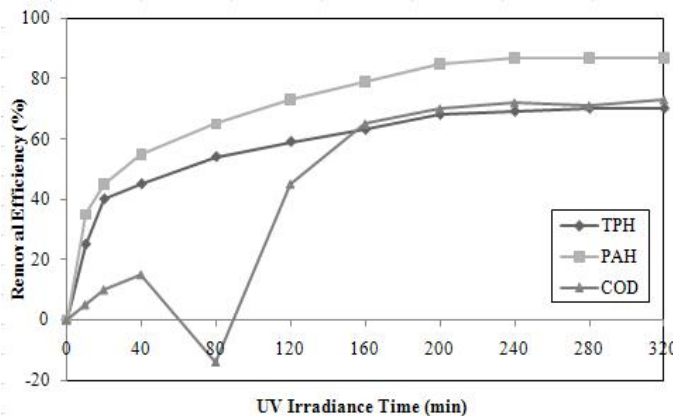
بررسی نوع محصولات تولیدی

به منظور تعیین مکانیسم تجزیه هیدروکربن‌های نفتی موجود در پساب آلوده، آزمایش GC-FID در شرایط بهینه آزمایش بر روی نمونه پساب اولیه و تصفیه شده انجام گرفت. نتایج آنالیز نشان داد که غالب ترکیبات آروماتیک حذف شدند و آنچه باقی ماند ترکیبات آلیفاتیک هستند که دارای سمیت و خطرات زیست‌محیطی کمتری هستند [26]. مقایسه دو کروماتوگرام (شکل ۱۳) بین نمونه اولیه و تصفیه شده در شرایط بهینه نشان داد که سطح زیر پیک‌های مربوط به هیدروکربن‌های آروماتیک که معرف غلظت آنها در نمونه پساب اولیه است به شدت کاهش یافته‌اند.

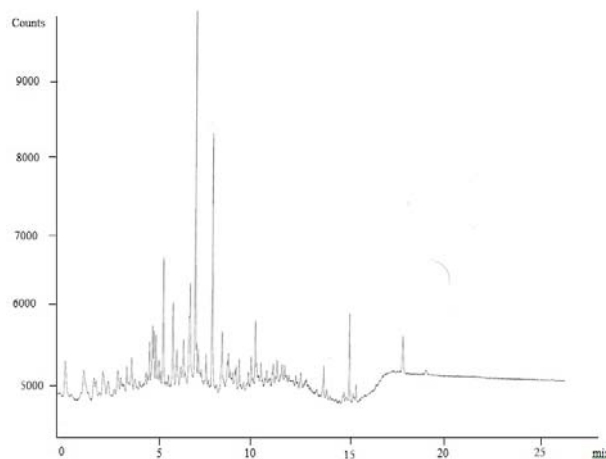
جرمی TiO_2 برابر 60 gr/m^2 ، غلظت ورودی mg/L 1000 ، غلظت H_2O_2 برابر 2000 mg/L ، راندمان حذف TPH در زمان‌های تابش معادل مختلفی (شکل ۱۲). بیشترین راندمان حذف همان‌طور که انتظار می‌رفت در زمان تابش معادل ۲۰۰ دقیقه برابر $67/63$ درصد به دست آمد. میزان حذف PAHs حدود $84/75$ درصد به دست آمد. اما راندمان حذف COD در زمان تابش ۴۰ تا ۱۰۰ دقیقه نه تنها کاهش پیدا نکرد بلکه در مقطعی نیز COD زیاد گردید که دلیل عمده آن شکسته شدن هیدروکربن‌های حلقوی به ترکیبات واسطه در اوایل فرآیند بود که با گذشت زمان این ترکیبات واسطه به ترکیبات ساده‌تر و در نهایت به ترکیبات معدنی تبدیل شدند [25].



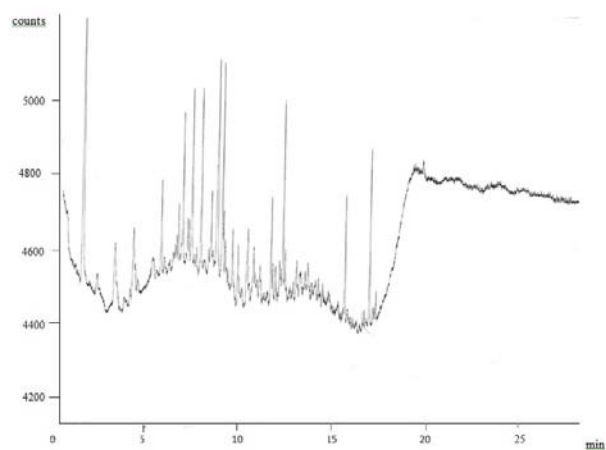
شکل ۱۱ تأثیر میزان غلظت H_2O_2 بر راندمان حذف سیستم



شکل ۱۲ راه‌اندازی سیستم در شرایط بهینه



(الف)



(ب)

شکل ۱۳ طیف کروماتوگرام GC-FID: (الف) نمونه اولیه، (ب) نمونه تصفیه شده در شرایط بهینه

جمع‌بندی

باتوجه به مطالعات صورت گرفته در مقیاس پایلوت مشخص شد که با استفاده از بخش UV نور خورشید به جای لامپ UV-A می‌توان به حذف قابل توجهی از هیدروکربن‌های سمی و خطرناک نفتی از آب و پساب آلوده پرداخت. نتایج نشان داد که در غلظت‌های پایین در مدت زمان تابش UV برابر ۲۰۰ دقیقه (۵ روز راه‌اندازی رآکتور خورشیدی) می‌توان به استانداردهای مجاز تخلیه پساب تصفیه شده به محیط پذیرنده آبی دست یافت. بنابراین می‌توان انتظار داشت که استفاده از سیستم فتوکاتالیستی خورشیدی برای تصفیه پساب

پالایشگاه‌ها و میادین نفتی که بیشتر در مناطق جنوبی قرار گرفته‌اند و از شدت تابش کافی نور خورشید در بیشتر روزهای سال برخوردارند، در مقیاس صنعتی، عملی و اقتصادی باشد. هم‌چنین تثبیت فتوکاتالیست بر سطح بتن، که یک عنصر مهم در سازه‌های تصفیه‌خانه آب و فاضلاب است، کارآمدی این روش در مقیاس صنعتی را دو چندان می‌کند.

قدردانی

بدین‌وسیله از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به جهت حمایت مالی تشکر و قدردانی می‌گردد.

مراجع

1. Stepnowski, P., Siedlecka, E. M., Behrend, P., Jastorff, B, "Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater", *Water Research*, Vol. 36, pp. 288-294, (2002).
2. Diya Uddeen, B., Wan Daud, W., Abdul Aziz, A., "Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review", *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 89, pp. 95-105, (2011).
3. Sun, Y., Zhang, Y., Quan, X., "Treatment of petroleum refinery wastewater by microwave-assisted catalytic wet air oxidation under low temperature and low pressure", *Separation and Purification Technology*, Vol. 62, pp. 565-570, (2008).
4. Ahmadun, F-R., Pendashteh, A. R., Abdullah, L. C., Madan, S. S i., and Abidin, Z. Z., "Review of technologies for oil and gas produced water treatment", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 170, pp. 530-551, (2009).
5. Ghidossi, R., Veyret, D., Scotto., Jalabert, T., Moulin, P., "Ferry oily wastewater treatment", *Separation and Purification Technology*, Vol. 64, pp. 296-303, (2009).
6. Adam, P., Roger, M. R., "Treatment of tunnel wash waters- experiments with organic sorbent materials. Part I: Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and nonpolar oil", *Journal of Environmental Science*, Vol. 20, pp. 964-969, (2008).
7. Azin, R, "Gulf oil pollution", Bushehr University of Medical Sciences and Health Services Publisher (2009).
8. Bastani, D., Safekordi, A. A., Alihosseini, A., Taghikhani, V., "Study of oil sorption by expanded perlite at 298.15 K", *Separation and Purification Technology*, Vol. 52, pp. 295-300, (2006).
9. Cha, Zh., Lin, C. F., Cheng, Ch., Hong, P., "Removal of oil and oil sheen from produced water by pressure-assisted ozonation and sand filtration", *Chemosphere*, Vol. 78, pp. 583-590, (2010).
10. Rezaei Hosein Abadi, S., Sebzari, M. R., Hemati, M., Rekabdar, F., "Ceramic membrane performance in M.F. of oily wastewater", *Desalination*, Vol. 265, pp. 222-228, (2011).
11. Diya Uddeen, B., Wan Daud, W., Abdul Aziz, A., "Treatment technologies for petroleum refinery effluents", *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 89, pp. 95-105, (2011).
12. Moussavi, Gh., Khosravi, R., Farzadkia, M., "Removal of petroleum hydrocarbons from contaminated groundwater using an electrocoagulation process: Batch and continuous experiments", *Desalination*, Vol. 278, pp. 288-294, (2011).
13. Shpiner, R., Liu, G., Stuckey, D. C., "Treatment of oilfield produced water by waste stabilization ponds: Biodegradation of petroleum-derived materials", *Bioresource Technology*, Vol. 100, pp. 6229-6235, (2009).
14. Rastegar, S. O., Mousavi, S. M., Shojaosadati., Sheibani, S., "Optimization of petroleum refinery effluent treatment in a UASB reactor using response surface methodology", *Journal of Hazardous*

- Materials*, Vol. 197, pp. 26-32, (2011).
15. Malato, S., Fernández-Ibanez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W., "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends", *Catalysis Today*, Vol. 147, pp. 1-5 (2009).
 16. Ghaly, M. Y., Jamil, T. S., El-Seesy, I. E., Souaya, E. R., Nasr, R., "Treatment of highly polluted paper mill wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nanoTiO₂", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 168, pp. 446-454, (2011).
 17. Monteagudo, J., Duran, A., Guerra, j., Coca, P., "Solar TiO₂ photocatalytic degradation of IGCC power station effluents using a Fresnel lens", *Chemosphere*, Vol. 71, pp. 161-167, (2008).
 18. Zayani, Gh., Bousselmi, L., Mhenni, F., Ghrabi, A., "Solar photocatalytic degradation of commercial textile azo dyes: Performance of pilot plant scale thin film fixed-bed reactor", *Desalination*, Vol. 246, pp. 344-352, (2009).
 19. Neti Rao, N., Chaturvedi, V., Li Puma, G., "Novel pebble bed photocatalytic reactor for solar treatment of textile wastewater", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 184, pp. 90-97, (2012).
 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 03-04, Philadelphia, USA, (2005).
 21. Delnavaz, M., Ayati, B., Ganjidoust, H., Sanjabi, S., "Optimization of Photo-Catalytic Process by TiO₂ Nano Powder Immobilized on Concrete Surface for Treatment of Phenolic Wastewater", *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol. 10, No. 10, pp. 1459- 1466, (2010).
 22. American Society for Testing and Materials (ASTM) D 7066-04. Standard test method for dimer/trimer chlorotrifluoroethylene (S-316) Recoverable Oil and Grease and Nonpolar Material by Infrared Determination, Vol. 03-04, Philadelphia, USA, (2005).
 23. EPA. "Test Method 8100: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons", USA.
 24. APHA, "Standard Methods for Examination of Water and Wastewaters", American Public Health Association, Washington DC, (2005).
 25. Saien, J., Nejati, H., "Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 148, pp. 491- 495, (2007).
 26. Shahrezaei, F., Mansouri, Y., Lorestani, Zinatizadeh, A. A., Akbari, A., "Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO₂ nanoparticles", *Powder Technology*, Vol. 221, pp. 203-212, (2012).