

# کارایی فتوکاتالیست نانواکسید تیتانیم تثبیت شده بر زئولیت Fe-ZSM-5 در حذف آلاینده‌های آلی پساب پالایشگاه نفت

زهرا قاسمی<sup>۱</sup>، حبیب‌اله یونسی<sup>۲</sup>، علی‌اکبر زینتی‌زاده<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران

۲- دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران

(نویسنده مسئول) ۰۱۲۲۲) ۶۲۵۳۱۰۱ hunesi@modares.ac.ir

۳- استادیار گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه

پذیرش ۹۴/۱/۲۶

دریافت ۹۳/۱۱/۱۴

## چکیده

پساب پالایشگاه نفت حاوی غلظت‌های متفاوتی از هیدروکربن‌های نفتی آروماتیک و آلیفاتیک است. با توجه به اینکه محتوای آروماتیک سمی بوده و با تصفیه متداول به راحتی حذف نمی‌شود، برای حذف این دسته از آلاینده‌ها، روش‌های پیشرفته نیاز است. در این مطالعه حذف و تخریب فتوکاتالیتیکی آلاینده‌های آلی پساب پالایشگاه نفت مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا فتوکاتالیست TiO<sub>2</sub>-Fe-ZSM-5 با نشاندن TiO<sub>2</sub> در ساختار زئولیت Fe-ZSM-5 سنتزی تهیه شد. سپس از روش‌های پراش اشعه ایکس، فلورسانس اشعه ایکس، طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری و جذب و واجذب نیتروژن برای بررسی خصوصیات ساختاری، فیزیکی و شیمیایی محصولات تولید شده استفاده شد. فتوکاتالیست TiO<sub>2</sub>-Fe-ZSM-5 با خلوص بالا، درصد TiO<sub>2</sub> برابر ۲۹/۲۸ و مساحت سطح ویژه برابر ۳۰۴/۶ مترمربع بر گرم سنتز شد. در ادامه، فتوکاتالیست TiO<sub>2</sub>-Fe-ZSM-5 سنتزی به‌منظور حذف ترکیبات آلی و تصفیه پساب پالایشگاه نفت بندرعباس مورد استفاده قرار گرفت. مقدار بیشینه ۸۰ درصد حذف ترکیبات آلی در شرایط بهینه pH برابر ۴، دز فتوکاتالیست برابر ۳ گرم در لیتر، دما برابر ۴۵ درجه سلسیوس و زمان تابش نور ماوراء بنفش برابر ۲۴ دقیقه به‌دست آمد.

**واژه‌های کلیدی:** فتوکاتالیست، زئولیت Fe-ZSM-5، TiO<sub>2</sub>، تصفیه فتوکاتالیتیکی، پساب پالایشگاه نفت

## ۱- مقدمه

حذف نمی‌شود، نیاز به روشی پیشرفته برای حذف این دسته از آلاینده‌ها برای تخلیه در محیط‌های آبی احساس می‌شود. فرایند فتوکاتالیستی به‌طور موفقیت‌آمیزی برای حذف دامنه گسترده‌ای از آلاینده‌ها مانند آلکان‌ها، آلکن‌ها، الکل‌ها، رنگ‌ها، PCB<sup>۱</sup>ها، فنل‌ها، سورفکتانت‌ها، هیدروکربن‌های کلردار، ترکیبات نیتروژنه، هیدروکربن‌های آروماتیک و آفت‌کش‌ها به‌کار رفته است که در اغلب موارد، معدنی شدن کامل ترکیبات آلی مشاهده شده است [۲-۶]. این روش مبتنی بر تولید گونه‌های بسیار فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل است که قادرند گستره وسیعی از آلاینده‌های آلی را به سرعت اکسید کنند. دلیل افزایش جذابیت روش تجزیه فتوکاتالیتیکی، امکان استفاده از اکسیژن اتمسفری به‌عنوان اکسید کننده، انجام فرایند تحت شرایط محیطی (دما و فشار محیطی)، امکان معدنی شدن کامل مواد آلی به آب، دی اکسید کربن و اسیدهای معدنی، ارزان بودن، نرخ سریع واکنش و

پساب پالایشگاه نفت به‌دلیل دارا بودن گستره وسیعی از آلاینده‌های آلی با غلظت‌های متفاوت، از منابع عمده آلودگی محیط‌های آبی است. اهمیت توجه به پساب پالایشگاه نفت به‌دلیل وجود مقدار زیاد ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای است که سمی و پایدار بوده و برای مدت طولانی در محیط باقی می‌مانند [۱]. تصفیه متداول پساب پالایشگاه‌های نفت شامل فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی و به دنبال آن فرایند بیولوژیکی است. برخی ترکیبات مقاوم در این پساب‌ها به‌طور مناسبی به‌وسیله فرایندهای تصفیه معمول در پالایشگاه‌ها مانند تصفیه بیولوژیکی حذف نمی‌شوند. این مسئله به‌دلیل وجود ترکیبات مقاوم به تجزیه زیستی در این نوع از پساب‌هاست. با توجه به وجود غلظت‌های متفاوتی از هیدروکربن‌های نفتی آروماتیک و آلیفاتیک در این نوع پساب‌ها، و این که محتوای آروماتیک سمی بوده و با تصفیه متداول به راحتی

<sup>1</sup> Polychlorinated Biphenyls

به‌عنوان منبع آهن و تتراپروپیل آمونیوم برماید به‌عنوان ماده طاق‌ساز بود که مقدار آنها طبق ترکیب مولی رابطه ۱ محاسبه شد



مخلوط سنتز به‌دست آمده، برای کریستاله شدن در دمای ۱۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۷۲ ساعت قرار گرفت. محصول با آب مقطر شستشو داده شده و در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس خشک شد. سپس زئولیت به‌دست آمده به مدت چهار ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس کلسینه شد.

## ۲-۲- نشان دادن دی‌اکسید تیتانیم در ساختار زئولیت Fe-ZSM-5

برای تهیه Fe-ZSM-5-TiO<sub>2</sub> از روش سل-ژل استفاده شد [۱۷]. ابتدا ۱۰ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریدریک ۰/۱ مولار به ۴۴۰ میلی‌لیتر ۲- پروپانول اضافه شد. سپس ۷ میلی‌لیتر تیتانیم ایزوپروپوکساید به حجم ۵۰ میلی‌لیتر ۲- پروپانول رسانده شده و به مدت ۶ ساعت در دمای صفر درجه سلسیوس هم زده شد. بعد از گذشت زمان معین، ۵ گرم زئولیت Fe-ZSM-5 به محلول اضافه شد و مخلوط تولید شده به مدت ۴ ساعت هم‌زده شد. مخلوط حاصل به‌وسیله دستگاه روتاری، حلال‌پرانی شده و در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس خشک شد و در نهایت به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس کلسینه شد.

## ۲-۳- تعیین مشخصات محصولات تولید شده

به‌منظور حصول اطمینان از تشکیل فاز زئولیت Fe-ZSM-5 و TiO<sub>2</sub>، محصولات سنتز شده، با آنالیز پراش اشعه ایکس<sup>۲</sup> دستگاه فیلیپس مدل PW1800 محصول کشور هلند<sup>۳</sup> مورد بررسی قرار گرفتند. از آنالیز فلورسانس اشعه ایکس<sup>۴</sup> دستگاه فیلیپس مدل PW2404 محصول کشور هلند<sup>۵</sup> برای تجزیه کمی و تعیین مقدار و درصد وزنی ترکیبات موجود در زئولیت و فتوکاتالیست سنتزی استفاده شد. بررسی مورفولوژی محصولات و تخمین اندازه ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۶</sup> فیلیپس مدل XL30 محصول کشور هلند<sup>۷</sup> با ولتاژ ۳۰ کیلوولت و میکروسکوپ

عدم تولید لجن است [۷، ۸ و ۹]. علاوه بر این یکی از ویژگی‌های این فرایند انتخاب‌پذیری کم برای حمله به ترکیبات آلی است، بنابراین زمانی که تصفیه پساب حاوی ترکیبات مختلف مانند پساب پالایشگاه نفت مدنظر باشد، این ویژگی مفید خواهد بود.

دی‌اکسید تیتانیم فتوکاتالیستی است که به‌دلیل بی‌اثر بودن بیولوژیکی و شیمیایی، عدم سمیت، ارزان‌تر بودن، واکنش‌پذیری بالا، پایداری خوب در محیط آبی و کاربرد ایمن و بی‌خطر نسبت به سایر فتوکاتالیست‌ها، کاربرد زیست‌محیطی بسیار گسترده‌ای دارد [۱۰، ۱۱ و ۱۲]. مهم‌ترین محدودیت برای کارایی فتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیم جذب و مساحت سطحی کم است، بنابراین تثبیت دی‌اکسید تیتانیم روی جاذب به‌دلیل جذب مولکول‌های آلی و افزایش غلظت مواد آلی اطراف ذرات کاتالیست، موجب افزایش کارایی و تخریب نوری می‌شود. تثبیت بر سطح یک جاذب، مرحله جداسازی کاتالیست از پساب را آسان کرده، هدر رفتن آن را کاهش داده و نتایج بهتری از حذف آلاینده‌های آلی را به‌دست می‌دهد. از میان پایه‌های مختلفی که برای تثبیت دی‌اکسید تیتانیم بررسی شده‌اند، زئولیت‌ها به‌دلیل ساختار متخلخل، اندازه حفرات و کانال‌های منظم و یکنواخت، پایداری حرارتی بالا، ظرفیت جذب بالا، طبیعت سازگار با محیط زیست و ساختمان مقاوم به تخریب نوری<sup>۱</sup> (پایداری فتوشیمیایی) به‌عنوان بهترین پایه شناخته شده‌اند [۱۳]. مطالعات اندکی در رابطه با کاربرد فرایند فتوکاتالیستی برای تصفیه پساب پالایشگاه نفت انجام شده است. در این تحقیق برای تصفیه فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی پساب پالایشگاه نفت از ترکیب زئولیت Fe-ZSM-5 و دی‌اکسید تیتانیم استفاده شد. زئولیت Fe-ZSM-5 دارای خصوصیت کاتالیستی است [۱۴، ۱۵]. بنابراین، بررسی رابطه بین خصوصیت جذب و کاتالیستی زئولیت Fe-ZSM-5 به‌عنوان پایه و فعالیت فتوکاتالیستی فتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیم هیبرید شده با زئولیت، منجر به توسعه موادی با ویژگی نوری جدید برای احیای محیط زیست خواهد شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- سنتز زئولیت Fe-ZSM-5

در این تحقیق برای سنتز زئولیت Fe-ZSM-5 از روش بروکنر و همکاران با اعمال تغییراتی استفاده شد [۱۶]. مواد اولیه برای سنتز زئولیت شامل سیلیکات سدیم به‌عنوان منبع سیلیکا، نیترات آهن

<sup>۱</sup> Photodecay

<sup>۲</sup> X-ray Diffraction (XRD)

<sup>۳</sup> Philips, PW1800, Netherland

<sup>۴</sup> X-ray Fluorescence (XRF)

<sup>۵</sup> Philips, Spectrometer PW2404, Netherland

<sup>۶</sup> Scanning Electron Microscope (SEM)

<sup>۷</sup> Philips, XL30, Netherland

هوادهی در مقدار ثابت ۲ لیتر در دقیقه در زمان‌های مختلف استفاده شد. پیک پرتوافکنی لامپ UV فیلیپس مدل 340-400 وات، ۳۶۵ نانومتر، طول لامپ ۳۰۲/۵ میلی‌متر و قطر آن ۱۶ میلی‌متر بود. پرتو منتشر شده از لامپ در محدوده UVA و UVB قرار می‌گیرد. لامپ UV داخل یک غلاف کوارتز و در مرکز فتوراکتور قرار گرفت و در پایان هر آزمایش، میزان COD موجود در پساب اندازه‌گیری شد. به‌منظور توزیع یکنواخت فتوکاتالیست و مواد پساب، فتوراکتور بر روی یک همزن مغناطیسی قرار گرفت. حمام آب چرخشی برای تنظیم دمای فتوراکتور به‌کار رفت. در این مرحله اثر پارامترهای pH، دما، زمان تابش نور UV، غلظت فتوکاتالیست و غلظت آلاینده بر کارایی حذف آلاینده‌های آلی بررسی شد.

کل حجم کاری برای تصفیه پساب در هر آزمایش ۵۰۰ میلی‌لیتر بود. اثر پارامترهای مقدار فتوکاتالیست، pH، دما و زمان تابش پرتو UV با ثابت نگه داشتن تمامی پارامترها و تغییر دادن یکی از آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس مطالعات و آزمایش‌های اولیه انجام شده، مقدار و دامنه پارامترها تعیین شدند. اثر pH های ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ مورد بررسی قرار گرفت و مقدار pH پساب اولیه با استفاده از هیدروکسید سدیم یک مولار و اسید هیدروکلریک یک مولار و به‌وسیله pH متر مدل سایبراسکن<sup>۴</sup> محصول کشور سنگاپور در مقادیر دلخواه تنظیم شد. مقدار فتوکاتالیست اضافه شده به پساب برای تصفیه فتوکاتالیستی ۱، ۲، ۳ و ۴ گرم در لیتر، انتخاب شدند. به‌منظور تعیین اثر دما بر روی میزان حذف COD، آزمایش‌ها در چهار دمای مختلف ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۱۵۰ درجه سلسیوس انجام شد. در طول همه آزمایش‌های انجام شده برای بررسی میزان حذف ترکیبات آلی در فواصل زمانی ۳۰ دقیقه نمونه از محیط واکنش بیرون کشیده شد و پس از عبور گاز N<sub>2</sub> از آن و ته‌نشینی فتوکاتالیست به‌مدت یک ساعت، محلول بالای فتوکاتالیست ته‌نشین شده، برای آنالیز و بررسی کارایی تصفیه پساب استفاده شد.

## ۲-۵- روش‌های آنالیز نمونه‌ها

اندازه‌گیری مقدار COD نمونه‌های پساب با استفاده از روش‌های استاندارد برای بررسی مقدار ترکیبات در آب و فاضلاب انجام شدند [۱۸]. روش کالریمتری برای اندازه‌گیری COD نمونه‌ها به وسیله دستگاه ترموراکتور<sup>۵</sup> انجام شد و میزان جذب نمونه‌های

الکترونی عبوری فیلیپس مدل XL30 محصول کشور هلند<sup>۱</sup> با ولتاژ ۲۰۰ کیلوولت انجام شد. طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه مدل شیمادزو<sup>۲</sup> برای بررسی ساختار، ترکیبات و حصول اطمینان از نوع زئولیت و فتوکاتالیست سنتز شده به‌کار رفت. برای به‌دست آوردن سطح خارجی حفرات زئولیت و فتوکاتالیست، قطر حفرات و حجم کل حفرات نمونه، از روش‌های منحنی‌های همدمای جذب و واجذب نیتروژن، آنالیز BJH، آنالیز MP و آنالیز BET استفاده شد. طیف جذبی UV-Vis زئولیت و فتوکاتالیست سنتزی برای تعیین انرژی باند گپ فتوکاتالیست سنتزی به‌وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل V/650<sup>۳</sup> با مد diffuse reflectance mode ثبت شد.

## ۲-۴- روش انجام آزمایش‌ها

پساب پالایشگاه از پالایشگاه نفت بندرعباس تهیه شد و در دمای ۴ درجه سلسیوس در یخچال نگهداری شد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی پساب شامل COD، BOD، TSS، TDS و VSS با استفاده از روش‌های استاندارد برای بررسی مقدار ترکیبات در آب و فاضلاب تعیین شد [۱۸]. اندازه‌گیری مقدار ترکیبات آلی پساب با استفاده از روش COD-D-۵۲۲۰ کتاب روش‌های استاندارد انجام شد. جدول ۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی پساب پالایشگاه نفت بندرعباس بعد از مرحله روغن‌گیری را نشان می‌دهد.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی پساب پالایشگاه نفت بندرعباس بعد از مرحله روغن‌گیری

پارامتر	واحد	مقدار
pH	-	۷/۶۳
COD	mg/L	۶۰۱/۶۶۶۷
BOD	mg/L	۳۹۲/۱۵۶۹
TS	mg/L	۱۷۲۵
TDS	mg/L	۱۶۲۴
TSS	mg/L	۱۰۱
FSS	mg/L	۷۹
VSS	mg/L	۲۲

فتوراکتور مورد استفاده در این تحقیق، استوانه‌ای شکل با ارتفاع ۴۰ سانتی‌متر و قطر داخلی ۱۲ سانتی‌متر بود. به‌منظور تأمین اکسیژن مورد نیاز برای فرایند فتوکاتالیستی و همچنین معلق نگه داشتن فتوکاتالیست در راکتور، هوادهی به‌صورت حباب‌های ریز از کف راکتور انجام شد و یک کنترل‌کننده شدت هوادهی برای تنظیم

<sup>4</sup> Cyberscan

<sup>5</sup> Velp Scientifica, ECO 16, Europe

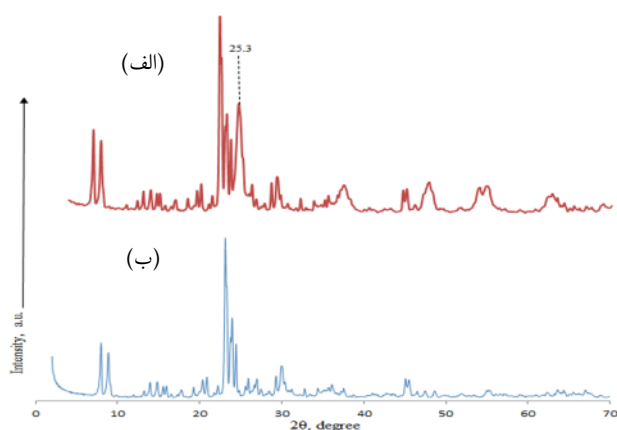
<sup>1</sup> Philips, XL30, Netherland TEM

<sup>2</sup> Shimadzo, FTIR1650 Spectrophotometer, Japan

<sup>3</sup> V/650 Spectrophotometer, Jasco Inc., Japan

می‌دهد. آنالیز ساختاری XRD زئولیت و مقایسه آن با الگوی نمونه استاندارد، بیانگر آن است که فاز زئولیتی Fe-ZSM-5 با خلوص بالا و بدون تداخل فازی سنتز شده است. با مقایسه نمونه سنتز شده در این تحقیق و نمونه مشابه سنتز شده توسط ژانگ و همکاران به خوبی مشخص است که نتایج آنالیز XRD با نتایج مطالعات صورت گرفته در این زمینه مطابقت دارد [۲۰].

بعد از حصول اطمینان از سنتز زئولیت Fe-ZSM-5، این زئولیت به عنوان پایه برای تثبیت  $TiO_2$  و تهیه فتوکاتالیست نوین Fe-ZSM-5- $TiO_2$  استفاده شد. موقعیت پیک مشخصه فاز آاناتاز  $TiO_2$  در  $2\theta = 25/37^\circ$  قرار دارد [۲۱]. شکل ۱-ب الگوی XRD فتوکاتالیست تولید شده به روش سل-ژل را نشان می‌دهد. وجود پیک مشخصه فاز آاناتاز  $TiO_2$  در الگوی XRD فتوکاتالیست سنتزی، نشان‌دهنده سنتز کریستال‌های  $TiO_2$  فاز آاناتاز در ساختار زئولیت و تولید موفقیت‌آمیز فتوکاتالیست Fe-ZSM-5- $TiO_2$  است. همانطور که در تصویر مشخص است، شدت زیاد پیک مشخصه  $TiO_2$  بیانگر زیاد بودن درصد ترکیب  $TiO_2$  در ساختار فتوکاتالیست تولیدی است.



شکل ۱- الگوی XRD (الف) زئولیت Fe-ZSM-5 و (ب) فتوکاتالیست  $TiO_2$ -Fe-ZSM-5 تولید شده

### ۳-۲- آنالیز فلورسانس اشعه ایکس

درصد ترکیب شیمیایی نمونه‌های زئولیت و فتوکاتالیست در حالت اکسیدی به وسیله آنالیز XRF مشخص شد. نتیجه تجزیه کمی و درصد وزنی ترکیبات مختلف موجود در زئولیت Fe-ZSM-5 و فتوکاتالیست نوین Fe-ZSM-5- $TiO_2$  سنتز شده نشان داد که نسبت  $SiO_2/Fe_2O_3$  در نمونه زئولیت Fe-ZSM-5، ۹/۳۴ و نسبت  $Na_2O/SiO_2$  ۰/۱۲ است. مقادیر به دست آمده با نتایج به دست آمده در مطالعات انجام شده در این زمینه مطابقت دارد [۲۲]. تجزیه کمی و تعیین درصد وزنی  $TiO_2$  در فتوکاتالیست Fe-ZSM-5-

COD با دستگاه اسپکتروفتومتر پالینتست<sup>۱</sup> در طول موج ۶۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. با توجه به این که اندازه‌گیری COD نمونه‌ها از روش رنگ‌سنجی و در طول موج ۶۰۰ نانومتر در دستگاه فتومتر می‌باشد؛ ابتدا منحنی کالیبراسیون رسم شد.

تعیین کیفی ترکیبات آلی موجود در پساب قبل و بعد از تخریب فتوکاتالیستی، بر اساس کروماتوگرافی گازی-طیف سنج جرمی (GC-MS) استوار است. استخراج ترکیبات آلی پساب با استفاده حلال دی‌کلرومتان صورت گرفت و اصول کار مبتنی بر جداسازی با استفاده از قیف جداکننده بود. به این منظور از دو قیف جداکننده ۲۵۰ میلی لیتر استفاده شد و میزان نمونه مورد استفاده ۴۰۰ میلی لیتر پساب (نمونه) بود. در این مرحله ۱۰۰ میلی لیتر حلال دی‌کلرومتان استفاده شد. نمونه‌های به دست آمده، به وسیله دستگاه روتاری با دور ۸۰ دور در دقیقه و دمای ۳۰ درجه سلسیوس به حجم ۱۰ تا ۱۵ میلی لیتر رسانده شده و سپس با جریان ملایم گاز نیتروژن به حجم ۱ میلی لیتر تقلیل داده شد. نمونه‌ها به وسیله پیپت پاستور به ظرف نمونه ۲/۵ میلی لیتر منتقل شد و در نهایت، حجم ۱ میکرولیتر به دستگاه GC-MS تزریق شد (استاندارد MOOPAM). برای تعیین کیفی پساب پالایشگاه نفت، قبل و بعد از تصفیه، از دستگاه کروماتوگرافی گازی<sup>۲</sup> استفاده شد. برنامه دمایی آون برای جداسازی پیک‌ها شامل دمای اولیه ستون ۴۰ درجه سلسیوس به ازای هر دقیقه، سپس افزایش دما به میزان ۳ درجه سلسیوس به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس که به مدت ۲۰ دقیقه در همین دما نگه داشته شد. در نهایت دما به میزان ۳۰۰ درجه سلسیوس به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس افزایش یافت و به مدت ۱۰ دقیقه در این دما نگه داشته شد. دمای مکان تزریق ۲۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. گاز حامل به کار رفته گاز بی اثر هلیوم با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد بود. حجم نمونه تزریق شده به دستگاه برای تعیین کیفی ترکیبات آلی به مقدار ۱ میکرولیتر بود و نوع تزریق به دستگاه در حالت اسپلیت لس<sup>۳</sup> بود.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آنالیز پراش اشعه ایکس

موقعیت پیک‌های مشخصه زئولیت Fe-ZSM-5 در مقادیر ۸/۹۰ و ۷/۹۴، ۸/۰۱ =  $2\theta$  قرار دارند [۱۹]. شکل ۱-الف الگوی XRD نمونه زئولیت Fe-ZSM-5 سنتزی در این مطالعه را نشان

<sup>۱</sup> Palintestphotometer 8000, England

<sup>۲</sup> GC-MS, Agilent Technologies, HP

<sup>۳</sup> Split Less

ZSM-5 با روش XRF، درصد وزنی  $TiO_2$  در فتوکاتالیست سنتزی را ۲۹/۸ درصد نشان داد.

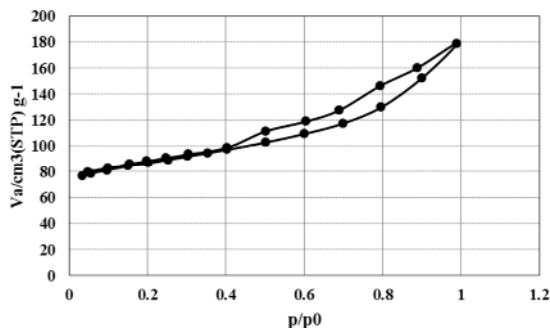
**۳-۳- تخلخل سنجی زئولیت و فتوکاتالیست  $TiO_2$ -Fe-ZSM-5**  
از روش جذب و واجذب نیتروژن برای بررسی تخلخل نمونه‌ها برای تولید فتوکاتالیست متخلخل در ابعاد نانومتر و تعیین مشخصات سطحی آن استفاده شد. شکل ۲-الف نتایج حاصل از آنالیز زئولیت Fe-ZSM-5 به وسیله روش جذب و واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ درجه کلوین را نشان می‌دهد. طبق طبقه‌بندی آیوپاک شکل این ایزوترم از نوع I و مربوط به ساختارهای متخلخل با اندازه حفرات میکروپوری است [۲۳].

طبق نتایج آنالیز BET مساحت سطح زئولیت Fe-ZSM-5 معادل ۳۹۹/۷ مترمربع بر گرم به دست آمد که نانومتخلخل بودن زئولیت تولیدی را نشان می‌دهد. همچنین میانگین قطر حفرات زئولیت ۰/۶ نانومتر به دست آمد. طبق نتایج کل حجم حفره‌های زئولیت سنتز شده به ازای گرم نمونه معادل ۰/۱۲ سانتی‌مترمکعب بر گرم بود. با مقایسه نمونه سنتز شده در این تحقیق و نمونه مشابه گزارش شده، به خوبی مشخص است که نتایج آنالیز BET با نتایج مطالعات صورت گرفته در این زمینه مطابقت دارد [۲۴].

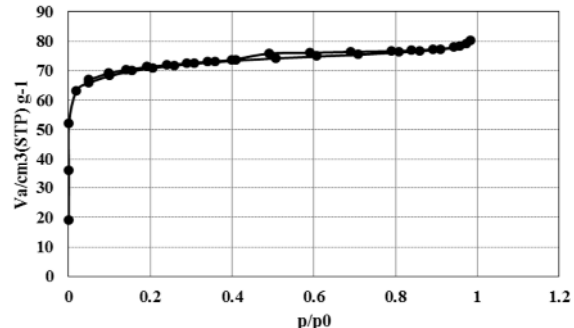
شکل ۲-ب ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن نمونه فتوکاتالیست  $TiO_2$ -Fe-ZSM-5 سنتزی را نشان می‌دهد. مساحت سطح ویژه و میانگین قطر حفرات فتوکاتالیست، به ترتیب ۳۰۴/۶ مترمربع بر گرم و ۴/۳۹ نانومتر به دست آمد که نانومتخلخل بودن فتوکاتالیست تولیدی را نشان می‌دهد.

بر اساس طبقه‌بندی آیوپاک<sup>۱</sup>، ایزوترم‌های جذب و واجذب زئولیت Fe-ZSM-5 ایزوترم جذب نوع I است که جذب، در فشارهای نسبتاً پایین، به شدت افزایش می‌یابد و سپس ثابت

<sup>۱</sup> IUPAC



(ب)



(الف)

شکل ۲- منحنی ایزوترم جذب/واجذب  $N_2$  زئولیت Fe-ZSM-5 (الف) و فتوکاتالیست  $TiO_2$ -Fe-ZSM-5 سنتزی (ب)

می‌شود. این نشان‌دهنده این مطلب است که توزیع اندازه حفره نمونه زئولیت در محدوده میکروپور است. نشان دادن  $TiO_2$  بر زئولیت Fe-ZSM-5 تأثیر مهمی بر شکل ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن زئولیت گذاشته است. وقتی  $TiO_2$  در ساختار زئولیت قرار گرفت، منجر به تشکیل حفرات مزوپور شد و ایزوترم لوپ هیستریس را نشان داد. بر اساس طبقه‌بندی آیوپاک ایزوترم فتوکاتالیست سنتزی از نوع IV بوده و حلقه هیستریس در آن از نوع H1 است. با مقایسه ایزوترم‌های جذب زئولیت و فتوکاتالیست سنتزی به خوبی مشخص است که شیب منحنی جذب نسبت به زئولیت افزایش یافته و بر عرض حلقه پسماند افزوده شده است. این موضوع مؤید کاهش فضای حفره‌های میکرو است. با توجه به نتایج آنالیز BET، مساحت سطح ویژه فتوکاتالیست سنتزی کمتر از مساحت سطح ویژه زئولیت Fe-ZSM-5 است که دلیل آن وارد شدن ذرات  $TiO_2$  در حفرات و کانال‌های ساختار زئولیت و پر کردن فضاهای زئولیت است. کاهش مساحت سطح ویژه بیانگر این است که ترکیب فتوکاتالیست سنتز شده مخلوطی ساده از ذرات  $TiO_2$  و زئولیت نبوده، و ذرات  $TiO_2$  در سطح و حفرات زئولیت پراکنده شده‌اند. نتایج حاصل از نشان دادن درصدهای مختلف از  $TiO_2$  در ساختار زئولیت ZSM-11 در مطالعه گومز و همکاران نیز نشان داد که با افزایش مقدار درصد  $TiO_2$  در ساختار  $TiO_2$ -HZSM-11، مساحت سطح ویژه زئولیت ZSM-11 به طور خطی کاهش می‌یابد [۲۵]. این امر به دلیل تجمع ذرات  $TiO_2$  بر سطح زئولیت ZSM-11 و مسدود شدن حفرات است که موجب کاهش فضای داخل حفره‌ها می‌شود.

### ۳-۴- تصویر SEM زئولیت Fe-ZSM-5 و فتوکاتالیست

#### $TiO_2$ -Fe-ZSM-5

تصویر SEM به دست آمده از زئولیت Fe-ZSM-5 و فتوکاتالیست  $TiO_2$ -Fe-ZSM-5 سنتزی در شکل ۳ ارائه شده است. از نظر

به منظور به دست آوردن اطلاعات بیشتر از ریخت شناسی محصولات تولید شده تهیه شد. با توجه به شکل ۴- الف میانگین قطر نمونه زئولیت ۱/۳ ~ است. تصویر TEM فتوکاتالیست در شکل ۴- ب نشان می‌دهد که ذرات  $TiO_2$  تولید شده به طور یکنواخت در سطح زئولیت پراکنده شده‌اند و دارای ابعاد کمتر از ۲۰ نانومتر می‌باشند. به دلیل نشان دادن  $TiO_2$  در ساختار زئولیت به روش سل-ژل، ذرات دارای شکل و اندازه یکنواخت بوده و با ضخامت حدود ۲۵ نانومتر در ساختار زئولیت قرار گرفته‌اند. همانطور که در تصویر مشخص است، ابعاد نانومتر ذرات  $TiO_2$  شکل و ابعاد ذرات زئولیت بعد از نشان دادن ذرات  $TiO_2$  اندکی افزایش یافته است.

### ۳-۶- آنالیز اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

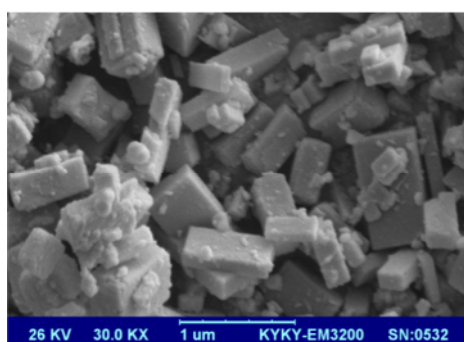
روش FT-IR برای شناسایی نوع پیوندهای موجود در یک ترکیب به کار می‌رود. نتایج طیف بینی FTIR زئولیت و فتوکاتالیست

ریخت شناسی و مورفولوژی، نمونه زئولیت از تعداد زیادی واحدهای مکعب مستطیل شکل تشکیل شده است و دارای اندازه‌های نسبتاً یکسان و در حدود کمتر از یک میکرومتر هستند. با توجه به تصویر SEM به دست آمده از فتوکاتالیست  $TiO_2$ -Fe-ZSM-5، ذرات  $TiO_2$  تولید شده به طور یکنواخت در سطح زئولیت پراکنده شده‌اند و دارای ابعاد نانومتر و در حدود کمتر از ۲۵ نانومتر می‌باشند.

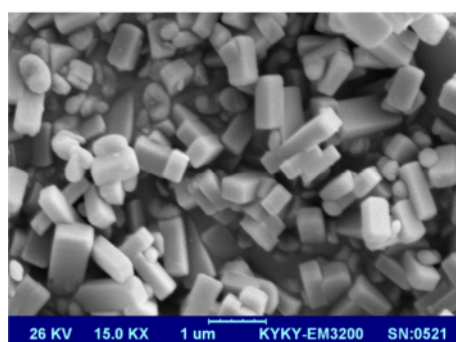
همچنین بعد از نشان دادن  $TiO_2$  در ساختار زئولیت، اگرچه شکل چهاروجهی و مکعب مستطیلی زئولیت تغییر نکرد، اما اندازه ذرات زئولیت اندکی افزایش یافت و سطح صاف آن ناهموار شد. با توجه به تصویر SEM، ذرات  $TiO_2$  سنتز شده در ابعاد نانومتر (کمتر از ۲۵ نانومتر) می‌باشند.

### ۳-۵- تصویر TEM زئولیت Fe-ZSM-5 و فتوکاتالیست $TiO_2$ -Fe-ZSM-5

تصویر TEM به دست آمده از زئولیت Fe-ZSM-5 و فتوکاتالیست  $TiO_2$ -Fe-ZSM-5 سنتزی در شکل ۴ ارائه شده است. این تصاویر

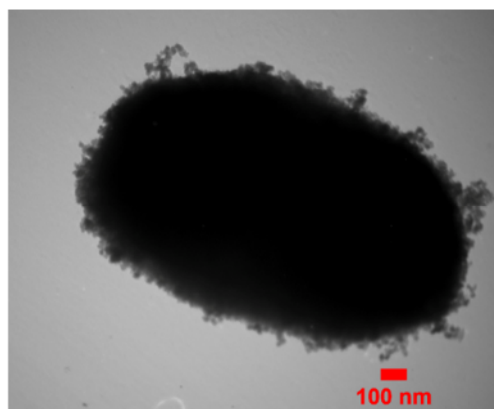


(ب)

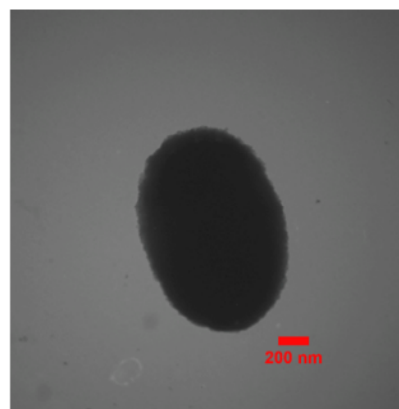


(الف)

شکل ۳- تصاویر SEM نمونه‌های (الف) زئولیت Fe-ZSM-5 و (ب) فتوکاتالیست  $TiO_2$ -Fe-ZSM-5 سنتزی



(ب)



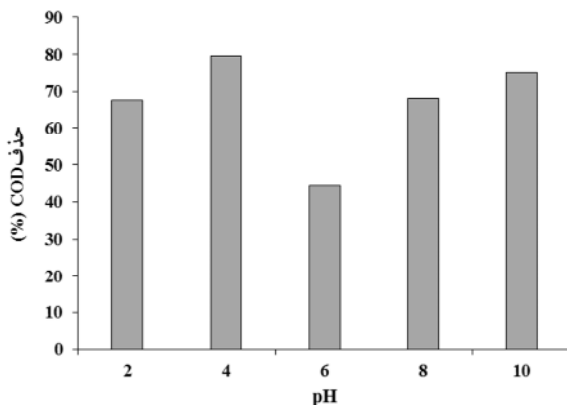
(الف)

شکل ۴- تصویر TEM (الف) زئولیت Fe-ZSM-5 و (ب) فتوکاتالیست  $TiO_2$ -Fe-ZSM-5 سنتزی

TiO<sub>2</sub> و زئولیت نبوده، بلکه با تشکیل پیوند بین فاز آناتاز TiO<sub>2</sub> با زئولیت Fe-ZSM-5، فتوکاتالیست سنتز شده یک نانوکامپوزیت است.

### ۳-۷- اثر pH بر حذف ترکیبات آلی

ترکیبات آلی موجود در پساب پالایشگاه نفت بر اساس نوع ترکیب، حلالیت در آب و یا آبگریزی متفاوت اند. برخی از ترکیبات می‌توانند به فرم‌های مثبت، خنثی و همچنین منفی در محلول‌های آبی وجود داشته باشند [۲۸ و ۲۹]. چنین متغیرهایی بر تخریب فتوکاتالیستی این ترکیبات تأثیرگذار است. همچنین pH بر مولکول‌های آلاینده، بار سطحی کاتالیست و همچنین بر نرخ و مکانیسم تولید رادیکال‌های هیدروکسیل تأثیرگذار است [۳۰]. بنابراین یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر نرخ تخریب برخی از ترکیبات آلی است. در این مطالعه مقدار pH بین ۲ تا ۱۰ متغیر بود. در این مطالعه بیشترین درصد حذف ترکیبات آلی در pH برابر ۴ دقیقه به دست آمد.

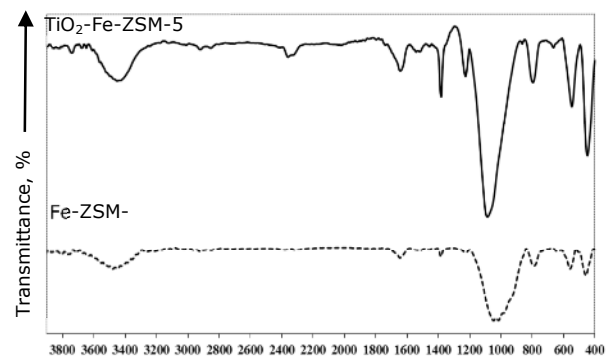


شکل ۶- اثر pH بر درصد حذف COD (در دمای ۳۵ درجه سلسیوس، دز فتوکاتالیست ۱ گرم در لیتر بعد از ۴ ساعت)

توضیح دقیق اثر pH بر درصد حذف ترکیبات آلی به وسیله فتوکاتالیست سنتزی به دلیل وجود تعداد زیادی از آلاینده‌های آلی و ترکیبات میانجی موجود در پساب پالایشگاه نفت مشکل است. هرچند پدیده مذکور به کمک pH نقطه بار صفر<sup>۱</sup> سطح فتوکاتالیست و جذب آلاینده‌ها بر آن توضیح داده می‌شود. اثر pH در رابطه با نقطه بار صفر TiO<sub>2</sub> در pH برابر ۶/۲ است. از آنجایی که TiO<sub>2</sub> در pH برابر ۶/۲ خاصیت آمفوتری دارد [۳۰]، تشکیل الکترون-حفره برای جذب آنیون‌ها در شرایط اسیدی که pH < pzc است.

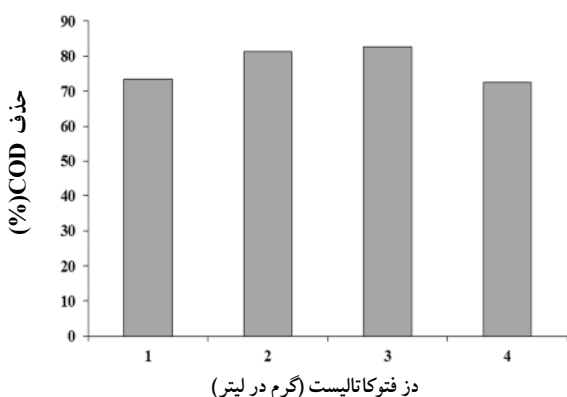
<sup>۱</sup> Point of Zero Charge (PZC)

سنتزی در شکل ۵ نشان داده شده است. دستگاه طیف‌سنجی مورد استفاده، ارتعاشات در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> اندازه‌گیری کرده است. پیک‌های IR در مناطق ۷۹۲ بر سانتی‌متر و ۸۰۰-۱۳۰۰ cm<sup>-1</sup> مشخصه حالت‌های متفاوت (به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن) T-O (T=Si, Fe, Ti) در شبکه زئولیت و فتوکاتالیست سنتزی است. پیک پهن در ۱۰۰۰ cm<sup>-1</sup> منسوب به پیک نامتقارن کششی T-O-T و جذب در ۶۸۰ cm<sup>-1</sup> به دلیل پیک کششی T-O-T است. همچنین پیک ارتعاشی در ۵۴۶ cm<sup>-1</sup> حضور حلقه پنج‌تایی ساختار زئولیت ZSM-5 را تأیید می‌کند [۱۹]. ارتعاشات حاصل از T-O (T=Si, Fe, Ti) کششی در ۴۶۲ cm<sup>-1</sup>، ارتعاشات گروه TO<sub>4</sub> نامتقارن کششی در ۱۰۰۸ cm<sup>-1</sup> و پیک کششی متقارن در ۶۷۷ cm<sup>-1</sup> دیده می‌شوند [۲۶]. ارتعاشات حاصل از TiO<sub>4</sub> در ناحیه ۹۰۵ cm<sup>-1</sup> تا ۹۴۵ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شود و مربوط به ارتعاشات کششی Ti-O-Si و Ti-O-Fe است و با نتایج لی و همکاران در سال ۲۰۰۵ و لیو و همکاران در سال ۱۹۹۲ مطابقت دارد. پیک‌های ۳۵۰ cm<sup>-1</sup> و ۳۶۴۶ cm<sup>-1</sup> مربوط به هیدروژن متصل به گروه‌های سیلانولی (Si-OH) است [۱۹]. پیک مشخص در ۱۶۵۴ cm<sup>-1</sup> به ارتعاش خمشی OH نسبت داده می‌شود. همانطور که در بررسی نتایج حاصل از آنالیز روش FT-IR مشاهده می‌شود، اغلب پیک‌های ثبت شده در طیف حاصل از FT-IR مربوط به زئولیت Fe-ZSM-5 با پیک‌های مربوط به فاز TiO<sub>2</sub> نشانده شده در ساختار زئولیت همپوشانی دارد [۲۱]. تنها پیک اختصاصی باند Ti-O-Si و Ti-O-Fe در ناحیه ۹۰۵ cm<sup>-1</sup> تا ۹۴۵ cm<sup>-1</sup> قرار دارد [۲۷]. ظهور باند مذکور در طیف FT-IR فتوکاتالیست سنتزی بیانگر حضور فاز TiO<sub>2</sub> در ساختار فتوکاتالیست و تشکیل پیوند با ساختار است. نتایج حاصل از آنالیز روش FT-IR فتوکاتالیست سنتزی ثابت می‌کند فتوکاتالیست سنتز شده تنها مخلوطی ساده از ذرات



شکل ۵- طیف مادون قرمز نمونه‌های زئولیت Fe-ZSM-5 و فتوکاتالیست TiO<sub>2</sub>-Fe-ZSM-5 سنتزی

افزایش دز فتوکاتالیست افزایش می‌یابد [۲۹]. از طرف دیگر با افزایش دز فتوکاتالیست، نفوذ نور به دلیل غلظت بیش از اندازه ذرات کاهش می‌یابد. همچنین تمایل به تجمع و کلوخه شدن با افزایش دز فتوکاتالیست افزایش می‌یابد و موجب کاهش مساحت سطح در دسترس برای جذب نور و بنابراین کاهش نرخ تخریب فتوکاتالیستی می‌شود. وجود این دو پدیده متضاد، موجب تعیین مقدار بهینه دز فتوکاتالیست برای واکنش فتوکاتالیستی می‌شود [۲۸]. افزایش مقدار دز فتوکاتالیست بیشتر از مقدار بهینه موجب افزایش کدورت محلول و عدم توزیع یکنواخت شدت نور شده و بنابراین نرخ واکنش حذف با افزایش دز فتوکاتالیست کاهش می‌یابد. البته در شرایطی که مقدار دز فتوکاتالیست کمتر از مقدار بهینه باشد، سطح فتوکاتالیست و جذب نور محدودکننده می‌شود.

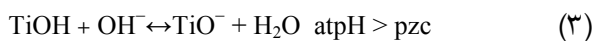


شکل ۷- اثر دز فتوکاتالیست بر درصد حذف COD (در دمای ۴۵ درجه سلسیوس، pH = ۴ بعد از ۴ ساعت)

نتایج به دست آمده با گزارش‌های معتبر دیگر مطابقت دارد [۹ و ۳۴]. به‌طور کلی افزایش دز فتوکاتالیست افزایش سریع حذف را به دنبال دارد. در مورد تخریب سیانوزین<sup>۶</sup> نیز به نتایج مشابهی دست یافتند. افزایش دز فتوکاتالیست موجب افزایش سایت‌های فعال در دسترس برای جذب می‌شود [۲۹]. هرچند افزایش دز فتوکاتالیست بیشتر از حد مشخصی موجب تغییر معنی‌داری بر کارایی فرایند تخریب فتوکاتالیستی نمی‌شود. این امر زمانی اتفاق می‌افتد که حداکثر مقدار جذب فوتون‌ها در راکتور به دست آمده باشد. مطالعات متعددی کاهش کارایی تخریب با افزایش دز فتوکاتالیست بیشتر از حدی مشخص را گزارش کرده‌اند [۸]. فاکتورهای دیگر در ارتباط با این کاهش، جلوگیری از نفوذ نور و پراکنده کردن نور می‌باشند. این امر موجب کاهش سایت‌های فعال در دسترس و جلوگیری از تشکیل جفت الکترون-حفره می‌شود.

<sup>6</sup>Cyanosine

است، مطلوب است. بر طبق معادله‌های واکنش ۱-۴ و ۲-۴، در شرایط اسیدی ( $pH < 6/2$ ) سطح  $TiO_2$  دارای بار مثبت است در حالی که بار سطحی در شرایط قلیایی ( $pH > 6/2$ ) منفی است.



برخی از ترکیبات آلی موجود در پساب پالایشگاه نفت بعد از یونیزه شدن در آب دارای بار منفی بوده و تمایل الکترواستاتیک به سطح  $TiO_2$  در شرایط اسیدی دارند. در شرایط قلیایی دافعه کولنی<sup>۱</sup> بار منفی سطح  $TiO_2$  و این مولکول‌های آلی موجب دافعه آنها می‌شود.

همانطور که شکل ۶ نشان می‌دهد، در pH برابر ۸ و ۱۰ افزایشی در درصد حذف ترکیبات آلی مشاهده می‌شود. در شرایط اسیدی و pH پایین، حفرات مثبت گونه‌های غالب اکسیدکننده می‌باشند در حالی که در شرایط قلیایی و خنثی، رادیکال‌های هیدروکسیل ( $OH^\bullet$ ) در پساب زیادند [۹]. افزایش درصد حذف ترکیبات آلی در pH قلیایی نشان دهنده وجود ترکیباتی در پساب است که در شرایط قلیایی دارای بار سطحی مثبت می‌باشند. بنابراین در شرایط قلیایی به دلیل عدم حضور دافعه کولنی با آنیون‌های هیدروکسید، درصد حذف ترکیبات آلی افزایش می‌یابد. به‌عنوان مثال، شرایط قلیایی برای تخریب متیل فنیل سولفید<sup>۲</sup> مناسب بوده و شرایط pH خنثی برای تخریب متیل بنزیدیمازویل سولفید<sup>۳</sup>، پروپیل بنزیدیمازویل سولفید<sup>۴</sup> و ۳-پروپیل بنزیدیمازویل سولفید<sup>۵</sup> بهتر است [۳۱].

در این مطالعه بیشترین کارایی حذف COD در حدود ۷۹ درصد در pH برابر ۴ به دست آمد که با گزارش‌های قبلی که در آن‌ها pH بهینه ۳ و ۴ به دست آمده بود، مطابقت دارد [۳۲ و ۳۳].

### ۳-۸- اثر دز فتوکاتالیست بر کارایی حذف ترکیبات آلی

اثر دز فتوکاتالیست بر درصد حذف ترکیبات آلی در شکل ۷ نشان داده شده است. در این مطالعه مقدار دز فتوکاتالیست بین ۱ تا ۴ گرم در لیتر متغیر بود. کارایی حذف با افزایش دز فتوکاتالیست تا ۳ گرم در لیتر افزایش یافت و سپس با افزایش بیشتر دز فتوکاتالیست کاهش یافت. تعداد سایت‌های فعال در محلول با

<sup>1</sup> Columbic Repulsion

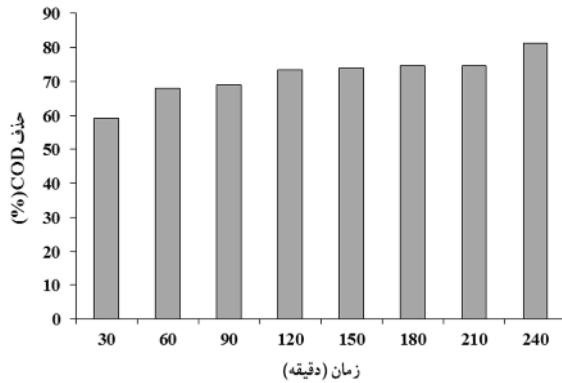
<sup>2</sup> Methyl Phenyl Sulphide (MPS)

<sup>3</sup> Methyl Benzimidazolyl Sulphide (MBS)

<sup>4</sup> Propyl Benzimidazolyl Sulphide (PBS)

<sup>5</sup> 3-Ropenylbenzimidazolyl Sulphide (3-PBS)





شکل ۹- اثر زمان بر درصد حذف COD (در دز فتوکاتالیست ۲ گرم در لیتر، pH = ۴ و دمای ۴۵ درجه سلسیوس)

برای رسیدن به بیشترین درصد حذف ترکیبات آلی به دست آمد. به منظور بررسی مقادیر بهینه به دست آمده برای هر یک از پارامترهای مؤثر، آزمایش‌های بهینه تحت شرایط فرایندی بهینه انجام شدند. روند تصفیه پساب تحت شرایط فرایندی بهینه در شکل ۱۰ نشان داده شده است. تصفیه فتوکاتالیستی پساب پالایشگاه نفت تحت شرایط بهینه موجب حدود ۸۱ درصد حذف ترکیبات آلی بعد از ۲۴۰ دقیقه شد. همچنین کارایی حذف بالایی در زمان‌های کمتر مشاهده شد. از جمله آن می‌توان به ۷۳ درصد حذف ترکیبات آلی در طول ۱۲۰ دقیقه اشاره کرد. بر اساس نتایج به دست آمده، استفاده از فتوکاتالیست نوین تولید شده برای تصفیه فتوکاتالیستی پساب پالایشگاه نفت مناسب است.

برای بررسی اثر نور UV و جذب آلاینده‌ها بر فتوکاتالیست، آزمایشی در شرایط تاریکی تحت شرایط فرایندی بهینه، دما برابر ۴۵ درجه سلسیوس، pH برابر ۴ و دز فتوکاتالیست ۲ گرم در لیتر به مدت ۲۴۰ دقیقه انجام شد. همانطور که شکل ۱۱ نشان می‌دهد در شرایط تاریکی مقدار COD کاهش خیلی کمی داشت. همچنین افزایش دما تا ۴۵ درجه سلسیوس موجب تغییر معنی‌داری در مقدار COD نشد. تغییر اندکی که در مقدار COD مشاهده شد مربوط به جذب ترکیبات آلی بر ذرات فتوکاتالیست سنتزی و یا فراریت برخی از هیدروکربن‌های سبک به دلیل جریان هوا و یا گرم شدن راکتور است.

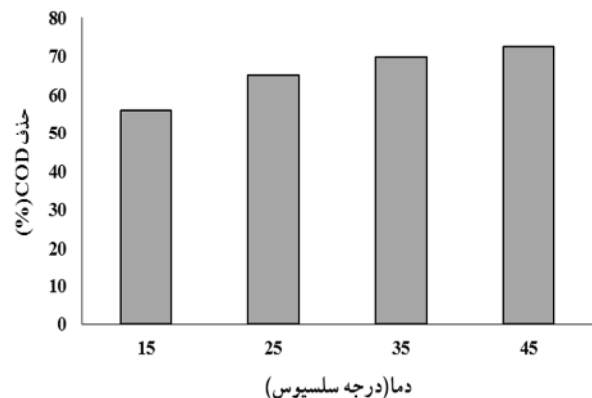
### ۱۲-۳- آنالیز کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی

کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) ترکیبی از دو ابزار تجزیه‌ای قدرتمند است: کروماتوگرافی گازی برای جداسازی بسیار مؤثر اجزای ترکیبات پیچیده در حالت گازی است و

همچنین در سوسپانسیون فتوکاتالیست در دزهای بالا، تجمع و کلوخه شدن فتوکاتالیست‌ها اتفاق می‌افتد که سایت‌های فعال در دسترس و به دنبال آن کارایی سیستم را کاهش می‌دهد.

### ۹-۳- اثر دما بر حذف ترکیبات آلی

در این مطالعه مقدار دما بین ۱۵ تا ۵۵ درجه سلسیوس متغیر بود. اثر دما بر درصد حذف COD در شکل ۸ نشان داده شده است. با افزایش دما از ۱۵ به ۴۵ درجه سلسیوس درصد حذف ترکیبات آلی افزایش یافت. بیشترین درصد حذف ترکیبات آلی در دمای ۴۵ درجه سلسیوس به دست آمد. افزایش دما موجب افزایش انتقال الکترون باند والانس  $TiO_2$  به سطوح انرژی بالاتر و تسهیل تولید الکترون حفره می‌شود که برای واکنش‌های اکسیداسیون و احیای اولیه مصرف می‌شوند. حفرات  $(h\nu_{b+})$ ، الکترون‌ها  $(e_{cb})$  و رادیکال‌های هیدروکسیل  $(OH^{\bullet})$  تولید شده بر اثر تابش نور UV موجب تخریب و تجزیه آلاینده‌های آلی به ترکیبات حد واسط شده و سپس ترکیبات حد واسط به  $H_2O$  و  $CO_2$  تجزیه می‌شوند.



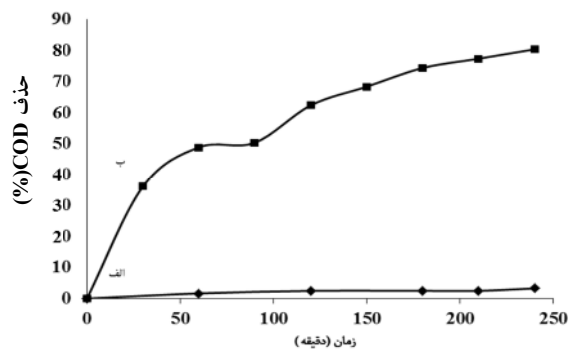
شکل ۸- اثر دما بر درصد حذف COD (در دز فتوکاتالیست ۲ گرم در لیتر، pH = ۴ بعد از ۴ ساعت)

### ۱۰-۳- اثر زمان تابش نور UV بر حذف ترکیبات آلی

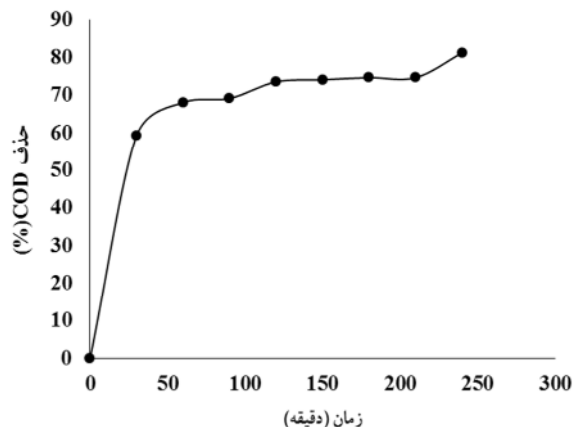
شکل ۹ اثر زمان تابش نور UV بر حذف ترکیبات آلی پساب پالایشگاه نفت را نشان می‌دهد. در این مطالعه زمان تابش نور UV بین ۳۰ تا ۲۴۰ دقیقه متغیر بود. با توجه به شکل ۹، با افزایش زمان تابش نور UV درصد حذف ترکیبات آلی افزایش یافت. به نظر می‌رسد زمان بیشتر تابش نور UV برای حذف بهتر ترکیبات آلی مطلوب باشد.

### ۱۱-۳- بهینه‌سازی فرایند

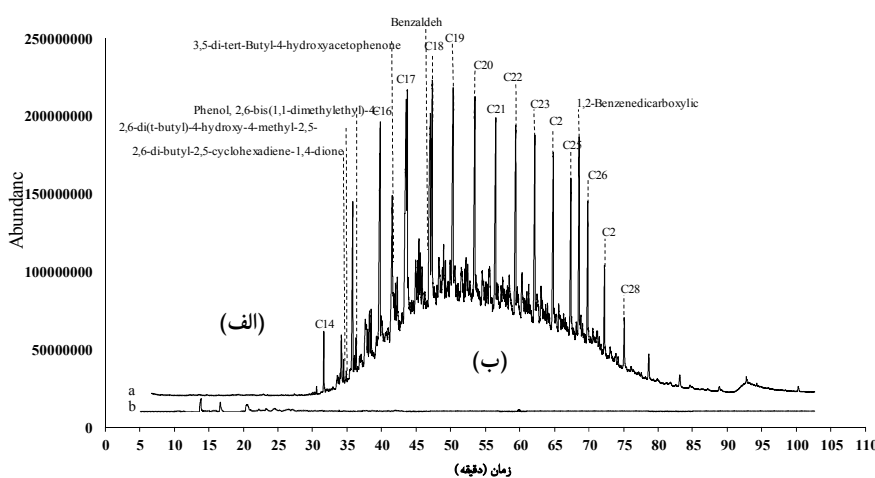
همانطور که بررسی شد مقدار بهینه دز فتوکاتالیست ۳ گرم در لیتر،



شکل ۱۱- اثر نور UV بر حذف فتوکاتالیستی ترکیبات آلی پساب پالایشگاه نفت بندرعباس، pH=۴، دز فتوکاتالیست ۲ گرم در لیتر، دما ۴۵ درجه سلسیوس، (الف) در شرایط تاریکی و (ب) در شرایط نور UV



شکل ۱۰- روند تصفیه پساب تحت شرایط فرایندی بهینه



شکل ۱۲- آنالیز کروماتوگرافی گازی- اسپکترومتری جرمی پساب پالایشگاه نفت بندرعباس بعد از مرحله (الف) روغن‌گیری (ب) تصفیه فتوکاتالیستی تحت تابش نور UV

تولید شد. درصد  $TiO_2$  و مساحت سطح ویژه فتوکاتالیست سنتزی به ترتیب برابر  $29/28$  و  $30.4/6$  متر مربع بر گرم برآورد شد. پس از تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زئولیت و فتوکاتالیست سنتزی و تأیید آنها با روش‌های مختلف، از فتوکاتالیست  $TiO_2$ -Fe-ZSM-5 در فتوراکتور طراحی شده به منظور حذف ترکیبات آلی و تصفیه پساب پالایشگاه نفت بندرعباس استفاده شد. پس از دستیابی به نقاط بهینه کلیه متغیرهای pH، دمای واکنش، غلظت فتوکاتالیست و زمان تابش نور UV، فرایند تصفیه برای حذف ترکیبات آلی موجود در پساب پالایشگاه نفت بندرعباس در شرایط بهینه با مصرف ۳ گرم در لیتر دز فتوکاتالیست  $TiO_2$ -Fe-ZSM-5 سنتزی تحت دمای ۴۵ درجه سلسیوس و pH برابر ۴ انجام شد. کارایی حذف بیشتر از ۸۰ درصد آلاینده‌های آلی بعد از حدود ۲۴۰ دقیقه تابش نور UV در شرایط بهینه به دست آمد. همچنین درصد حذف معنی‌داری هم در زمان کوتاه‌تر در حدود ۱۲۰ دقیقه

طیف‌سنجی جرمی برای تأیید شناسایی این اجزا و به همان اندازه شناسایی اجزای ناشناخته به کار می‌رود. به منظور شناسایی ترکیبات آلی موجود در نمونه‌ها و مقایسه کارایی حذف برای ترکیبات مختلف، پساب پالایشگاه نفت بندرعباس قبل و بعد از تصفیه فتوکاتالیستی به وسیله کروماتوگرافی گازی- طیف بینی جرمی آنالیز شد. شکل ۱۲ طیف کروماتوگرام پساب پالایشگاه نفت بندرعباس بعد از مرحله روغن‌گیری در واحد تصفیه پالایشگاه و بعد از تصفیه فتوکاتالیستی در شرایط بهینه تحت تابش نور UV را نشان می‌دهد. مقایسه دو طیف ۱۲- الف و ب نشان می‌دهد که تمامی ترکیبات آلی آلاینده با کارایی نسبتاً بالایی تخریب شده‌اند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق ابتدا زئولیت Fe-ZSM-5 به روش هیدروترمال سنتز شد و سپس فتوکاتالیست  $TiO_2$ -Fe-ZSM-5 به روش سل-ژل

نفت مورد توجه قرار گیرد.

### ۵- قدردانی

انجام تحقیق حاضر با استفاده از پشتیبانی علمی و مالی دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو صورت گرفته است. نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند که مراتب تشکر و قدردانی را از این دو نهاد و وزارت علوم، تحقیقات و فناوری به دلیل حمایت‌های مالی و علمی به عمل آورند.

حاصل شد. زمانی که کارایی این نوع سیستم تصفیه فتوکاتالیستی پساب با استفاده از فتوکاتالیست سنتزی به‌عنوان سیستم جایگزین یا کمکی سیستم تصفیه بیولوژیکی با زمان ماند حداقل ۱۸ ساعت برای حذف ۷۷ درصدی COD، مقایسه می‌شود، از نظر صنعتی قابل توجه می‌شود. علی‌رغم تعدادی از محدودیت‌های موجود برای تصفیه فتوکاتالیستی، تصفیه پساب پالایشگاهی با استفاده از فتوکاتالیست سنتزی در این تحقیق از نظر اقتصادی قابل توجه بوده و می‌تواند به‌عنوان واحد تصفیه کارا برای تصفیه پساب پالایشگاه

### ۶- مراجع

1. Wake, H. (2005). "Oil refineries: A review of their ecological impacts on the aquatic environment." *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 62, 131-140.
2. Pekakis, P. A., Xekoukoulotakis, N. P., and Mantzavinos, D. (2006). "Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis." *Water Research*, 40, 1276-1286.
3. Sarria, V., Péringer, P., Cáceres, J., Blanco, J., Malato, S., and Pulgarin, C. (2004). "Solar degradation of 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone by TiO<sub>2</sub> and iron(III) catalyst with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> as electron acceptors." *Energy*, 29, 853-860.
4. Zahraa, O., Chen, H. Y., and Bouchy, M. (1999). "Adsorption and photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane on suspended TiO<sub>2</sub>." *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 4, 167-173.
5. Huang, Q., and Hong, C.-S. (2000). "TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of PCBs in soil-water systems containing fluoro surfactant." *Chemosphere*, 41, 871-879.
6. Zhang, L., Li, P., Gong, Z., and Li, X. (2008). "Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO<sub>2</sub> under UV light." *Journal of Hazardous Materials*, 158, 478-484.
7. Santos, F. V., Azevedo, E. B., Sant'Anna Jr. G. L., and Dezotti, M. (2006). "Photocatalysis as a tertiary treatment for petroleum refinery wastewaters." *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 23, 451-460.
8. Wang, K.-H., Hsieh, Y.-H., Ko, R.-C., and Chang, C.-Y. (1999). "Photocatalytic degradation of wastewater from manufactured fiber by titanium dioxide suspensions in aqueous solution." *Environment International*, 25, 671-676.
9. Akpan, U. G., and Hameed, B. H. (2009). "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review." *Journal of Hazardous Materials*, 170, 520-529.
10. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. Y., and Bahnemann, D. W. (1995). "Environmental applications of semiconductor photocatalysis." *Chem. Rev.*, 95 (1), 69-96.
11. Konstantinou, I. K., and Albanis, T. A. (2004). "TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review." *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 1-14.
12. Wang, Z., Cai, W., Hong, X., Zhao, X., Xu, F., and Cai, C. (2005). "Photocatalytic degradation of phenol in aqueous nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> suspensions with various light sources." *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, 223-231.
13. Anandan, S., and Yoon, M. (2003). "Photocatalytic activities of the nano-sized TiO<sub>2</sub>-supported Y-zeolites." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4, 5-18.
14. Divakar, D., Romero-Sáez, M., Pereda-Ayo, B., Aranzabal, A., González-Marcos, J. A., and González-Velasco, J. R. (2011). "Catalytic oxidation of trichloroethylene over Fe-zeolites." *Catalysis Today*, 176, 357-360.
15. Koekkoek, A. J. J., Kim, W., Degirmenci, V., Xin, H., Ryoo, R., and Hensen, E. J. M. (2013). "Catalytic performance of sheet-like Fe/ZSM-5 zeolites for the selective oxidation of benzene with nitrous oxide."

- Journal of Catalysis*, 299, 81-89.
16. Brückner, A., Lück, R., Wieker, W., Fahlke, B., and Mehner, H. (1992). "E.p.r. study on the incorporation of Fe(III) ions in ZSM-5 zeolites in dependence on the preparation conditions." *Zeolites*, 12, 380-385.
  17. Ko, S., Fleming, P. D., Joyce, M., and Ari-Gur, P. (2009). "High performance nano-titania photocatalytic paper composite. Part II: Preparation and characterization of natural zeolite-based nano-titania composite sheets and study of their photocatalytic activity." *Materials Science and Engineering: B*, 164, 135-139.
  18. APHA. (1999). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Association, Washington, DC.
  19. Sari, Z., Younesi, H., and Kazemian, H. (2015). "Synthesis of nanosized ZSM-5 zeolite using extracted silica from rice husk without adding any alumina source." *Apply Nanosci.*, 5, 737-745.
  20. Zhang, X., Wang, J., Liu, H., Liu, C., and Yeung, K. (2003). "Factors affecting the synthesis of hetero-atom zeolite Fe-ZSM-5 membrane." *Separation and Purification Technology*, 32, 151-158.
  21. Wang, C., Shi, H., and Li, Y. (2011). "Synthesis and characteristics of natural zeolite supported Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts." *Applied Surface Science*, 257, 6873-6877.
  22. Vempati, R. K., Borade, R., Hegde, R. S., and Komarneni, S. (2006). "Template free ZSM-5 from siliceous rice hull ash with varying C contents." *Microporous and Mesoporous Materials*, 93, 134-140.
  23. IUPAC. (2013). *Posting date. recommendations on organic and biochemical nomenclature, symbols and terminology etc*, IUPAC.
  24. Ma, J., Weng, D., Wu, X., Si, Z., and Wu, Z. (2013). "Highly dispersed iron species created on alkali-treated zeolite for ammonia SCR." *Progress in Natural Science: Materials International*, 23, 493-500.
  25. Gomez, S., Marchena, C. L., Pizzio, L., and Pierella, L. (2013). "Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>/HZSM-11 zeolite for photodegradation of dichlorvos in aqueous solution." *Journal of Hazardous Materials*, 258-259, 19-26.
  26. Li, F., Jiang, Y., Yu, L., Yang, Z., Hou, T., and Sun, S. (2005). "Surface effect of natural zeolite (clinoptilolite) on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>." *Applied Surface Science*, 252, 1410-1416.
  27. Zainudin, N. F., Abdullah, A. Z., and Mohamed, A. R. (2010). "Characteristics of supported nano-TiO<sub>2</sub>/ZSM-5/silica gel (SNTZS): Photocatalytic degradation of phenol." *Journal of Hazardous Materials*, 174, 299-306.
  28. Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R., and Hashib, M. A. (2010). "Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments." *Desalination*, 261, 3-18.
  29. Pirkarami, A., Olya, M. E., and Raeis Farshid, S. (2014). "UV/Ni-TiO<sub>2</sub> nanocatalyst for electrochemical removal of dyes considering operating costs." *Water Resources and Industry*, 5, 9-20.
  30. Saien, J., Delavari, H., and Solymani, A. R. (2010). "Sono-assisted photocatalytic degradation of styrene-acrylic acid copolymer in aqueous media with nano titania particles and kinetic studies." *Journal of Hazardous Materials*, 177, 1031-1038.
  31. Habibi, M. H., and Vosooghian, H. (2005). "Photocatalytic degradation of some organic sulfides as environmental pollutants using titanium dioxide suspension." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 174, 45-52.
  32. Saien, J., and Nejati, H. (2007). "Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions." *Journal of Hazardous Materials*, 148, 491-495.
  33. Shahrezaei, F., Mansouri, Y., Zinatizadeh, A. A. L., and Akhbari, A. (2012). "Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO<sub>2</sub> nanoparticles." *Powder Technology*, 221, 203-212.
  34. Jain, R., and Shrivastava, M. (2008). "Photocatalytic removal of hazardous dye cyanosine from industrial waste using titanium dioxide." *Journal of Hazardous Materials*, 152, 216-220.