

# تصفیه‌ی فتوکاتالیستی پساب واقعی پالایشگاه نفت با استفاده از نانو ذرات $TiO_2$ دوپ شده با نقره و پوشش‌یافته بر سطح بتن

محمد دلناز\* (دانشیار)

محمدامین بسحاق (دانشجوی کارشناسی ارشد)

دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی عمران، دانشگاه خوارزمی

مهندسی عمران شریف، تابستان (۱۴۰۰)  
دوری ۲ - ۳۷، شماره ۱/۲، ص. ۱۲۹-۱۲۱، (پادداست فنی)

در این تحقیق حذف و تخریب آلاینده‌های آلی پساب واقعی پالایشگاه نفت با استفاده از نانوفتوکاتالیست سنتز شده  $TiO_2/Ag$  که بر روی صفحات بتنی سبک تثبیت شده بود، بررسی شد. مشخصات فتوکاتالیست سنتزی با استفاده از روش‌های پراش سنج اشعه‌ی ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز - تبدیل فوری (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) همراه با تحلیل EDX و جذب و واجذب نیتروژن (BET) شناسایی و تحلیل شد. آزمایش فتوکاتالیستی دارای ۳ صفحه بتن سبک بود که نانو ذرات بر روی سطح بتن پوشش می‌یافت و توسط لامپ UVA با توان ۳۶ وات تابیده می‌شد. بررسی میزان حذف COD تحت تابش خورشید به مدت ۸ ساعت و استفاده از لامپ UV-A برای فتوکاتالیست  $TiO_2/Ag$  به ترتیب برابر ۵۱/۸ و ۷۶/۳ درصد به دست آمد. نتایج نشان داد که فتوکاتالیست سنتزی قابلیت مناسبی در تصفیه‌ی فاضلاب واقعی با استفاده از اشعه‌ی UV خورشید دارد.

واژگان کلیدی: نانوفتوکاتالیست،  $TiO_2/Ag$ ، پساب پالایشگاه نفت، تصفیه‌ی فتوکاتالیستی.

## ۱. مقدمه و تاریخچه‌ی تحقیقات

پساب پالایشگاه نفت یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست است. توجه به پساب نفتی پالایشگاه به دلیل این‌که ایران کشور نفتی است و پتانسیل تولید پساب نفتی زیادی دارد، بسیار حائز اهمیت است. پساب پالایشگاه نفت شامل پساب تولید شده از صنایع مرتبط با پالایش نفت خام و تولید سوخت، روغن، گریس و ترکیبات پتروشیمیایی است. با وجود تلاش‌ها برای استفاده از منابع انرژی دیگر به جای سوخت‌های فسیلی، نفت خام همچنان در حال استفاده است. با توجه به تقاضای فزاینده‌ی جهانی برای انرژی، فرایند پالایش نفت خام و تولید پساب پالایشگاهی یک موضوع مهم زیست‌محیطی جهانی است.<sup>[۱]</sup> حجم زیادی آب در فرایند پالایش نفت خام مصرف می‌شود و به تبع آن حجم قابل توجهی پساب تولید می‌شود. این پساب حاوی مقادیر بسیار زیادی از ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌یی با سمیت زیاد، پایداری، تجمع زیستی و همچنین ماندگاری طولانی در محیط است و با توجه به این‌که مقاوم به تجزیه‌ی زیستی است، تخریب و حذف کامل این ترکیبات از طریق روش بیولوژیکی مشکل است.<sup>[۱]</sup> مهم‌ترین محدودیت فرایند تصفیه‌ی بیولوژیکی، عدم اطمینان از قابلیت تکثیر در تمام مقیاس واحد تصفیه، به دلیل وابستگی فرایند

\* نویسنده مسئول

تاریخ: دریافت ۱۳۹۹/۱/۲۴، اصلاحیه ۱۳۹۹/۶/۲۴، پذیرش ۱۳۹۹/۷/۱۳.

DOI:10.24200/J30.2020.55673.2763

delnavaz@khu.ac.ir  
bsh.mohamadamin@gmail.com

به عنوان کاتالیست، بازده عملکردی پایین کوانتوم نوری آن است که از باز ترکیب الکترون - حفره ناشی می‌شود.  $TiO_2$  به دلیل شکاف باندی انرژی زیاد آن در برابر نور مرئی غیرفعال می‌ماند، به همین دلیل استفاده از آن در مقابل نور خورشید کارایی بالایی ندارد. یک روش برای حساس‌سازی بیشتر  $TiO_2$  به نور مرئی از طیف نور خورشید برای به دام انداختن بار تولید شده برای نگهداری الکترون - حفره‌ی ایجاد شده به صورت مجزا، دوپ کردن یون‌های دیگر با  $TiO_2$  است. فعالیت زیاد فوتوکاتالیستی در صورتی به دست می‌آید که عملکرد انتقال به سطح زیاد شود؛ دوپ کردن یک سطح القایی را در شکاف انرژی نیمه‌رسانا تولید می‌کند. این لایه اگر در نزدیکی لایه‌ی باندی باشد، می‌تواند با باند هم‌پوشانی داشته باشد و باعث شکاف باندی شود؛ همچنین اگر در قسمت عمیق شکاف باشد به عنوان مراکز جدید باز ترکیبی عمل می‌کند. به عبارت دیگر اصلی‌ترین هدف در دوپ کردن، کاهش فضای خالی با ایجاد یک حالت شکاف درون باندی است که باعث جذب نور بیشتر شود. [۱۲-۱۰]

ساین و همکاران با بهره‌گیری از روش فتوکاتالیستی با لامپ UV و فتوکاتالیست  $TiO_2$  به صورت معلق برای حذف آلاینده‌های موجود در پساب پالایشگاه نفت اراک (خروجی واحد انعقاد و شناورسازی) با COD برابر  $180 \text{ mg/l}$  اقدام کردند. ذرات  $TiO_2$  (به فرم  $99\%$  آناناز) به صورت معلق با غلظت بهینه  $100 \text{ mg/l}$  در دمای  $318$  درجه‌ی کلون و pH برابر ۳ توسط لامپ UV جیوه‌ی غوطه‌ور  $400$  وات (طول موج  $250-550$  نانومتر) با شدت تابش  $520 \text{ mw/cm}^2$  مستقر در درون یک محفظه‌ی کوارتزی تحت تابش قرار گرفت. بازده حذف بر اساس پارامتر COD در مدت زمان تابش ۴ ساعت  $90\%$  و در مدت زمان  $90$  دقیقه به میزان  $73\%$  بود. [۱۲] شهرضایی و همکاران نیز برای تصفیه‌ی پساب پالایشگاه نفت با برپایی یک واکنشگاه نوری ناپیوسته به حجم  $1200 \text{ ml}$  و لامپ  $400$  UV وات با شدت تابش  $520 \text{ mw/cm}^2$  که به صورت مستغرق درون لوله‌ی حاوی پساب قرار گرفته است و استفاده از  $TiO_2$  به صورت معلق در پساب با غلظت COD برابر  $220 \text{ mg/L}$  به بیشینه بازده حذف COD به میزان  $83\%$  در شرایط بهینه (pH حدود ۴، غلظت کاتالیست  $100 \text{ mg/l}$  و دمای پساب  $45^\circ C$ ) در زمان ماند  $120$  دقیقه رسیدند. [۱۳] شوکلا و همکاران تجزیه‌ی فتوکاتالیستی ترکیبات فنلی را که شامل فنل، دی‌کلروفنل و تری‌کلروفنل بود، بررسی کردند. در این تحقیق از دو فتوکاتالیست ZnO و  $TiO_2$  استفاده شده بود. منبع تابش لامپ UV و واکنشگاه از نوع معلق به حجم یک لیتر بود. نتایج نشان داد برای غلظت اولیه‌ی  $25$  میلی‌گرم بر لیتر فنل، شدت تابش  $300$  وات و غلظت  $TiO_2$  به میزان  $5 \text{ mg/l}$  بازده حذف پس از  $150$  دقیقه برابر  $90\%$  می‌شود. با توجه به نتایج واکنش از مرتبه‌ی اول است و سرعت حذف فنل از دو ماده‌ی دیگر در همه‌ی حالات بیشتر است. [۱۵] آدامز و همکاران برای حذف هیدروکربن‌های نفتی از آب در مقیاس آزمایشگاهی از یک واکنشگاه با فیلم نازک با صفحات پلیمری تثبیت شده با  $TiO_2$  و فلز تیتانیوم استفاده کردند. لامپ UV به توان  $500$  وات در بالای صفحه‌ی تثبیت شده قرار گرفت. این صفحه بر روی یک کانال با شیب قابل تنظیم قرار گرفت. صفحات در محلول سوسپانسیون  $50 \text{ ml}$  با مقدار  $250-200$  میلی‌گرم فتوکاتالیست به مدت  $10$  دقیقه هم‌زده شدند. بازده حذف تحت زاویه‌ی  $15$  درجه بعد از مدت  $15$  دقیقه به  $60\%$  رسید. با افزودن هوا بازده حذف به  $40\%$  و با افزودن آب اکسیژنه به  $80\%$  در مدت زمان  $135$  دقیقه رسید. [۱۶] وارگاس و همکاران در زمینه‌ی حذف هیدروکربن‌های نفتی با روش فتوکاتالیستی خورشیدی یک واکنشگاه نوری لوله‌ی پیوسته در مقیاس نیمه‌صنعتی را راه‌اندازی کردند. آنها برای حذف هیدروکربن‌های نفتی از چند نمونه پساب سنتزی که هر کدام دارای یک

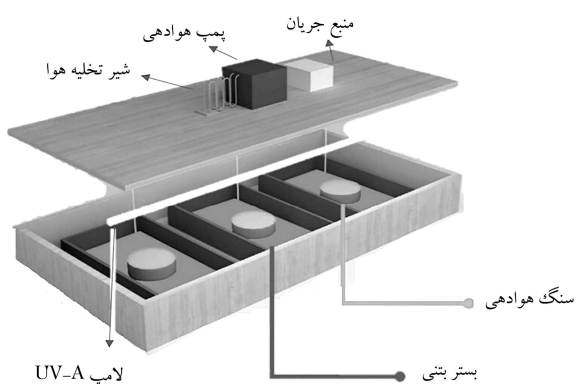
هیدروکربن نفتی شاخص بود و از طریق واکنشگاه نوری لوله‌ی متشکل از  $12$  لوله‌ی کوارتزی به هم پیوسته به حجم  $7$  لیتر به شکل مارپیچی به همراه یک مخزن  $15$  لیتری حاوی پساب آلوده شده به همراه  $1500$  میلی‌گرم فتوکاتالیست  $TiO_2$  مجهز به یک پمپ با ظرفیت  $40 \text{ L/min}$  استفاده کردند. بیشترین شدت تابش  $22 \text{ w/m}^2$  با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری شدت UV با نام تجاری HD210/2 COD Delta Ohm ثبت شد. نمونه‌گیری برای اندازه‌گیری COD به اندازه‌ی  $3 \text{ mL}$  در زمان‌های مختلفی انجام گرفت. بازده حذف نفتالین (نماینده‌ی هیدروکربن‌های چندحلقوی نفت) و دی‌بنزوتیوفین در هر pH و دمای پساب  $25$  درجه حدود  $90\%$  در  $60$  دقیقه و برای پارانیتروفنل (جزء هیدروکربن‌های موجود در آب ساختاری چاه‌های نفت) حدود  $40\%$  در مدت زمان  $180$  دقیقه بوده است. [۱۷] طبق مطالعات انجام شده توسط دلنواز و همکاران، بازده حذف فنل با استفاده از بتن پوشش داده شده به وسیله‌ی چسب اپوکسی در حالت دوغابی و در غلظت آلاینده‌ی ورودی معادل  $100 \text{ mg/l}$  در زمان ماند  $4$  ساعت و pH سیستم برابر  $7$  در حدود  $20\%$  بیشتر از بتن پوشش داده شده با چسب ضد آب (با خاصیت آب‌گریزی) است. [۱۸]

هدف این تحقیق سنتز نانوذرات  $TiO_2/Ag - doped$  و بررسی ساختار آن و پوشش‌دهی این ذرات بر روی سطح بتنی به منظور استفاده در یک فرایند فتوکاتالیستی بوده است. بازده سیستم در شرایط مختلف بهره‌برداری برای تصفیه‌ی پساب واقعی پالایشگاه نفتی بررسی شد و بازده حذف سیستم در شرایطی که از نور خورشید به جای لامپ UV استفاده شود، نیز بررسی شد.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۱.۲. مشخصات واکنشگاه

واکنشگاه فتوکاتالیستی به ابعاد  $30 \times 75 \times 3$  cm و ارتفاع  $17 \text{ cm}$  شامل ۳ صفحه‌ی بتنی به ابعاد  $20 \times 20 \times 2$  سانتیمتر به فواصل  $5 \text{ cm}$  از جنس بتن سبک بود که نانو ذرات فتوکاتالیست بر روی آن تثبیت شد. شکل ۱ طرح واره‌ای از واکنشگاه را نشان می‌دهد. در راه‌اندازی واکنشگاه از ۲ لامپ UV-A Black Light شرکت فیلیپس هلند با توان  $36$  وات با طول موج بیشینه به میزان  $370$  نانومتر و طول  $60$  سانتی‌متر و قطر  $28$  میلی‌متر استفاده شد. هواده‌ی از طریق یک عدد پمپ هواده مدل SOBO,AP-50 با نرخ هواده‌ی برای تأمین اکسیژن محلول به میزان  $3 \text{ L/min}$  انجام گرفت.



شکل ۱. طرح واره‌ی واکنشگاه طرح.

جدول ۱. ویژگی های پساب نفتی پالایشگاه.

رنگ	مایل به زرد
کدورت (NTU)	۴۸
حالت فیزیکی	مایع
بو	بوی نافذ مواد نفتی
چگالی ( $gr/cm^3$ )	۰/۸۳۲
PH	۷
(mg/l)COD	۴۱۵۰
(mg/l)UBOD	۳۷۲۵
(mg/l)TSS	۱۱۵
(mg/l)VSS	۲۸

فلوکه شده برای ایجاد یک سوسپانسیون همگن قرار داده شد. در ادامه پس از مالیدن امولسیون چسب بر سطح صفحات بتنی سوسپانسیون همگن به مدت ۳۰ دقیقه روی سطح بتن ریخته شد و در دمای محیط به مدت ۷۲ ساعت تا تبخیر کامل آب اضافی از سطح بتن قرار داده شد.

### ۵.۲. مشخصات پساب واقعی پالایشگاه

پساب یکی از پالایشگاه های نفت غرب ایران بعد از مرحله ی روغن گیری تهیه شد. با توجه به سخت تجزیه پذیر بودن فاضلاب مورد استفاده در این تحقیق، هدف اصلی کاهش بار آلی ناشی از هیدروکربن های نفتی بوده است که به صورت محلول در فاضلاب وجود داشتند. شایان ذکر است که به فاضلاب فرصت ته نشین شدن مواد معلق داده شد و سپس مواد آلی محلول آن به عنوان فاضلاب ورودی در فرایند فتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفت. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی پساب با استفاده از روش های استاندارد برای بررسی مقدار ترکیبات فاضلاب مطابق استاندارد اندازه گیری آزمایش های آب و فاضلاب تعیین شد. ویژگی های پساب نفتی پالایشگاه در جدول ۱ ارائه شده است.

### ۶.۲. تحلیل نمونه ها

برای تعیین بازده واکنشگاه فتوکاتالیستی آزمایش های COD مطابق روش B ۵۲۲۰ بر اساس استاندارد آزمایش های آب و فاضلاب در دستگاه COD واکنشگاه Hach آمریکا مدل DRB ۲۰۰ و اندازه گیری COD توسط اسپکتروفتومتر Hach مدل DR۳۹۰۰ انجام شد. با توجه به این که در نمونه ی مورد آزمایش امکان حضور نانو ذرات وجود داشت، همه ی نمونه ها به مدت ۱۵ دقیقه با دور ۲۵۰ rpm در دستگاه سانتریفیوژ قرار داده شدند. عددهای گزارش شده برای حذف COD میانگین دو داده ی تجربی در محیط آزمایشگاهی است، که در صورت مشاهده ی اختلاف بیش تر از ۴٪ برای هر زوج، آزمایش COD مجدداً انجام شد.

## ۳. نتایج و بحث

### ۱.۳. شناسایی فتوکاتالیست های سنتز شده

تصویربرداری از نانوذره ی  $TiO_2$ ، نانو ذره ی سنتز شده ی  $TiO_2/Ag$  به کمک آزمایش SEM و تحلیل EDS توسط دستگاه میکروسکوپ روبشی الکترونی SEM مدل Quant a ۲۰۰ FEI ساخت آمریکا برای مشاهده ی کیفیت نانوذرات

### ۲.۲. سنتز نانوفتوکاتالیست $TiO_2/Ag$

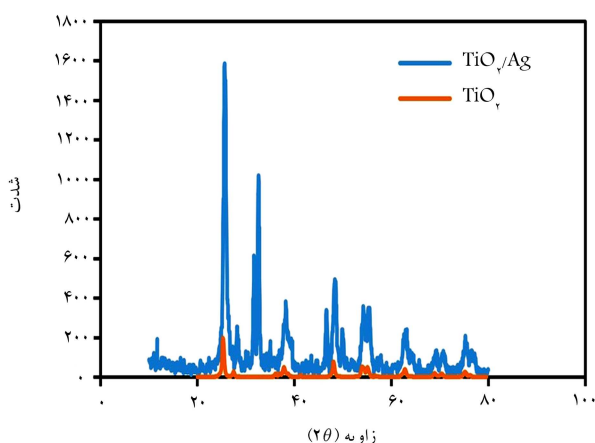
در این تحقیق از نانوذره ی  $TiO_2$  با درجه ی خلوص ۹۹/۹٪ متشکل از دو فاز با نسبت ۷۸/۸٪ فاز آناتاز و ۲۱/۲٪ فاز روتایل، متوسط اندازه ی ذرات ۲۰ nm و سطح مخصوص  $150 \text{ gr/m}^2$  با نام تجاری Degussa P-۲۵ ساخت شرکت Merck استفاده شد.  $TiO_2$  به روش ترسیب شیمیایی با نیترات نقره تثبیت شد. ابتدا ۳۰ گرم از  $TiO_2$  داخل بشر ۲۰۰ میلی لیتری ریخته شد و مقدار ۳۰ میلی لیتر آب مقطر دوبار تقطیر شده به آن اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد. مقدار ۱۰ گرم نیترات نقره به آن محلول اضافه و به مدت ۲۰ دقیقه داخل دستگاه همزن به طور کامل مخلوط شد. سپس محلول هیدروکسید سدیم، به صورت قطره قطره به عنوان عامل رسوب دهنده به محلول افزوده شد. به منظور کنترل سرعت هسته زایی و دست یابی به اندازه ی کوچکتر ذرات واکنش در محیط بازی با pH=۱۲ انجام شد. آزمایش در دمای محیط و با هم زدن متوالی به وسیله ی همزن مغناطیسی صورت گرفت. رسوب حاصل پس از شست و شو با آب دوبار تقطیر شده و اتانول، در دمای  $100^\circ C$  خشک شد. برای بررسی اثر دمای رشد بر ذرات تهیه شده، افزودن فاکتور رسوب دهنده در دماهای مختلف  $40^\circ C$ ،  $60^\circ C$  و  $80^\circ C$  درجه ی سانتی گراد نیز انجام شد. به این منظور ابتدا بشر حاوی نانو ذرات  $TiO_2$  و نیترات نقره در حمام سیرکولاسیون قرار گرفت و پس از رسیدن دمای حمام به مقدار مورد نظر، دما ثابت نگه داشته شد و هیدروکسید سدیم به صورت قطره قطره به محلول افزوده شد. در نهایت به منظور تشکیل فاز نمونه های خشک شده، مرحله ی کلوخه سازی و آسیاب کردن در دماهای مختلف به مدت ۴ ساعت انجام شد. آهنگ افزایش و کاهش دما  $5^\circ C/min$  انتخاب شد.

### ۳.۲. بستر تثبیت فتوکاتالیست

بستر بتنی برای تثبیت نانو ذرات ترکیبی از سیمان تیپ پنج ( $500 \text{ kg/m}^3$ )، آب شرب ( $250 \text{ kg/m}^3$ )، ماسه ( $100 \text{ kg/m}^3$ ) و پوکه ی معدنی پومیس به عنوان مصالح درشت دانه ( $1000 \text{ kg/m}^3$ ) در ساخت بتن سبک بود. در این تحقیق برای ساخت صفحات بتنی مورد نیاز از روش ساخت بتن پیش آکنده بر اساس طرح اختلاط استاندارد ASTM C ۹۳۸ استفاده شد. با توجه به این که مقاومت فشاری بتن در پوشش دهی مهم نیست و فقط پارامترهای سطحی بتن مانند تخلخل است که نقش اصلی را در پوشش دهی نانو ذرات ایفا می کند، از این رو ابتدا قالب بتن با مصالح درشت دانه ی پوکه ی معدنی پر شد. سپس دوغاب ماسه ی سیمان به آن تزریق شد تا بتن حاصل شود. تخلخل نمونه ی بتنی از روش اشباع نمونه و نفوذ آب و اختلاف وزن آن با نمونه ی خشک بر اساس استاندارد ASTM D ۷۰۶۳ به میزان ۲۰ درصد به دست آمد.

### ۴.۲. پوشش دهی نانو ذرات بر بستر بتن

برای تثبیت نانو ذرات بر بستر بتن با استفاده از روش دوغابی ابتدا محلول امولسیون از طریق اختلاط ۱۰۰ میلی لیتر چسب بتن اپوکسی سه جزئی EP۱ شرکت شیمی ساختمان با ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۵ دقیقه و هم زدن آن تهیه شد. سپس امولسیون چسب بر سطح بتن با یک برس به ضخامت ۵ میلی متر مالیده شد. در ادامه سوسپانسیون نانوذرات در محلول آب مقطر - اتانول (با نسبت حجمی ۲۰ درصد) تهیه و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای محیط با دور بالا هم زده شد. سوسپانسیون در حمام اولتراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه برای جدا شدن نانو ذرات

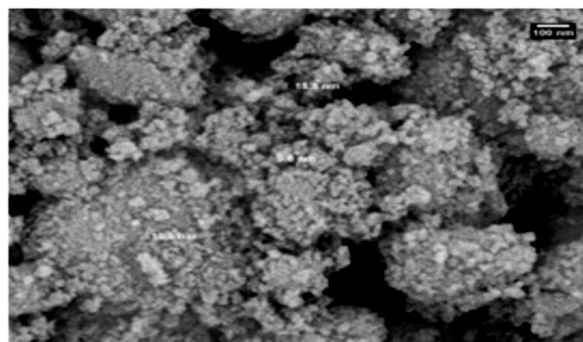


شکل ۳. مقایسه‌ی الگوی XRD،  $TiO_2/Ag$  و  $TiO_2$ .

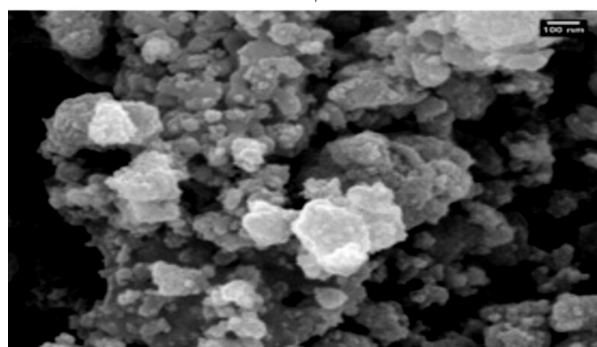
آناتاز حدود  $25/37^\circ$  قرار دارد و از طرفی دیگر موقعیت پیک مشخصه برای ذرات نقره حدود  $64^\circ$ ،  $48/65^\circ$ ،  $38/47^\circ$  است که این نیز به نوبه‌ی خود با بازتاب‌های پراگ مرسوم از مکعب‌های مرکزی نقره هم‌سوست. با توجه به مشخص بودن پیک‌های فاز آناتاز  $TiO_2$  در فتوکاتالیست سنتزی، می‌توان وجود نقره را در این ساختار اثبات نمود. برای بررسی XRD حاوی ترکیبات  $TiO_2$  و اکسیدنقره، این ترکیبات با ترکیبات استاندارد موجود در منابع مطابقت داده شد و نشان‌دهنده‌ی سنتز موفق این نانوکامپوزیت بود.

برای بررسی تخلخل‌سنجی فتوکاتالیست از تحلیل BET توسط دستگاه با مدل  $Belsorp M10$  کشور ژاپن برای اثبات پرشدن فضای خالی (خلل و فرج) درون ساختار  $TiO_2$  با استفاده از Ag استفاده شد. نتایج حاصل از بررسی  $TiO_2$  و  $TiO_2/Ag$  به وسیله‌ی روش جذب و واجذب نیتروژن در شکل ۴ آمده است. با مقایسه‌ی هم‌دمای جذب فتوکاتالیست  $TiO_2/Ag$  سنتزی به خوبی مشخص است که شیب منحنی جذب نسبتاً افزایش یافته است و بر عرض حلقه افزوده شده است. این موضوع بیان‌گر کاهش فضای حفره‌های میکرو است. وقتی  $TiO_2/Ag$  سنتز شد، منجر به تشکیل مزوحفره شد و هم‌دمای هیستریزس را نشان داد. برای بررسی پراکندگی حفره‌ها از روش BJH استفاده شد. در نمودار BJH که در شکل ۴ ب نشان داده شده است، توزیع فراوانی حفره‌ها در  $TiO_2$  قابل بررسی است، که در آن تعداد فراوانی حفره‌ها برابر است با  $r_{peak} = 1/42 nm$  طبق نتایج تحلیل BET. شکل ۴ - ج، مساحت ویژه  $TiO_2$  معادل  $142/36 g/m^2$  به دست آمد. همچنین میانگین قطر حفره‌های آن  $20/84 nm$  و حجم کل حفره‌های آن به ازای گرم نمونه‌ی معادل  $0/21 g/cm^3$  بود. مساحت سطح ویژه و میانگین قطر حفره‌های  $TiO_2/Ag$ ، به ترتیب  $221/46 g/m^2$  و  $15/621 nm$  به دست آمد و این بیان‌گر سنتز موفقیت‌آمیز نانوکامپوزیت، به دلیل افزایش مساحت سطحی و نیز کاهش میزان حفره‌ها بود. با توجه به نتایج تحلیل BET، مساحت سطح ویژه‌ی فتوکاتالیست  $TiO_2$  کمتر از مساحت سطح ویژه‌ی فتوکاتالیست سنتز شده است و نشان‌دهنده‌ی سنتز موفق نانومواد بود.

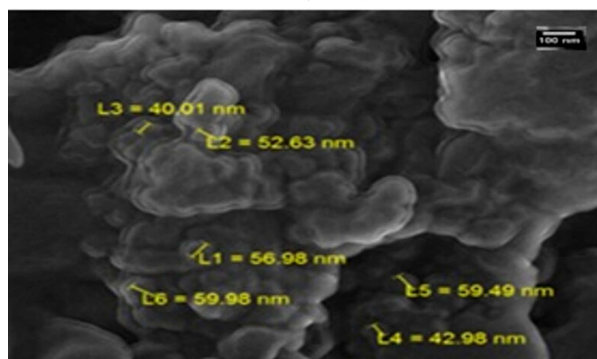
تحلیل طیف‌بینی مادون قرمز - تبدیل فوریه FT-IR برای شناسایی نوع پیوندهای موجود در یک ترکیب، بررسی ساختار و حصول اطمینان از نوع نانوفتوکاتالیست سنتز شده توسط دستگاه Perkin elmer, Spectrom $100$  M کشور آمریکا انجام شد که نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است. دستگاه طیف‌سنجی مورد استفاده ارتعاشات در محدوده‌ی طول موج  $cm^{-2}$   $4000-400$  را اندازه‌گیری کرده است. طبق نتایج به دست آمده برای  $TiO_2$



الف)  $TiO_2$



ب)  $TiO_2/Ag$

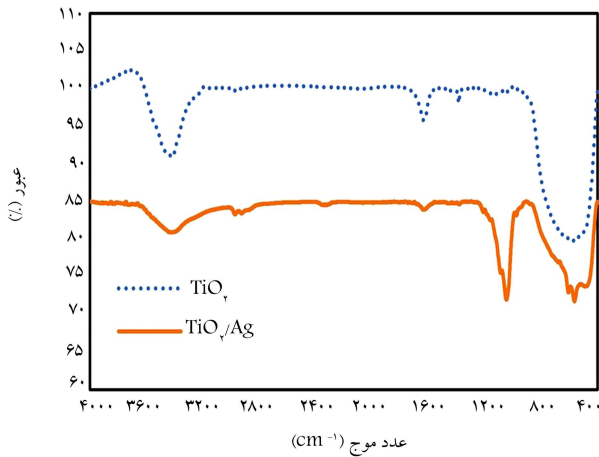


ج) FE-SEM برای نانو کامپوزیت  $TiO_2/Ag$  بر بستر بتنی.

شکل ۲. تصویربرداری SEM و EDS.

فتوکاتالیست مطابق شکل ۲ - الف و ب انجام شد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، میانگین اندازه‌ی نانو ذرات  $TiO_2$  و  $Ag/TiO_2$  به ترتیب  $13/8$  و  $26/8$  نانومتر است. نتایج تصویربرداری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) پس از پوشش نانوذرات بر سطح بتن در شکل ۲ - ج نشان داده شده است. با توجه به تحلیل، همان‌طور که ملاحظه می‌شود یک لایه‌ی نسبتاً یکنواخت از نانو ذرات به ابعاد میانگین حدود  $52$  نانومتر از نانوترکیب  $TiO_2/Ag$  بر روی سطح بتن به درستی پوشش یافته است. اگر چه پوشش یکنواخت در سطح تشکیل شده است، امکان بودن محل‌هایی بدون پوشش در نزدیکی دیواره‌های واکنشگاه وجود دارد.

برای بررسی ساختار کریستالی نانوکامپوزیت  $TiO_2/Ag$  از تحلیل پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) مدل PW $1730$  شرکت فیلیپس هاند استفاده شد که نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. بررسی ساختاری XRD و مقایسه‌ی آن با الگوهای استاندارد، بیان‌گر آن است که فاز  $TiO_2/Ag$  با خلوص بالا و بدون تداخل فازی سنتز شده است. با بررسی نتایج تحلیل، میزان پیک مشخصه‌ی  $2\theta$  برای  $TiO_2$  فاز



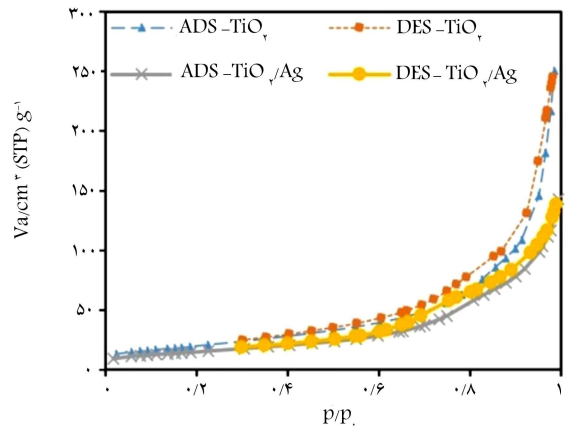
شکل ۵. طیف مادون قرمز  $TiO_2$  و  $TiO_2/Ag$ .

شده است. پیک مشخص در  $1042/62\text{ cm}^{-1}$  به  $(C-H_{Ag} - O - Ti)$  نسبت داده می‌شود. همان طور که در بررسی نتایج حاصل از روش FT-IR مشاهده می‌شود، اغلب پیک‌های مهم ثبت شده‌ی قابل انتظار، در طیف حاصل از FT-IR مشاهده می‌شود. نتایج حاصل از روش FT-IR ثابت می‌کند که پیوند بین  $TiO_2$  با Ag، برای تشکیل یک نانو ترکیب حاصل شده است.

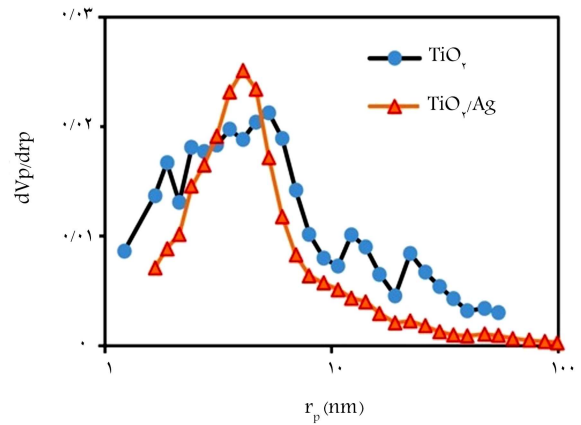
ارزیابی کلی از فتوکاتالیست سنتز شده مؤید آن است که تحلیل‌های مختلف سنتز  $TiO_2/Ag$  را اثبات کرده است. از طرف دیگر خواص فتوکاتالیستی به دلیل کاهش شکاف انرژی ارتقا یافته است که نتایج آزمایش‌های صورت گرفته بر روی پساب واقعی که در ادامه آمده است، نیز این موضوع را تأیید می‌کند.

### ۲.۳. راه‌اندازی اولیه‌ی واکنشگاه بدون عناصر فرایند فتوکاتالیستی

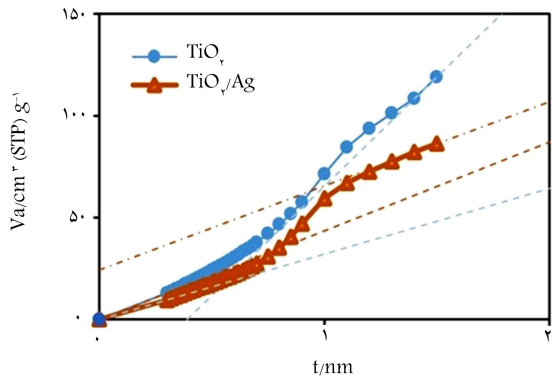
وجود سه فاکتور اکساینده، فتوکاتالیست و نور با شدت مشخص برای انجام فرایند فتوکاتالیستی نیاز است. از این رو، در اولین مرحله‌ی تحقیق تأثیر هر یک از این پارامترها به صورت مستقل و بدون حضور هم‌زمان فاکتور فرایند، برای تصفیه‌ی پساب بالایشگاهی بررسی شد. در مرحله‌ی اول سیستم در حالت با بتن تثبیت شده با نانو ذرات و بدون نور خورشید و بدون لامپ UV راه‌اندازی شد تا اجازه داده شود جذب/واجذب نانو ذرات تثبیت شده بر سطح بتن به تعادل برسد. برای این منظور از شرایط فقط حضور UV، فقط هواده‌ی، سطوح بتنی بدون پوشش نانو ذرات و فقط تابش نور خورشید بررسی شد تا میزان جذب و فراریت ترکیبات آلی پساب تعیین شود. نتایج مربوط به این شرایط راه‌اندازی در شکل ۶ ارائه شده است. با توجه به این‌که سه فاکتور اصلی فرایند فتوکاتالیستی به طور هم‌زمان در سیستم وجود ندارد، بازده سیستم بسیار پایین است و در بهترین شرایط و استفاده از بتن، هواده‌ی و لامپ UV با توان ۳۶ وات بعد از ۲۴ ساعت بیشتر از ۵ درصد بازده حاصل نشده است. از طرفی دیگر آزمایش تعیین بازده حذف با فقط هواده‌ی برای تعیین میزان فراریت ترکیبات آلی از سیستم انجام شد. در این حالت میزان حذف بعد از ۲۴ ساعت در حدود ۳ درصد است. اولین راه‌اندازی سیستم فقط با صفحات بتنی در تاریکی برای تعیین میزان جذب هیدروکربن‌های نفتی توسط بستر بتنی انجام گرفت و در مدت ۴۸ ساعت از راه‌اندازی سیستم بیشترین بازده حذف حدود ۱/۵ درصد بود. این میزان جذب به طور عمده مربوط به بتن و احتمالاً مقدار کمی مربوط به جداره‌های شیشه بود. از طرفی چون بتن به عنوان یک جاذب



الف) جذب-واجذب نیتروژن؛



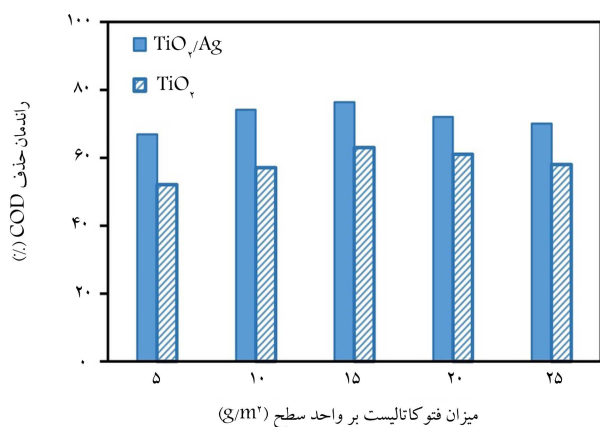
ب) منحنی BJH برای دستیابی به میزان میکرو حفره‌ها؛



ج) منحنی T-Plot برای شناسایی ساختار BET.

شکل ۴. بررسی تخلخل سنجی فتوکاتالیست با آنالیز BET.

پیک‌های IR در مناطق  $538/82\text{ cm}^{-1}$  و بازه‌ی  $45/08 - 1030/420\text{ cm}^{-1}$  مشخصه‌ی حالت‌های متفاوت (به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن) T-O-T-O (Fe و O) در شبکه‌ی فتوکاتالیست است. همچنین پیک ارتعاشی حاصل از T-O-T-O (Al و O) نامتقارن خمشی در  $1384/13\text{ cm}^{-1}$  ارتعاشات گروه  $C_2Al_2$  نامتقارن کششی در  $1636/59\text{ cm}^{-1}$  و  $Al - H_2O_2$  در پیک  $1042/62\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند. بعد از نشان دادن  $TiO_2$  و Ag در ساختار یکدیگر، شدت پیک به  $564/40\text{ cm}^{-1}$  کاهش یافت. این امر بیانگر آن‌است که مقدار قابل توجهی از پیوند O-H در ساختار  $TiO_2$  تخریب شده و Ag جایگزین آن



شکل ۸. تأثیر میزان فتوکاتالیست بر بازده حذف COD.

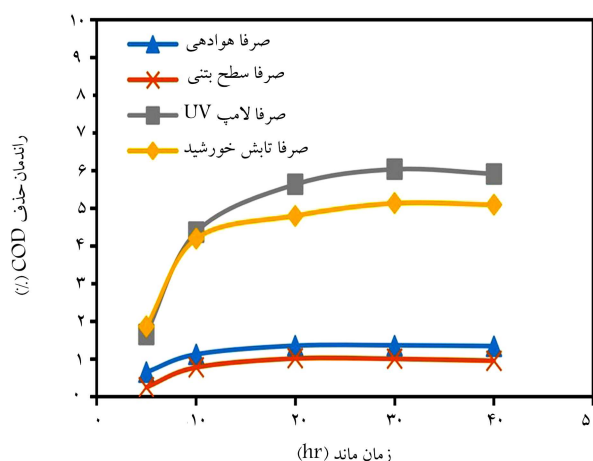
فتوکاتالیست است؛ زیرا در این محدوده سطوح ماده‌ی آلاینده و فتوکاتالیست دارای بارهای غیرهم‌نام‌اند که باعث جذب ذرات آلاینده به فتوکاتالیست می‌شود. [۱۷] نقطه‌ی بی‌باری الکتریکی  $TiO_2$  در pH حدود ۶٫۲۵ است و در pH پایین‌تر از این مقدار حفره‌های مثبت گونه‌های غالب اکسیداسیون هستند؛ درحالی‌که رادیکال‌های هیدروکسیل در pH خنثی و بالاتر بیشتر بوده است و از طرفی دیگر وقتی با نقره تشکیل نانوکامپوزیت می‌دهد، تأثیر pH در حالت اسیدی بیشتر نمایان می‌شود. [۱۸] با توجه به این‌که غالب هیدروکربن‌های نفتی در آب یونیزه نمی‌شوند و فقط ترکیبات قطبی مانند الکل، اسیدهای آلی و از این قبیل موارد که دارای آنیون هیدروکسیل هستند، یونیزه می‌شوند، در شرایط محیط اسیدی، گروه‌های دارای بار منفی جذب فتوکاتالیست می‌شوند و نرخ بازده حذف بیشتر می‌شود. [۱۹] نکته‌ی قابل توجه دیگر آن است که چسب اپوکسی مورد استفاده در این تحقیق، دارای پایداری شیمیایی در شرایط اسیدی و بازی بود و هیچ‌گونه اثرات سوئی بر نانوذرات تثبیت شده بر بستر بتنی نداشت. مقدار pH بعد از واکنش نیز تغییر محسوسی نسبت به pH در ابتدای واکنش نداشت و تغییرات آن در محدوده‌ی  $\pm 0.3$  بود.

### ۳.۳.۳. تأثیر نوع و میزان فتوکاتالیست

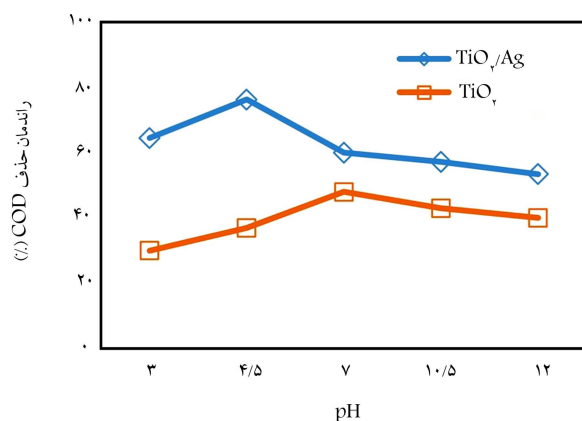
برای سنجش تأثیر میزان فتوکاتالیست  $TiO_2$  در بازده سیستم، صفحات بتنی با بارگذاری جرمی در واحد سطح به میزان ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ گرم بر مترمربع در pH حدود ۴٫۵ و شدت تابش با لامپ ۳۶ وات و COD ورودی  $4150 \text{ mg/L}$  بررسی شد. مطابق شکل ۸ بیشترین بازده حذف در بارگذاری جرمی  $TiO_2/Ag$  به میزان  $15 \text{ gr/m}^2$  حاصل شد و این مقدار به عنوان درصد بهینه انتخاب شد. با افزایش نرخ بارگذاری یا به عبارتی جرم فتوکاتالیست، نرخ بازده حذف به صورت تقریباً خطی افزایش یافت تا در حد  $15 \text{ gr/m}^2$  به بیشترین مقدار خود رسید. اما با افزایش مقدار جرمی فتوکاتالیست به  $20 \text{ gr/m}^2$  تغییر محسوسی مشاهده نشد. ضمناً با توجه به عدم اختلاف قابل توجه بین بارگذاری جرمی در واحد سطح به میزان  $10 \text{ gr/m}^2$  و  $15 \text{ gr/m}^2$  و با توجه به هزینه‌ی فتوکاتالیست‌ها مقدار  $10 \text{ gr/m}^2$  به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. نتایج نشان می‌دهد با افزایش جرم فتوکاتالیست در واحد سطح بیشتر از مقدار بهینه‌ی به دست آمده، چسبیدگی نانو ذرات به یکدیگر (فلوکه شدن) روی می‌دهد که منجر به کاهش تعداد مکان‌های فعال در دسترس در سطح کاتالیست و همچنین پراش نور و در نهایت کاهش بازده شده است. [۱۸]

### ۳.۳.۳. تأثیر نوع منبع تابش

بازده واکنشگاه فتوکاتالیستی با لامپ UV-A و تحت تابش نور خورشید در بارگذاری جرمی فتوکاتالیست در واحد سطح به میزان  $10 \text{ gr/m}^2$  در pH حدود



شکل ۶. نتایج آزمایش‌های شاهد.



شکل ۷. تأثیر pH در بازده حذف COD.

آلی شناخته نمی‌شود، می‌توان گفت که جذب تأثیر چندانی بر بازده نداشته است. در مرحله‌ی بعد، راه‌اندازی سیستم با صفحات بتنی تثبیت شده با  $TiO_2/Ag$  و بدون حضور لامپ برای تعیین میزان جذب بر نانوکاتالیست تثبیت شده انجام گرفت و این بار بازده حذف در مدت ۴۸ ساعت حدود ۹٪ بود. این مقدار حذف در همان ساعات اولیه بود؛ زیرا عمده فرایند جذب در چند ساعت اول فرایند انجام گرفت.

### ۳.۳. بررسی عوامل مؤثر بر سیستم فتوکاتالیستی

عوامل لازم برای شروع واکنش‌های فتوکاتالیستی راه‌اندازی شد و به بررسی تأثیر عوامل مورد نظر بر بازده سیستم پرداخته شد.

#### ۱.۳.۳. تأثیر pH

برای تعیین تأثیر pH در فرایند فتوکاتالیستی، pH در محدوده‌ی ۳ تا ۱۲ بررسی شد. مطابق شکل ۷ بیشترین بازده سیستم در pH برابر ۴٫۵ حاصل شد و در pH های پایین‌تر بازده کمتر از این مقدار بود. خصوصیات ماده‌ی آلاینده و فتوکاتالیست در تعیین pH بهینه در فرایندهای فتوکاتالیستی مؤثر است. مواد آلاینده در محیط‌های آبی متفاوت دارای بار الکتریکی مختلفی هستند که این بار الکتریکی به نقطه‌ی بی‌باری الکتریکی ( $pH_{zpc}$ ) هر ماده‌ی وابسته است. سطح مواد در pH پایین‌تر از این نقطه، دارای بار الکتریکی مثبت و در pH بالاتر دارای بار الکتریکی منفی هستند. [۱۳] بیشترین بازده حذف در محدوده‌ی pH بین  $pH_{zpc}$  ماده‌ی آلاینده و

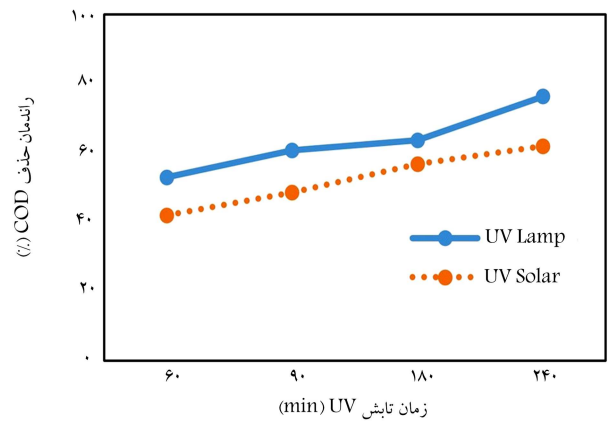
جدول ۲. نتایج سایر محققان در استفاده از فرایند فتوکاتالیستی برای حذف هیدروکربن‌های نفتی از پساب آلود.

مرجع	بازده	منبع		غلظت	
		زمان تابش (min)	تابش/توان (W)	اولیه (mg/l)	نمونه
[۲۱]	٪۹۰ COD	۱۲۰	خورشید	۱۰۰	پساب سنتزی
[۱۷]	٪۹۰ TOC	۶۰	خورشید	۱۰۰	پساب سنتزی
[۱۴]	٪۹۰ COD	۱۲۰	لامپ UV/۴۰۰	۲۲۰	پساب پالایشگاه
[۲۲]	٪۱۰۰ TPH	۱۵	خورشید	۱۰۰	آب زیرزمینی آلوده
[۲۳]	٪۹۰ TOC	۷ روز	خورشید	۱۵۰	آب آلوده دریا
[۱۳]	٪۹۰ COD	۲۴۰	لامپ UV/۴۰۰	۱۸۰	پساب پالایشگاه
[۳]	٪۱۰ TPH	۲۰۰	لامپ UV	۷۶	پساب سنتزی
[۲۲]	٪۷۸ TPH	۲۰۰	لامپ UV/۷۵۰ لوکس	۷۶	پساب سنتزی
	٪۷۶ COD	۲۴۰	لامپ UV-۳۶	۴۱۵	پساب پالایشگاه
	٪۶۲ COD	۲۴۰	خورشید	۴۱۵	پساب پالایشگاه

در این رابطه  $I_s$  و  $I_t$  به ترتیب شدت تابش اندازه‌گیری شده در داخل و خارج واکنشگاه نوری است.  $T$  متوسط ضریب عبور نور از پوشش واکنشگاه است که مقدار آن برای نور UV-A و مرئی خورشید، طی راه‌اندازی یک روزهی سیستم در بهار از ساعت ۹ صبح تا ۵ بعدازظهر به مدت ۸ ساعت به طور متوسط معادل ۵ ساعت تابش لامپ UV با شدت تابش ثابت  $30 \text{ w/m}^2$  بود. همان طور که در شکل ۹ ملاحظه می‌شود، بازده سیستم در حالت تابش با لامپ در مقایسه با تابش با نور خورشید از  $76/3$  به  $64/1$  درصد کاهش یافت. نتایج بازده حذف برای این بررسی بیان‌گر موفقیت نانوکامپوزیت  $TiO_2/Ag$  در جذب مرئی نور خورشید بود. ضمن این‌که در این حالت از هیچ‌گونه اکسندهی جانبی در فرایند استفاده نشد. نتایج نشان داد طی سه بار تکرار آزمایش در مدت زمان  $240$  دقیقه، بازده حذف در شرایطی که از  $TiO_2/Ag$  استفاده شود، حدود  $45$  درصد در شرایط نور مرئی خورشید و  $25$  درصد در شرایط استفاده از لامپ UV نسبت به فتوکاتالیست تجاری  $TiO_2$  بیشتر است. دلیل اصلی این فاکتور نیز کاهش شکاف انرژی به ترتیب در حالت استفاده از نور خورشید و لامپ UV بود.  $TiO_2$  به دلیل شکاف باندی انرژی زیاد آن در برابر نور مرئی غیرفعال می‌ماند، به همین دلیل استفاده از آن در مقابل نور خورشید کارایی بالایی ندارد. [۲۰]

#### ۴.۳.۳. سازوکار تجزیه‌ی فرایند

برای تعیین دقیق ترکیبات میانی تولیدی در طول فرایند و سازوکار تجزیه‌ی هیدروکربن‌های نفتی موجود در پساب آلوده، آزمایش GC-Mass در شرایط بهینه بر روی نمونه‌ی پساب اولیه و تصفیه شده انجام گرفت. با توجه به مقادیر طیف‌های آزمایش، پیک‌های محسوسی از ترکیبات ساختار در واکنشگاه فتوکاتالیستی حذف شده است. طبق تحلیل نتایج به دست آمده از داده‌های GC-Mass، حذف ترکیبات آلی و پیوندهای مولکولی میانی صورت گرفته و به عبارتی بخش ترکیبات آروماتیک حذف شده است و در مقابل به دلیل تنوع ترکیبات موجود در پساب‌های نفتی، حذف اسیدهای چرب و ترکیبات آلیفاتیک به دلیل ساختار قوی و پیچیده‌تر، به میزان کمتری صورت گرفته است. در این راستا طی فرایند ساده‌سازی و تخریب در



شکل ۹. مقایسه‌ی بازده سیستم با UV خورشید و لامپ UV-A.

$4/5$  و COD ورودی  $415 \text{ mg/L}$  بررسی شد که نتایج آن در شکل ۹ ارائه شده است. برای این منظور از نور ماوراء بنفش با استفاده از لامپ UV-A به عنوان منبع تابش مصنوعی و در حالت دیگر از منبع طبیعی خورشید در طی ساعات و روزهای مشخص استفاده شد. بیشینه پرتوافکنی لامپ UV-A در طول موج معادل  $365 \text{ nm}$  بود که شدت تابش لامپ به میزان  $520 \text{ mw/cm}^2$  تعیین شد. در ادامه برای استفاده از خاصیت تصفیه به کمک نور خورشید، واکنشگاه در محوطه‌ی باز دانشگاه خوارزمی در مرکز شهر تهران و ارتفاع از سطح دریا  $180 \text{ m}$  مستقر شد. شدت تابش متوسط در یک روز بهاری به میزان متوسط  $18/26 \text{ w/m}^2$  تعیین شد. برای نرمال کردن تغییرات شدت تابش در طول زمان راه‌اندازی واکنشگاه نوری از زمان تابش معادل استفاده شد. با توجه به این‌که مقدار تابش در بیرون و درون واکنشگاه در حالت استفاده از نور خورشید، به واسطه‌ی وجود پوشش شیشه‌ی در واکنشگاه متفاوت بود، بنابراین میزان درصد عبوری نور مطابق رابطه‌ی ۱ تعیین شد.

$$T = \frac{I_s}{I_t} \quad (1)$$

موفقیت آمیز کریستال های Ag در ساختار نانوکامپوزیت است. نتایج BET نشان داد که وقتی  $TiO_2/Ag$  سنتز می شود، حفره ها به مروحفره تبدیل شدند.

- بررسی تأثیر pH در بازده سیستم در محدوده ی ۳ تا ۱۲ نشان داد که در pH حدود ۴/۵ بازده حذف به بالاترین میزان خود رسید.
- تأثیر بارگذاری جرمی نانوذرات  $TiO_2/Ag$  بر روی صفحات بتنی نشان داد که بیشترین بازده حذف در بارگذاری جرمی  $TiO_2/Ag$  به میزان  $۱۵ gr/m^2$  است.
- طی سه بار تکرار آزمایش در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه، بازده حذف در شرایطی که از  $TiO_2/Ag$  استفاده شود، حدود ۴۵ درصد در شرایط نور مرئی خورشید و ۲۵ درصد در شرایط استفاده از لامپ UV نسبت به فتوکاتالیست تجاری  $TiO_2$  بیشتر است.
- مقایسه ی نتایج این تحقیق با تحقیقات مشابه در جدول ۲ ارائه شده است.

ساختار آن، به ترتیب مقادیر حذف شده شامل ترکیبات اولیک اسید ( $C_{18}H_{32}O_2$ )، هیتادین ( $C_{11}H_{22}O_2$ )، اتانول ( $C_6H_{12}O_2$ )، استیک اسید ( $C_6H_{12}O_2$ )، اتیل بنزن ( $C_8H_{10}$ ) و بنزن ( $C_6H_6$ ) است. با اعمال فرایند فتوکاتالیستی بر پساب نفتی، فعالیت رادیکال های هیدروکسیل و حلقه های ساختاری تشکیل شده دچار شکستگی و کاهش غلظت ترکیبات می شوند.

#### ۴. نتیجه گیری

خلاصه ی نتایج حاصل از این تحقیق به شرح زیر است:

- نتایج آزمایش SEM پوشش نسبتاً یکنواخت نانوذرات  $TiO_2/Ag$  بر سطح بتن سبک را نشان داد. الگوی XRD فتوکاتالیست سنتز شده، نشان دهنده ی سنتز

#### منابع (References)

1. Garoma T., Gurol, M.D., Osibodu, O. and et al. "Treatment of groundwater contaminated with gasoline components by an ozone/UV process", *Chemosphere*, **735**, pp. 825-831 (2008).
2. Ghasemi Z., Younesi, H. and Zinatizadeh, A.A. "Kinetics and thermodynamics of photocatalytic degradation of organic pollutants in petroleum refinery wastewater over nano-TiO2 supported on Fe-ZSM-5", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **65**, pp. 357-366 (2016).
3. Ghidossi R., Veyret, D., Scotto, J.L. and Moulin, L. "Ferry oily wastewater treatment", *Separation and Purification Technology*, **643**, pp. 296-303 (2009).
4. Ani I. J., Akpan, U.J., Olutoye, M.A. and et al. "Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by  $TiO_2$  and ZnO-based photocatalysts: Recent development", *Journal of Cleaner Production*, **205**, pp. 930-954 (2018).
5. Jafarnejad S. and Jiang, S.C. "Current technologies and future directions for treating petroleum refineries and petrochemical plants (PRPP) wastewaters", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7**, pp. 103326 (2019).
6. Khan W.Z., Najeeb, I., Tuiyebayeva, M. and et al. "Refinery wastewater degradation with titanium dioxide, zinc oxide, and hydrogen peroxide in a photocatalytic reactor", *Process Safety and Environmental Protection*, **94**, pp. 479-486 (2015).
7. Gumy D., Rincon, A.G., Hajdu, R. and et al. "Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed  $TiO_2$  catalysts study", *Solar Energy*, **8010**, pp. 1376-1381 (2006).
8. de Oliveira C.P.M., Viana, M.M., Amaral, M.C.S. "Coupling photocatalytic degradation using a green  $TiO_2$  catalyst to membrane bioreactor for petroleum refinery wastewater reclamation", *Journal of Water Process Engineering*, **34**, pp. 10193 (2020).
9. Delnavaz, M., Ayati, A., Ganjidoust, H. and et al. "Kinetics Study of photocatalytic process for the treatment of phenolic wastewater by  $TiO_2$  nano powder immobilized on concrete surfaces", *Toxicological & Environmental Chemistry*, **946**, pp. 1086-1098 (2012).
10. Onkani, S. P., Diagboya, P.N., Mtunzi, F.M. and et al. "Comparative study of the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol under UV irradiation using pristine and Ag-doped species of  $TiO_2$ , ZnO and ZnS photocatalysts", *Journal of Environmental Management*, **260**, pp. 110145 (2020).
11. Abbad, S., Guergouri, k., Gazaout, S. and et al. "Effect of silver doping on the photocatalytic activity of  $TiO_2$  nanopowders synthesized by the sol-gel route", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, pp. 103718 (2020).
12. and Surawathanawises, K. Meesombad, K., Techapiesanchaenokij, R., "Chemical composition, microstructure, bandgap energy and electrocatalytic activities of  $TiO_2$  and Ag-doped  $TiO_2$  powder synthesized by solution combustion technique", *Ceramics International*, **44**, pp. 228-232 (2018).
13. Saïen, J. and Nejati, H. "Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions", *Journal of Hazardous Materials*, **1481-2**, pp. 491-495 (2007).
14. Shahrezaei, F., Mansouri, Y., Lorestani Zinatizadeh, A.A. and et al. "Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using  $TiO_2$  nanoparticles", *Powder Technology*, **221**, pp. 203-212 (2012).



15. Shukla, P.R., Wang, S. Ang, H.M. and et al. "Photocatalytic oxidation of phenolic compounds using zinc oxide and sulphate radicals under artificial solar light", *Separation and Purification Technology*, **703**, pp. 338-344 (2010).
16. Adams, W.A. and Impellitteri, C.A. "The photocatalysis of N,N-diethyl-m-toluamide (DEET) using dispersions of Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> particles", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **202** 15, pp. 28-32 (2009).
17. Vargas, R. and Núñez, O. "Photocatalytic degradation of oil industry hydrocarbons models at laboratory and at pilot-plant scale", *Solar Energy*, **842**, p. 345-351 (2010).
18. Delnavaz, M., Ayati, B., Ganjidoust, H. and et al. "Optimization of photo-catalytic process by TiO<sub>2</sub> nano powder on concrete surface for treatment of phenolic wastewater", *Environmental Engineering and Management Journal*, **1010**, pp. 1459-1466 (2011).
19. Miranda-Garcia, N., Suárez, B., Sánchez, J.M. and et al. "Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO<sub>2</sub> in a solar pilot plant", *Applied Catalysis B: Environmental*, **1033-4**, pp. 294-301 (2011).
20. Qaderi Zefrehel, F., Ayati, B., Ganjidoust, H. and et al. "Photocatalytic process in dye wastewater treatment and determination of its optimum condition", *Sharif Journal of Civil Engineering*, **30-24.1**, pp. 129-136 (In Persian) (2014).
21. Chan, A.H.C., Chan, C.K., Barford, J.P. and Porter, J.F. "Solar photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of benzoic acid containing wastewater", *Water Research*, **375**, pp. 1125-1135 (2003).
22. Ghaly, M.Y., Jamil, T.S., El-Seesy, I.E. and et al. "Treatment of highly polluted paper mill wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nano TiO<sub>2</sub>", *Chemical Engineering Journal*, **1681**, pp. 446-454 (2011).
23. Vela, N., Martinez-Menchón, M., Navarro, G. and et al. "Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from groundwater by heterogeneous photocatalysis under natural sunlight", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **232**, pp. 32-40 (2012).