

حذف بنزن و تولوئن از آب شور به روش ترکیبی غشایی و نانوفتوکاتالیست

مریم تقی‌زاده، داریوش یوسفی کبریا* و فرهاد قادری

گروه محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۱/۲ تاریخ پذیرش: ۹۷/۶/۴

چکیده

آلودگی منابع آب شور توسط هیدروکربن‌های نفتی، از مشکلات مهم در تامین آب سالم از منابع آب نامتعارف برای مصارف آشامیدنی و بهداشتی است. در این تحقیق به منظور تصفیه هیدروکربن‌های آروماتیک بنزن و تولوئن از آب شور از روش ترکیبی غشایی و نانوفتوکاتالیست در فرآیند اسمز مستقیم استفاده شد. میزان شار عبوری از غشا و تصفیه آلاینده محلول خوراک با سه نوع غشا مختلف (CTA، PES، CTA و اصلاح شده با TiO_2) مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی مشخصات غشا آزمایشات SEM و EDX انجام گرفت. براساس نتایج به دست آمده، میزان حذف هریک از آلاینده‌های تولوئن و بنزن در روش ترکیبی به ترتیب ۷۴ و ۴۱٪ مشاهده گردید و همچنین استفاده از غشا اصلاح شده با ذرات نانوفتوکاتالیست علاوه بر کاهش گرفتگی غشا و افزایش شار عبوری، موجب بهبود راندمان حذف آلاینده‌های بنزن و تولوئن در محلول خوراک شده است.

کلمات کلیدی: هیدروکربن‌های آروماتیک، آب شور، غشایی، نانوفتوکاتالیست، اسمز مستقیم

مقدمه

دریاها، رودخانه‌ها و غیره) و زیرزمینی می‌گردد. هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAH) ترکیباتی دارای دو یا چند حلقه‌ای آروماتیک را شامل می‌شوند و دسته بزرگی از ترکیبات سرطان‌زا هستند که در همه جا به‌عنوان آلاینده‌های محیطی از جمله آب، هوا و خاک دیده می‌شوند و به‌واسطه مقاومتشان در محیط‌های مختلف برای سلامتی انسان مضر هستند [۱-۷].

افزایش مصرف بی‌رویه ناشی از پیشرفت فن‌آوری در صنعت، موجب تخریب روزافزون محیط زیست شده است. از جمله آلوده‌کننده‌های اصلی محیط زیست پساب‌های تصفیه نشده هستند که اگر به‌طور اصولی و منطبق بر موازین بهداشتی تصفیه و دفع نگردند، موجب آلودگی شدید محیط زیست و ایجاد انواع بیماری‌ها خواهند شد. دفع پساب به محیط زیست سبب آلوده شدن آب‌های سطحی (نظیر

اسمز مستقیم با داشتن مزایا زیاد، دارای چالش‌هایی نظیر انتخاب غشا مناسب، محلول کششی مناسب، گرفتگی غشا در زمان بهره‌برداری و تخلیه پساب تولیدی است که پژوهشگران در تلاش برای رفع این چالش‌ها هستند [۲۸-۳۱]. روش‌های مختلفی به منظور اصلاح غشا برای بهبود خصوصیات سطح غشا گزارش شده است. به‌عنوان مثال ترکیب پلیمرهای آبدوست یا افزودن نانوذرات به ترکیب غشا [۳۲]، روش‌های شیمیایی [۳۳-۳۵]، تثبیت پلیمرها با بخش آبدوست بر روی سطح غشا به‌روش پوشش [۳۶] و همچنین در سال‌های اخیر، استفاده از نانو ذرات غیر آلی در ساخت غشا بسیار مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از نانوذرات در ساخت غشا به‌علت برهم‌کنش بین سطح نانوذرات با زنجیره پلیمری غشا موجب تولید غشا با ساختاری مطلوب می‌شود. همچنین این روش به‌علت خصوصیت آبدوستی بالا موجب کاهش گرفتگی می‌شود [۳۷-۳۸].

Li و همکارانش غشا ترکیبی را به‌روش توزیع نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم TiO_2 در ترکیب غشا تهیه کردند و خصوصیات ساختاری و راندمان دبی عبوری از غشا را مورد بررسی قرار دادند [۳۹]. در مطالعه‌ای دیگر We و همکارانش تاثیر نانو ذرات TiO_2 بر روی مورفولوژی و راندمان غشا ترکیبی $PES-TiO_2$ را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آنها نشان داد که آبدوستی، توانایی ضد باکتریایی، مقاومت گرمایی و مکانیکی غشا با افزایش TiO_2 بهبود می‌یابد [۴۰-۴۱]. سیرینوپونگ و همکارانش مطالعه‌ای بر روی ساخت و خصوصیات غشا اسمز مستقیم $PSF-TiO_2/GO$ انجام دادند. نتایج نشان داد ترکیب نانو ذرات با غشا موجب افزایش آبدوستی سطح غشا، شار عبوری بالاتر از غشا می‌شود [۴۱].

در ۲۰ سال اخیر فرآیندهای غشایی نسبت به سایر روش‌های متداول پیشرفت وسیع‌تری داشته‌اند. غشا محیط متخلخل از جنس مواد پلیمری، سرامیکی یا فلزی است که با عبور انتخابی ذرات عمل جداسازی را انجام می‌دهد و میزان عبور سیال از غشا به خواص فیزیکی و شیمیایی آن بستگی دارد. روش جداسازی غشایی می‌تواند برای جداسازی ذرات با اندازه بسیار کم، آب تولید شده با مقدار زیاد مواد نفتی و دبی جریان بالای $150 m^3/hr$ ، با سایر روش‌های پیشرفته تصفیه کامل شود، در نتیجه برای سکوها دریایی و تجهیزات غیر خشکی مناسب است [۸]. در سال‌های اخیر، بین فرآیندهای غشایی فرآیند اسمز مستقیم^۱ به‌عنوان گزینه شیرین‌سازی آب مورد توجه قرار گرفته است، زیرا به انرژی کمتری در هر مترمکعب آب نیاز دارد [۹-۱۲]. هزینه‌های مورد نیاز برای ساخت پیلوت اسمز مستقیم بسیار کمتر از روش‌های دیگر، حتی سیستم اسمز معکوس است و در مقایسه با اسمز معکوس، دارای گرفتگی غشا، ابعاد و تخلیه پسماند کمتری است [۱۳-۱۵ و ۸].

اسمز مستقیم نوعی فرآیند اسمز طبیعی است که در آن به‌دلیل تفاوت بین فشار اسمزی بین دو محلول با غلظت‌های متفاوت، محلول با غلظت پایین (محلول خوراک جهت نمک‌زدایی) از یک غشا نیمه تراوا عبور کرده و به‌سمت محلول با غلظت بالا (محلول کششی) نفوذ می‌کند [۱۶-۱۷]. روش اسمز مستقیم راه حلی برای مشکل پساب تولید شده در سایر فرآیندهای شیرین‌سازی است. به‌وسیله تولید گرادیان فشار اسمزی بالا در امتداد غشا، اسمز مستقیم می‌تواند دبی جریان بالاتری ایجاد کند و بنابراین حجم پساب کمتری تولید می‌کند. فناوری اسمز مستقیم برای شیرین‌سازی فرآیندی اقتصادی و قابل اعتماد نسبت به فرآیندهای متداول حرارتی است [۱۱ و ۱۲].

1. Forward Osmosis
2. Polyethersulfone
3. Polysulfone

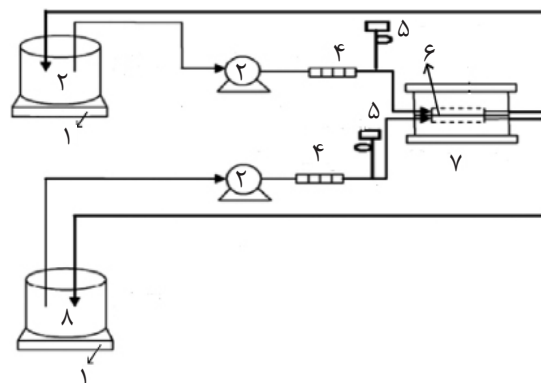
کاهش آلاینده‌های هیدروکربنی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

پایلوت اسمز مستقیم و بررسی عملکرد غشا

در این پژوهش برای بررسی عملکرد غشا از یک سیستم آزمایشگاهی استفاده شد (شکل ۱). محفظه اصلی از جنس پلکسی گلاس از دو محفظه مجزا هر یک با ابعاد ۸ cm عرض، ۱۲ cm طول و ۱ cm عمق برای ورود و خروج جریان ساخته شد و با غشای اسمز مستقیم (با سطح موثر ۹۶ cm²) از هم جدا گردید. محلول خوراک و محلول کششی هر یک به‌طور مجزا با پمپ دیافراگمی با سرعت یکسان به محفظه غشایی مربوطه هدایت می‌شود و پس از تماس با سطح غشا از آن خارج می‌شود و به ظرف اولیه خود بازچرخانی می‌شود. به منظور کنترل دقیق فشار در هر دو سمت محفظه غشا از فشارسنج استفاده شد. همچنین به منظور عبور نور UV^۱ برای فعال‌سازی فتوکاتالیست TiO₂، قسمت بالای محفظه خوراک با شیشه کوارتز پوشانده شد.

به منظور فعال‌سازی فتوکاتالیست TiO₂ از ۴ لامپ UV، هریک با توان ۲۵ وات از نوع C با طول موج کمتر از ۲۸۰ nm ساخت کشور تایوان که به‌صورت موازی در کنار هم قرار گرفته‌اند، استفاده شد.



شکل ۱ نمایشی از اجزای راکتور اسمز مستقیم: ۱- همزن مغناطیسی، ۲- محلول خوراک، ۳- پمپ دیافراگمی، ۴- اندازه‌گیری جریان، ۵- اندازه‌گیری فشار و دما، ۶- غشا، ۷- سل غشا اسمز مستقیم، ۸- محلول اسمزی

بیشتر مطالعات ذکر شده بر روی تغییر خصوصیات غشا انجام شده و در خصوص فعال‌سازی خصوصیت فتوکاتالیستی نانو ذرات TiO₂ بررسی‌های کمتری صورت گرفته است و مطالعات کمی بر روی فعال‌سازی نانوذرات فتوکاتالیستی غشا به منظور حذف آلاینده‌های هیدروکربنی از آب آلوده انجام شده است [۴۲-۴۴]. از آنجایی که یکی از معضلات محیط زیست در سیستم شوری زدایی آب‌های آلوده به هیدروکربن‌های نفتی به‌روشن‌غشایی وجود آلاینده در پساب خروجی است و TiO₂ معمول‌ترین فتوکاتالیستی است که به‌علت راندمان حذف بالا، مقرون به صرفه بودن، پایداری شیمیایی و سمیت کم در تصفیه آب مورد استفاده قرار می‌گیرد و می‌تواند به‌طور کامل آلاینده‌های آلی را به آب و دی‌اکسید کربن تجزیه کند [۴۰-۴۷]، تلفیق نانو ذرات TiO₂ و غشا می‌تواند دبی عبوری از غشا، حذف آلاینده و مقاومت در برابر گرفتگی را افزایش دهد، بنابراین در این تحقیق برای اولین بار کاربرد غشا اصلاح شده با فتوکاتالیست TiO₂ در سیستم اسمز مستقیم انجام گرفت. بررسی آب‌دوستی غشاهای مورد مطالعه نیز در این تحقیق از طریق مطالعه شار عبوری و زاویه تماس انجام گرفت و راندمان سیستم اسمز مستقیم به‌تنهایی (با غشاهای CTA و PES) و تغییرات شار عبوری از سه نوع غشای CTA، PES و CTA اصلاح شده با TiO₂ و میزان کارایی در

TiO₂ و PES TFC^۴ خریداری شده از کشور آمریکا استفاده شده است. غشاهای CTA و CTA-TiO₂ نیز از مرکز رشد دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل خریداری شد و روش تهیه غشا در مطالعات پیشین آورده شده است [۱۸]. کلیه غشاها قبل از شروع آزمایشات ۲۴ hr در آب مقطر قرار داده شدند و سپس مورد آزمایش قرار گرفتند. برای بررسی راندمان سیستم اسمز مستقیم در هر آزمایش از یک غشا جدید به مدت ۳ hr استفاده شد. نانو ذرات TiO₂ (ساخت شرکت US Research Nano materials) با خلوص ۹۹٪ مورد استفاده قرار گرفت و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق با خلوص ۹۹٪ از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد. به منظور شناسایی مشخصات غشا نیز آزمایشات SEM و EDX انجام گرفت.

روش‌های آزمایش

اندازه‌گیری آلاینده بنزن و تولوئن در نمونه‌های محلول کششی و خوراک با دستگاه GC مدل Hewlett Packard 6890 انجام شد. ستون GC از نوع (۳۰ m، ۰/۲۵ mm، ۰/۲۵ μm) BP-5 و گاز نیتروژن به‌عنوان گاز حامل استفاده شد.

برنامه آزمایش‌ها

کلیه آزمایش‌ها مطابق جدول ۱ انجام شد.

نتایج و بحث

به منظور ارزیابی اثربخشی اصلاح و تایید حضور ذرات TiO₂ روی سطح غشا، از عکس SEM استفاده شد. شکل ۲ توزیع و تثبیت ذرات آب‌دوست TiO₂ بر سطح غشا CTA را نشان می‌دهد. به‌علت تماس دائمی سطح غشا با آب، حضور ذرات TiO₂ به‌عنوان گروه‌های آب‌دوست روی سطح، ویژگی آب‌دوستی سطح غشا را افزایش می‌دهد و موجب افزایش نفوذپذیری غشا می‌شود.

اندازه‌گیری شار عبوری در فرآیند اسمز مستقیم

برای بررسی میزان شار عبوری در عملکرد فرآیند اسمز مستقیم تغییرات وزن خوراک در یک بازه زمانی مشخص اندازه‌گیری شد و با رابطه ۱ تعیین گردید.

$$J_w = \frac{\Delta V_{feed}}{A_s \Delta t} = \frac{\Delta m_{feed}}{A_s \Delta t \rho_{feed}} \quad (1)$$

در این رابطه ΔV_{feed} و Δm_{feed} به ترتیب تغییرات حجم و وزن خوراک و همچنین ρ_{feed} چگالی خوراک، A_s مساحت سطح فعال غشا و Δt بازه زمانی انجام فرآیند است. تمام آزمایش‌ها با ۳۰۰ cc محلول کششی و محلول خوراک اولیه در دمای ثابت ۲۰ °C انجام شد.

محلول کششی و محلول خوراک

تاکنون مطالعات زیادی بر روی محلول‌های کششی غیر آلی، محلول‌های کششی ترمولیت و ... انجام شده است [۱۰-۱۱]. از بین این ترکیبات، محلول کششی غیر آلی به‌علت انحلال‌پذیری بالا، هزینه کم و فشار اسمزی بسیار مورد توجه بوده است، اما تنها محدودیت آن انتشار نمک به‌صورت معکوس است [۱۵-۱۷ و ۱۲]. در این تحقیق به منظور راندمان بهتر و به حداقل رساندن انتشار نمک، و قابلیت بازیابی آسان از شوینده غیر یونی TX-100^۱ به‌عنوان محلول کششی استفاده شد. این نوع محلول کششی برای پساب‌هایی با TDS^۲ بالای ۳۵۰۰۰ mg/L می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. از ترکیب شوینده غیر یونی TX-100 و Na₃PO₄·12H₂O به نسبت وزنی ۱ به ۱۰۰۰ (۰/۵ میلی‌مولار TX-100 و ۰/۵۵ مولار Na₃PO₄) به‌عنوان محلول کششی استفاده شد و با افزودن اسید فسفریک در pH=8 تنظیم شد و به مدت ۲۴ hr قبل از شروع آزمایش روی هم‌زن قرار گرفت. از دو نوع محلول خوراک آب مقطر و آب شور مصنوعی (نمک NaCl با غلظت TDS= 35000 ppm حاوی هیدروکربن‌های آروماتیک با نسبت مساوی بنزن و تولوئن) استفاده شد.

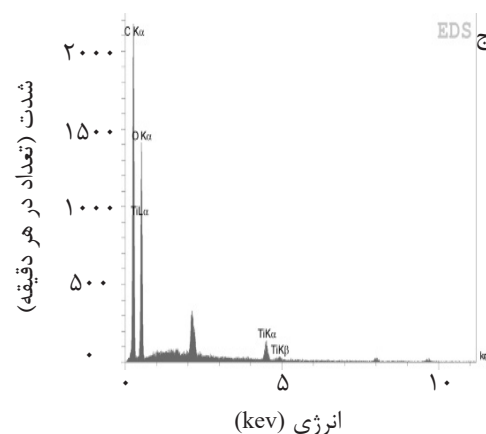
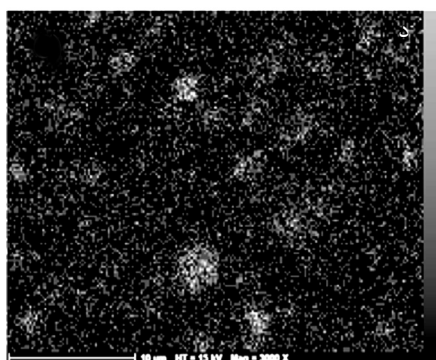
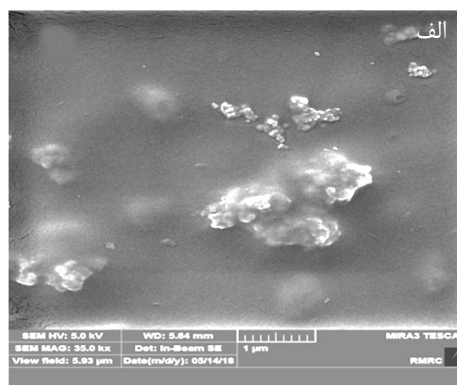
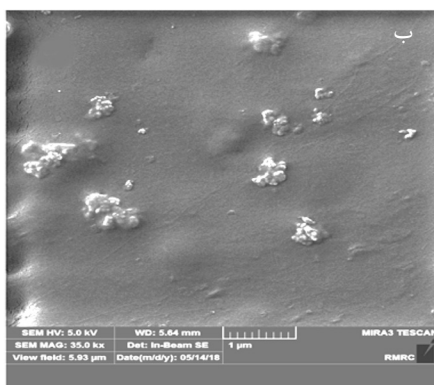
غشاهای مورد استفاده

از سه غشای متقارن CTA^۳ و CTA اصلاح شده با

1. Triton X-100
2. Total Dissolved Solid
3. Cellulose TriAcetate
4. Polyethersulfone Thin Film Composite

جدول ۱ برنامه آزمایش‌ها

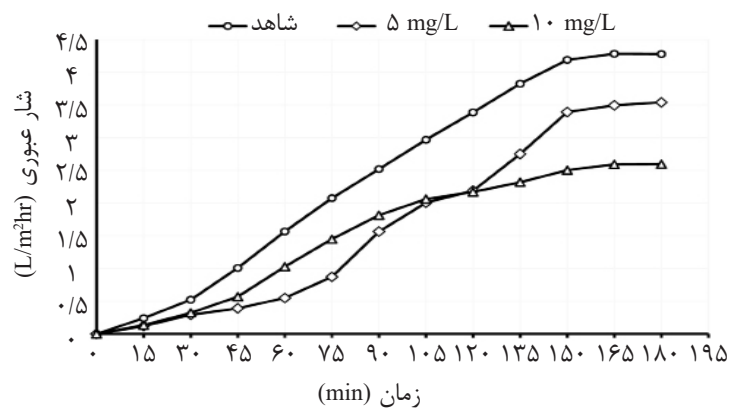
زمان آزمایش (hr)	نوع غشا	محلول خوراک			ردیف
		بنزن و تولوئن (mg/L)	غلظت شوری (mg/L)	نوع	
۳	PES	صفر	صفر	آب مقطر	۱
۳	PES	۵	۳۵۰۰۰	آب شور	۲
۳	PES	۱۰	۳۵۰۰۰	آب شور	۳
۳	CTA	صفر	صفر	آب مقطر	۴
۳	CTA	۵	۳۵۰۰۰	آب شور	۵
۳	CTA	۱۰	۳۵۰۰۰	آب شور	۶
۳	CTA+TiO ₂	۱۰	۳۵۰۰۰	آب شور	۷
۳	CTA+TiO ₂	۵	۳۵۰۰۰	آب شور	۸



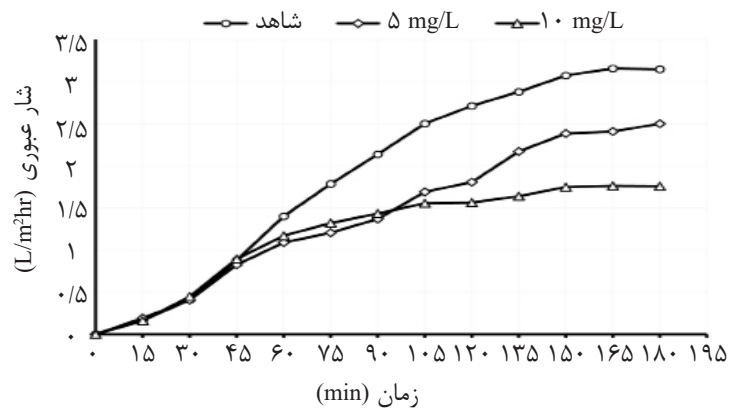
شکل ۲ الف) تصویر سطح غشا CTA اصلاح شده با TiO₂، ب) SEM با بزرگ‌نمایی بیشتر، ج) EDX و د) طیف EDX

نشان می‌دهد و نتایج به‌دست آمده با نتایج سایر محققین همخوانی دارد [۴۱ و ۳۹]. تغییرات شار عبوری براساس غشاهای مورد استفاده در شکل‌های ۳ و ۴ ارائه گردید. مطابق شکل میزان کل شار عبوری در مدت زمان ۱۸۰ min مورد بررسی قرار گرفت.

به منظور اطمینان از توزیع یکنواخت نانو ذرات TiO₂ بر روی سطح غشای اصلاح شده، آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) انجام شد و در شکل ۲ نشان داده شده است و الگوی EDX عنصر Ti، توزیع یکنواخت نانو ذرات TiO₂ را روی سطح غشا تایید می‌کند. در این الگو، نقاط قرمز عنصر Ti را در غشا CTA/TiO₂



شکل ۳ میزان تجمعی شار عبوری محلول خوراک با غلظت‌های مختلف بنزن و تولوئن از غشا PES

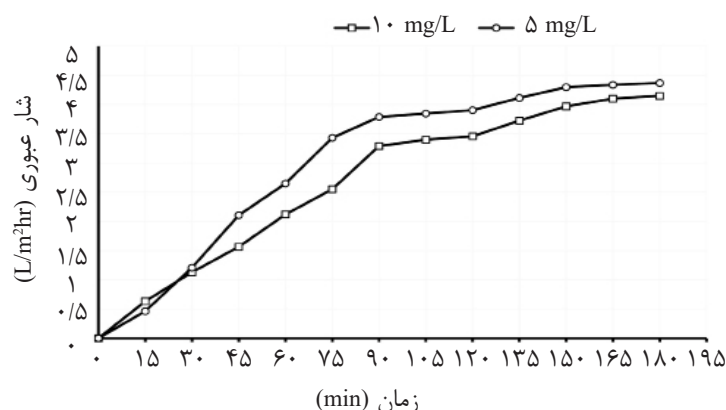


شکل ۴ میزان تجمعی شار عبوری محلول خوراک با غلظت‌های مختلف بنزن و تولوئن از غشا CTA

گرفتگی غشا نیز می‌تواند بر میزان شار عبوری تاثیر مستقیم بگذارد و بدین منظور آزمایش فوق با غشا CTA اصلاح شده با TiO_2 (آزمایش‌های ۷ و ۸ ذکر شده در جدول ۱) به منظور بررسی کارایی نانوفتوکاتالیست‌ها در اصلاح خواص غشا و توانایی حذف آلاینده انجام شد و نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد اصلاح سطح غشا با TiO_2 همراه با حذف هم‌زمان آلاینده‌ها در فرآیند فتوکاتالیستی نه تنها باعث کاهش گرفتگی سطح غشا می‌شود بلکه میزان شار عبوری را به میزان قابل توجهی افزایش داده است. همچنین مطابق سایر آزمایش‌ها در این مرحله نیز افزایش شار ماکزیمم در آزمایش با 5 mg/L آلاینده ($4 \text{ l.m}^{-2}\text{hr}^{-1}$) نسبت به آزمایش با 10 mg/L آلاینده ($4/48 \text{ l.m}^{-2}\text{hr}^{-1}$) مشاهده گردید.

با عبور آب از محفظه محلول خوراک به سمت محلول کششی، با گذشت زمان محلول کششی رقیق شده و شار عبوری کاهش یافت. نتایج نشان می‌دهد با گذشت 150 min در آزمایش نمونه‌های حاوی آلاینده‌های تولوئن و بنزن (در هر دو غلظت 5 mg/L و 10 mg/L)، بیشترین میزان شار عبوری (لیتر بر هر مترمربع در ساعت) از سطح غشا PES به ترتیب $3/4$ و $2/5$ و از سطح غشا CTA به ترتیب $2/53$ و $1/78$ حاصل شد و پس از آن ثابت شد. دلیل پایین بودن میزان تجمعی شار عبوری از غشا CTA نسبت به PES جنس غشا است که در سایر مطالعات نیز این موضوع مورد تایید قرار گرفته است [۱۸-۲۳].

کاهش فشار اسمزی بین محلول کششی و خوراک می‌تواند یکی از دلایل کاهش میزان شار عبوری با گذشت زمان باشد که توسط سایر محققین نیز مورد تایید قرار گرفته است [۴۱ و ۳۸]. همچنین



شکل ۵ میزان تجمعی شار عبوری با غلظت‌های مختلف بنزن و تولوئن از غشا CTA اصلاح شده

است. میزان نشت آلاینده نفتی از هر دو غشا بسیار ناچیز و نزدیک به صفر به دست آمده است.

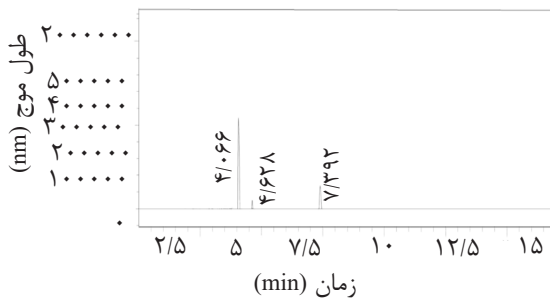
میزان حذف هم‌زمان شوری و آلاینده بنزن و تولوئن در روش ترکیبی اسمز مستقیم و فتوکاتالیست در آزمایش با غشا CTA اصلاح شده، میزان حذف بنزن و تولوئن در شکل ۹ نشان داده شد. در این آزمایش از لامپ UVC از نوع 100 W/cm^2 با شدت $1/6 \text{ mW/cm}^2$ استفاده شد.

براساس نتایج به دست آمده با ترکیب دو روش اسمز مستقیم و نانو فتوکاتالیست TiO_2 ، بخش قابل توجهی از هیدروکربن‌های آروماتیک حذف گردید. براساس شکل ۸ مشاهده می‌شود، حضور ذرات TiO_2 موجب تسهیل فعالیت فتوکاتالیستی غشا می‌شود. در آزمایش با 5 mg/L آلاینده بنزن و تولوئن به‌طور میانگین به ترتیب ۴۱ و ۷۴٪ و در آزمایش 10 mg/L بنزن و تولوئن به‌طور میانگین به ترتیب ۳۶ و ۶۳٪ حذف مشاهده گردید و نتایج حاصل شده در این بخش با تحقیقات سایر پژوهشگران مطابقت داشته است [۴۸-۵۲].

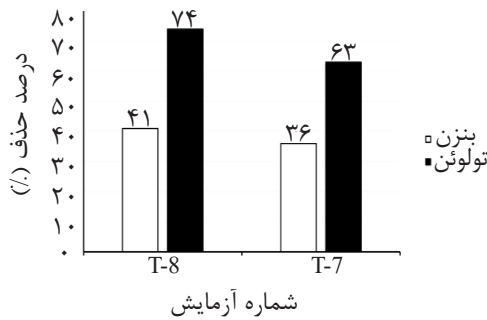
مطابق نتایج به دست آمده از شکل‌های ۳ تا ۵، شار عبوری از غشا اصلاح شده CTA-TiO_2 بیشتر از دو نوع غشا دیگر بوده است. نفوذپذیری بالای غشای اصلاح شده مربوط به آبدوستی بالای آن است که این مطلب با اندازه‌گیری زاویه تماس غشاها مطابق شکل ۶ مطابقت دارد. روند کاهش در زاویه تماس مشابه روند افزایش شار عبوری از غشا است. افزایش آبدوستی سطح غشاهای اصلاح شده با TiO_2 ، مربوط به میل ترکیبی بالای نانوذرات TiO_2 با آب و هیدرولیز با گروه‌های هیدروکسیل است. [۳۷، ۴۵ و ۴۴].

تغییرات غلظت بنزن و تولوئن در آزمایش‌های مختلف

به منظور بررسی میزان نشتی بنزن و تولوئن از سمت محلول خوراک به سمت محلول کششی در مدت زمان بهره‌برداری از راکتور و همچنین میزان حذف بنزن و تولوئن در آزمایش‌های انجام شده با غشا اصلاح شده نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری آلاینده‌ها در محلول کششی آزمایش با غشا PES و CTA به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده

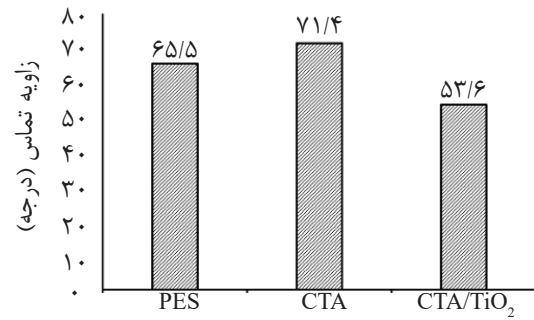


شکل ۷ آنالیز آلاینده بنزن و تولوئن در بخش محلول کششی آزمایش با غشا PES

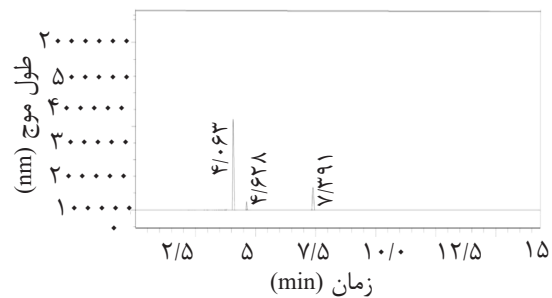


شکل ۹ درصد حذف آلاینده در آزمایش غشا اصلاح شده با نانوفتوکاتالیست TiO_2

متخلخل غشا به علت عدم عبور محلول از لایه انتخابی متراکم غشا است. با اصلاح سطح غشا شار عبوری افزایش می‌یابد که این ناشی از افزایش آبدوستی سطح غشا است. با توجه به اینکه در سیستم‌های غشایی آلاینده‌ها فقط دفع می‌شوند، یافتن مکانیزمی برای حذف آلاینده‌ها هم‌زمان با دفع آنها تاثیر بسیار زیادی بر روی کاهش آلودگی پساب خروجی دارد. فعال‌سازی فتوکاتالیست‌های TiO_2 روی سطح غشا می‌تواند آلاینده‌ها را تحت نور UV و بدون مصرف مواد شیمیایی و تولید پسماند شیمیایی حذف کنند. در این تحقیق طبق آزمایشات ترکیبی انجام گرفته در آزمایش با 5 mg/L آلاینده بنزن و تولوئن به‌طور میانگین ۴۱٪ بنزن و ۷۴٪ تولوئن و در آزمایش با 10 mg/L آلاینده به‌طور میانگین ۳۶٪ بنزن و ۶۳٪ تولوئن حذف شده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده، سیستم ترکیبی فرآیند اسمز مستقیم و فتوکاتالیست روشی موثر در حذف هم‌زمان شوری و آلاینده بنزن و تولوئن از آب آلوده است.



شکل ۶ زاویه تماس سه نوع غشا (PES، CTA، CTA/TiO_2)



شکل ۸ آنالیز آلاینده بنزن و تولوئن در بخش محلول کششی آزمایش با غشا CTA

نتیجه‌گیری

در این تحقیق حذف هم‌زمان شوری و آلاینده‌های بنزن و تولوئن با ترکیب روش اسمز مستقیم و فتوکاتالیست با استفاده از سه نوع غشا ورقه‌ای TFC PES، CTA و اصلاح شده با TiO_2 مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج به‌دست آمده شار عبوری از غشا در ابتدا آزمایش افزایش و با گذشت زمان ثابت می‌شود که علت آن، کاهش اختلاف فشار اسمزی و گرفتگی منافذ غشا است. روند کاهش غشا در آزمایش‌ها مربوط به دو غشا PES و CTA مشابه هم بوده است. البته میزان شار ماکزیمم در غشا PES بیشتر از غشا CTA حاصل شده است که می‌توان ناشی از جنس غشا و خصوصیات سطح غشا باشد. براساس نتایج به‌دست آمده بیشترین شار عبوری ثبت شده با غشا PES و CTA مربوط به آزمایش با 5 mg/L آلاینده بوده است. براساس مطالعات آزمایشگاهی، کاهش شار عبوری در اسمز مستقیم ناشی از پلاریزاسیون غلظتی داخلی است که ناشی از ایجاد لایه غلظت داخلی در لایه پایه

مراجع

- [1]. Abdel Shafy H. I. and Mansour M. S. M., "A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation," Egypt. J. Pet., Vol. 25, No. 1, pp. 107–123, 2016.
- [2]. Luo Z., Wei C., He N., Sun Z., Li H. and Chen D., "Correlation between the photocatalytic degradability of PAHs over Pt/TiO₂-SiO₂ in water and their quantitative molecular structure," Journal of Nanomaterials, Vol. 2015, Article ID 284834, pp. 11, 2015.
- [3]. Ukiwe L. N., Egereonu U. U., Njoku P. C., Nwoko C. I. A. and Allinor J. I., "Polycyclic aromatic hydrocarbons degradation techniques: a review," International Journal of Chemistry, Vol. 5, No. 4, pp. 43–55, 2013.
- [4]. Guanghui G. U. O., Fengchang W. U., Hongping H. E. and Ruiqing Z., "Distribution characteristics and ecological risk assessment of PAHs in surface waters of China," Vol. 55, No. 6, pp. 914–925, 2012.
- [5]. Maskaoui K. and Hu A. E. Z., "Contamination and ecotoxicology risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in shantou coastal waters, China," Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 82, Issue 2, pp. 172–178, 2009.
- [6]. Dórea H. S., Bispo J. R. L., Aragão K. A. S., Cunha B. B., Navickiene S., Alves J. P. H., Romão L. P. C. and Garcia C. A. B., "Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil," Microchemical Journal, Vol. 85, pp. 234–238, 2007.
- [7]. Li Y., Liu J., Cao Z., Lin C. and Yang Z., "Spatial distribution and health risk of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water of the Luanhe River Basin, China," US National Library of Medicine National Institutes of Health, pp. 1–13, 2010.
- [۸]. شهرکی م. ه.، "ارزیابی مقایسه‌ای تاثیر نوع ماده آسمزی در فرآیند نمک‌زدایی از آب به روش اسمز مستقیم (بررسی پایلوتی در اندازه آزمایشگاهی)." مستقیم
- [9]. Motsa M. M., Mamba B. B., Haese A. D., Hoek E. M. V. and Verliefe A. R. D., "Organic fouling in forward osmosis membranes: The role of feed solution chemistry and membrane structural properties," J. Memb. Sci., Vol. 460, pp. 99–109, 2014.
- [10]. Xie M., Nghiem L. D., Price W. E. and Elimelech M., "Comparison of the removal of hydrophobic trace organic contaminants by forward osmosis and reverse osmosis," Water Res., Vol. 46, No. 8, pp. 2683–2692, 2012.
- [11]. Minier Matar J., Hussain A., Janson A., Wang R., Fane A. G. and Adham S., "Application of forward osmosis for reducing Volume of produced/Process water from oil and gas operations," Desalination, Vol. 376, pp. 1–8, 2015.
- [12]. Abousnina R. M. and Nghiem L. D., "Removal of dissolved organics from produced water by forward osmosis," Desalin. Water Treat., Vol. 52, No. 4–6, pp. 570–579, 2014.
- [13]. Phuntsho S., Sahebi S., Majeed T., Lotfi F., Kim J. E. and Shon H. K., "Assessing the major factors affecting the performances of forward osmosis and its implications on the desalination process," Chem. Eng. J., Vol. 231, pp. 484–496, 2013.
- [14]. Zhao S., Minier matar J., Chou S., Wang R., Gordon A. and Adham S., "Gas fi eld produced / process water treatment using forward osmosis hollow fi ber membrane: Membrane fouling and chemical cleaning," DES, Vol. 402, pp. 143–151, 2017.

- [15]. Emadzadeh D., Lau W. J., Matsuura T., Rahbari Sisakht M. and Ismail A. F., "A novel thin film composite forward osmosis membrane prepared from PSf-TiO₂ nanocomposite substrate for water desalination," Chem. Eng. J., Vol. 237, pp. 70–80, 2014.
- [16]. Ge Q., Ling M. and Chung T., "Draw solutions for forward osmosis processes: developments, challenges, and prospects for the future," J. Memb. Sci., Vol. 442, pp. 225–237, 2013.
- [17]. Garcia castello E. M., Mccutcheon J. R. and Elimelech M., "Performance evaluation of sucrose concentration using forward osmosis," J. Memb. Sci., Vol. 338, pp. 61–66, 2009.
- [18]. Liu P., Gao B., Kyong H., Ma D., Rong H., Zhao P. and Zhao S., "Water flux behavior of blended solutions of ammonium bicarbonate mixed with eight salts respectively as draw solutions in forward osmosis," DES, Vol. 353, pp. 39–47, 2014.
- [19]. Vrijenhoek E. M., Hong S. and Elimelech M., "Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes," Journal of Membrane Science, Vol. 188, pp. 115–128, 2001.
- [20]. Mccutcheon J. R. and Elimelech M., "Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis," Journal of Membrane Science, Vol. 284, pp. 237–247, 2006.
- [21]. Tiraferri A., Yip N. Y., Straub A. P. and Castrillon S. R., "A method for the simultaneous determination of transport and structural parameters of forward osmosis membranes," J. Memb. Sci., Vol. 444, pp. 523–538, 2013.
- [22]. Motsa M. M., Mamba B. B., Haese A. D., Hoek E. M. V. and Verliefde A. R. D., "Organic fouling in forward osmosis membranes: The role of feed solution chemistry and membrane structural properties," J. Memb. Sci., Vol. 460, pp. 99–109, 2014.
- [23]. Coday B. D., Almaraz N. and Cath T. Y., "Forward osmosis desalination of oil and gas wastewater: Impacts of membrane selection and operating conditions on process performance," J. Memb. Sci., Vol. 488, pp. 40–55, 2015.
- [24]. Dabaghian Z., Rahimpour A. and Jahanshahi M., "Highly porous cellulosic nanocomposite membranes with enhanced performance for forward osmosis desalination," DES, Vol. 381, pp. 117–125, 2016.
- [25]. Achilli A., Cath T. Y. and Childress A. E., "Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications," J. Memb. Sci., Vol. 364, No. 1–2, pp. 233–241, 2010.
- [26]. Amini M., Jahanshahi M. and Rahimpour A., "Synthesis of novel thin film nanocomposite (TFN) forward osmosis membranes using functionalized multi-walled carbon nanotubes," J. Memb. Sci., Vol. 435, 15 May 2013, 2013.
- [27]. Ng H. Y., Tang W. and Wong W. S., "Performance of forward (direct) osmosis process: Membrane structure and transport phenomenon," Environ. Sci. Technol., Vol. 40, No. 7, pp. 2408–2413, 2006.
- [28]. Nguyen H. T., Nguyen N. C., Chen S., Li C., Hsu H. and Wu S., "Innovation in draw solute for practical zero salt reverse in forward osmosis desalination," End.Eng.Chem. Res., Vol. 54, No. 23, pp 6067–6074, 2015.
- [29]. Duan J., Litwiller E., Choi S. and Pinnau I., "Evaluation of sodium lignin sulfonate as draw solute in forward osmosis for desert restoration," J. Memb. Sci., Vol. 453, pp. 463–470, 2014.
- [30]. Nguyen H. T., Chen S., Nguyen N. C., Ngo H. H., Guo W. and Li C., "Exploring an innovative surfactant and

- phosphate-based draw solution for forward osmosis desalination*,” J. Memb. Sci., Vol. 489, pp. 212-219, 1 Sep tember 2015, 2015.
- [31]. Thi H., Cong N., Chen S., Hao H., Guo W. and Li C., “*Science of the total environment a new class of draw solutions for minimizing reverse salt flux to improve forward osmosis desalination*,” Sci. Total Environ., Vol. 538, pp. 129–136, 2015.
- [32]. Liu F, Xu Y, Zhu B. K., zhang F. and Zhu P. “*Preparation of hydrophilic and fouling resistant poly (vinylidene fluoride) hollow fiber membranes*,” J. Membr. Sci. Vol. 345, pp. 331-339. 2009.
- [33]. Yan L., Li Y.S., Xiang C.B. and Xianda S., “*Effect of ano-sized Al₂O₃ particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance*,” J. Membr, Sci, Vol. 276. pp.162-167. 2006.
- [34]. Vatanpour V., Madaeni S. S., Khataee A. R., Salehi E., Zinadini S. and Monfared H. A., “*TiO₂ embedded mixed matrix PES nanocomposite membranes:influence of different size and types of nanoparticles on antifouling and performance*, Desalination. Vol. 292. pp. 19-29. 2012.
- [35]. Hashim N. A., Liu Y. and Li K., “*Preparation of PVDF hollow fiber membranes using SiO₂ particles: the effect of acid and alkali treatment on the membrane performances*, Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 50. pp. 3035-3040. 2011.
- [36]. Han M. J., Barona G. N. B. and Jung B., “*Effect of surface charge on hydrophilically modified poly (vinylidene fluoride) membrane for microfiltration*,” Desalination. Vol. 270. pp. 76-83. 2011.
- [37]. Safarpour M., Vatanpour V. and Khataee A., “*Preparation and characterization of graphene oxide /TiO₂ blend- ed PES nanofiltration membrane with improved antifouling and separation performance*,” Desalination., Vol. 393, pp. 65-78. 2016.
- [38]. Hegab H., ElMekawy A., Barclay T., Michelmore A., Zou L., Saint C. and Ginic Markovic M., “*Effective in-situ chemical surface modification of forward osmosis membranes with polydopamine-induced graphene oxide for biofouling mitigation*,” Desalination, Vol. 385, pp.126-137. 2016.
- [39]. Li J. f., Xu Z., Yang H., Yu L. and Liu., “*Effect of TiO₂ nanoparticles on the surface morphology and perfor- mance of microporous PES membrane*,” Appl. Surf. Sci, Vol 255, pp. 4725-4732. 2009.
- [40]. Wu G., Gan S., Cui L. and Xu Y., “*Preparation and characterization of PES/TiO composite membranes*,” Appl. Surf. Sci., Vol. 25, pp. 7080-7086, 2008.
- [41]. Sirinupong T., Youravong W., Tirawat D., Lau W.J., Lai G.S. and Ismail A. F., “*Synthesis and characterization of thin film composite membranes made of PSF-TiO₂/GO nanocomposite substract for forward osmosis*,” Arab. J. Chem., [http:// dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.05.006](http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.05.006) (in press), Issue 128, 2017.
- [42]. Xu C., Cui A., Xu Y. and Fu X., “*Graphene oxide-TiO₂ composite filtration membrane and their potential ap- plication for water purification*,” Carbon , Vol. 62, pp. 465-471, 2013.
- [43]. Gao P., Liu Z., Tai M., Sun D. D. and Ng W., “*Multifunctional graphene oxide-TiO₂ microsphere heirarchical membrane for clean water production*,” Appl. Catal. B:Environ, Vol. 138, pp. 17-25, 2013.
- [44]. Gao Y., Hu M. and Mi B., “*Membrane surface modification with TiO₂–graphene oxide for enhanced photocat- alytic performance*,” J. Memb. Sci., Vol. 455, pp. 349–356, 2014.
- [45]. Safarpour M., Vatanpour V., Khataee A. and Esmaeili M., “*Development of a novel high flux and douling-re*

sistant thin film composite nanofiltration membrane by embedding reduced graphene oxide/TiO₂," Sep.Purif.Tech-nol., Vol. 154, pp. 96-107. 2015.

[46]. Nguyen A., Zou L. and Priest C., "Evaluating the antifouling effects of silver nanoparticles regenerated by TiO₂ on forward osmosis membrane," J. Memb. Sci., Vol. 454, pp. 264–271, 2014.

[47]. Taylor P., Amini M., Rahimpour A. and Jahanshahi M., "Forward osmosis application of modified TiO₂ - polyamide thin film nanocomposite membranes," Desalin Water Treat, pp.1-11, August, 2015.

[48]. Holloway R. W., Maltos R., Van J. and Cath T. Y., "Mixed draw solutions for improved Forward Osmosis performance," J. Memb. Sci., Vol. 491, pp. 121-131, 1 October 2015.

[49]. Singh P., Borthakur A., Srivastava N., Singh R., Tiwary D. and Mishara P. K., "Photocatalytic Degradation of Benzene and Toluene in Aqueous Medium," Pollution, Vol. 2, No. 2, pp. 115–129, 2016.

[50]. Janus M., Kusiak Nejman E. and Morawski A. W., "Determination of the photocatalytic activity of TiO₂ with high adsorption capacity," React. Kinet. Mech. Catal., Vol. 103, no. 2, pp. 279–288, 2011.

[51]. Gao Y., Hu M. and Mi B., "Membrane surface modification with TiO₂-graphene oxide for enhanced photocatalytic performance," J. Memb. Sci., Vol. 455, pp. 349–356, 2014.

[52]. Liu B., Chen B., Zhang B. Y., Jing L., Zhang H. and Lee K., "Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in offshore produced water: effects of water matrix," J. Environ. Eng., No. May, pp. 4016054, 2016.



Petroleum Research

Petroleum Research 2018 (February-March), Vol. 28, No. 102. 45-48

DOI: 10.22078/pr.2018.3132.2445

Benzene and Toluene Removal from Saline Water with Coupled Membrane Process and Nanophotocatalyst

Maryam Taghizadeh, DaryoushYousefi Kebria* and Farhad Qaderi

Department of Environmental Engineering, Engineering Faculty, Babol Noshirvani University of Technology, Iran

Dy.kebria@nit.ac.ir

DOI: ۱۰/۲۲۰۷۸/pr.۲۰۱۸/۳۱۳۲/۲۴۴۵

Received: January/22/2018

Accepted: August/26/2018

INTRODUCTION

The increase in unnecessary consumption due to advances in the industry has caused environmental destruction. Untreated wastewater is the main environmental pollutant. If wastewater does not properly clean and dispos in accordance to regulation, it will cause a severe pollution of the environment [1].

Polyaromatic hydrocarbons include compounds with two or more aromatic rings. Moreover, polyaromatic hydrocarbons are carcinogenic and resistant compounds in environment which pollutants water, air, and soil [1].

Over the last decade, forward osmosis (FO) has been considered by various researchers as an energy-efficient and economical alternative to conventional seawater desalination technologies. Forward osmosis (FO) is the induction of a net flow of water from a low-concentration feed solution (FS) to a high-concentration draw solution

(DS) through a semipermeable membrane [2]. Moreover, the process is driven by the osmotic pressure gradient across the membrane. Membrane processes are effective methods to remove different water contaminants which have significant adverse effects on the health and environment. However, the membrane has many advantages in the contaminants separation, but the pollutants are not eliminated. For this reason, it is very desirable to combine other contaminant removal mechanisms with membrane processes. In addition, this hybrid system can adequately separate and remove most of the pollutants from water. So far, just a few photocatalytic studies have been conducted on the modified FO membrane with TiO_2 for water treatment. Moreover, titanium dioxide is the most commonly used photocatalyst in water treatment due to its high removal efficiency, cost-effectiveness, chemical stability, and low toxicity. TiO_2 is able

to completely decompose organic pollutants into carbon dioxide water. The incorporation of TiO_2 nanoparticles into a water filtration membrane has been found to enhance its flux, contaminant removal, and fouling resistance [3].

Therefore, in this study, for the first time, the membrane with photocatalyst has been performed in forward osmosis process. In addition, the hydrophilicity of the membranes has been investigated with flux and contact angle. The flux changes have been investigated in three types of CTA, PES, and CTA with TiO_2 . Moreover, the efficiency of the hybrid system in the removal of hydrocarbon contaminants has been studied.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

FO system performance and transport properties evaluation of the membranes

To investigate the FO (forward osmosis) membranes efficiency, water flux and salt flux have been determined in a laboratory-scale FO setup (Figure 1). The unit includes two chambers with dimensions of 12 cm length, 8 cm width, and 1 cm depth, giving the effective membrane area of about 96 cm^2 in both sides. The cell has been operated with the co-current cross flow. Moreover, two diaphragm pumps (Headon, 1.6 LPM) with the same flow ($800 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) have

been used for the circulation of the feed and draw solutions. In this study, NaCl solution ($67,139$ and $181 \text{ gr}\cdot\text{l}^{-1}$) has been used as draw solution (DS). The concentrations of Benzene and toluene in the feed solution (FS) with the salinity of $35 \text{ gr}\cdot\text{l}^{-1}$ have been 5 and $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

In this study, two feed solution (distilled water and synthetic water) and a draw solution (non-ionic surfactant TX-100) have been used for better efficiency and minimizing reverse salt flux.

RESULTS AND DISCUSSION

To assess the effectiveness of the membrane surface, Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis of the samples has been conducted using a MIRA3TESCAN-XMU microscope to characterize the three membranes (Figure 2).

This observation confirms that the hydrophilic TiO_2 , TiO_2/GO additives proceed to the top layer of the membrane since the top surface is more exposed to water. The presence of TiO_2 and TiO_2/GO on membrane surface improve the membrane hydrophilicity because of hydrophilic functional groups. Moreover, the EDX mapping of Ti element reveals the uniform dispersion of TiO_2 in the membrane surface [4-5].

The flux variation of different membranes are presented in Figure 3.

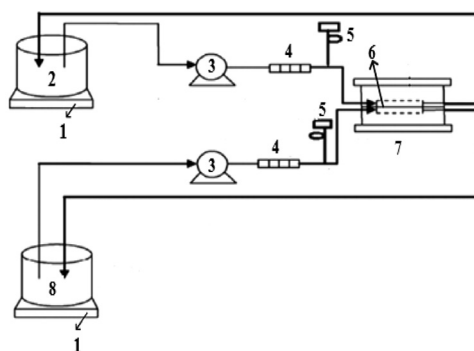


Figure1: Schematic diagram of forward osmosis system: 1)Digital mass balance, 2)Feed solution, 3)Pump, 4)Flow meter, 5)pressure gauge, 6)membrane, 7)FO membrane cell, 8)Draw solution.

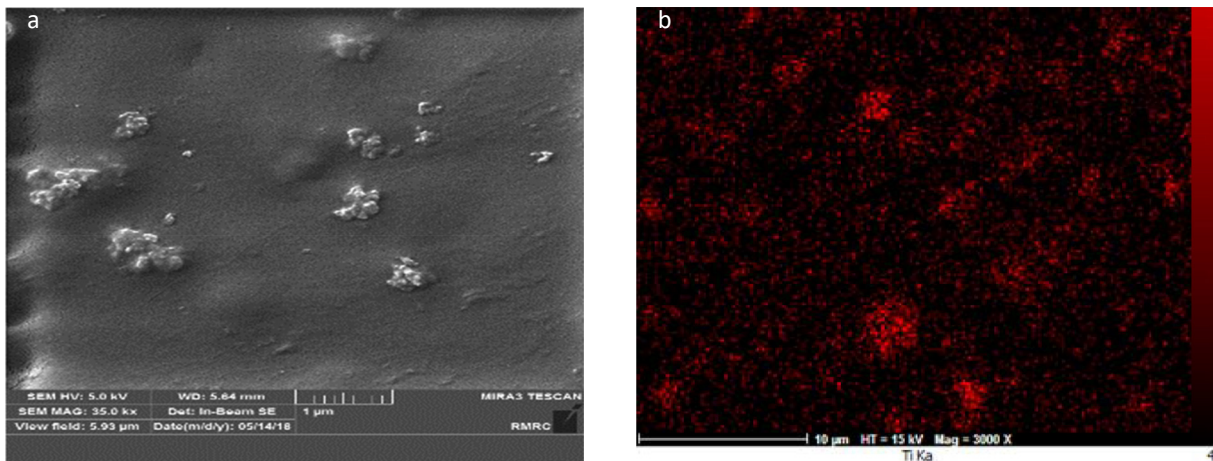


Figure 2: a) SEM image and b) EDX analysis of PES/TiO₂ membrane surface.

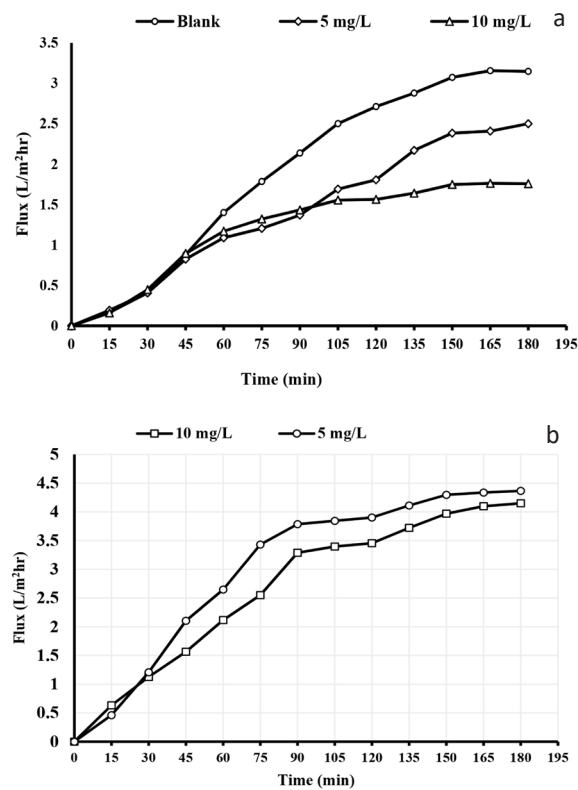


Figure 3: FO water flux with different BT concentration in the feed solution, a) CTA and b) CTA/TiO₂ membranes

As shown in Figure 3, the pure water flux has been increased in the CTA/TiO₂ under UV in comparison with the CTA membrane. The high permeability of the CTA/TiO₂ and CTA/TiO₂/GO membranes can be related to their high hydrophilicity [4].

The removal efficiency of Benzene and Toluene in the hybrid system is shown in Figure 4.

According to the results, with combining forward osmosis with photocatalyst, a significant portion of aromatic hydrocarbons has been reduced [4].

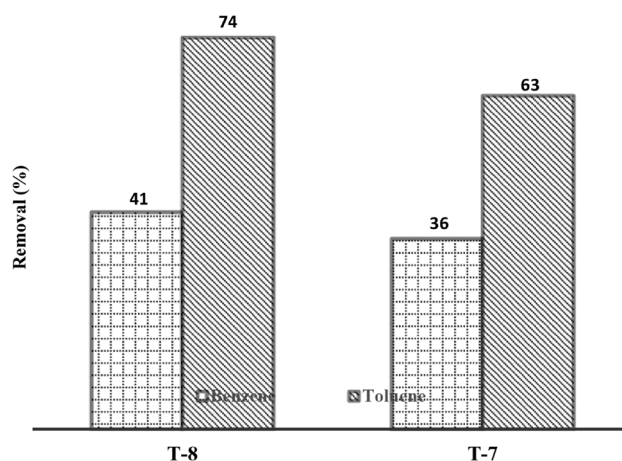


Figure 4: Removal efficiency of Benzene and Toluene.

CONCLUSION

The results of this study show that the hybrid system exhibit significant ability in waste water treatment. Several properties of CTA membrane have been improved with TiO_2 photocatalyst, including the effective photodegradation of polyaromatic hydrocarbons (BT) contaminants under UV, enhanced contaminant removal by photodegradation, and improved membrane flux due to photocatalysis increase hydrophilicity.

REFERENCES

- [1]. Ukiwe L. N., Egereonu U. U., Njoku P. C., Nwoko C. I. A. and Allinor J. I., "Polycyclic aromatic hydrocarbons degradation techniques: a review," Vol. 5, No. 4, pp. 43–55, 2013.
- [2]. Phuntsho S., Sahebi S., Majeed T., Lotfi F., Kim J. E. and Shon H. K., "Assessing the major factors affecting the performances of forward osmosis and its implications on the desalination process," Chem. Eng. J., Vol. 231, pp. 484–496, 2013.
- [3]. Gao Y., Hu M. and Mi B., "Membrane surface modification with TiO_2 -graphene oxide for enhanced photocatalytic performance," J.

Memb. Sci., Vol. 455, pp. 349–356, 2014.

- [4]. Safarpour M., Vatanpour V., Khataee A. and Esmaeili M., "Development of a novel high flux and fouling-resistant thin film composite nanofiltration membrane by embedding reduced graphene oxide/ TiO_2 ," Sep.Purif. Technol., Vol. 154, pp. 96-107. 2015.