

جداسازی آمونیاک از پساب با استفاده از سیستم ترکیبی فتوکاتالیست/فرآیند غشایی

مهرداد فرامرزی، مهدی امیری نژاد*، شهرام شریف نیا

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

چکیده	مشخصات مقاله
<p>در این تحقیق، عملکرد سیستم ترکیبی فتوکاتالیست/فرآیند غشایی در حذف آمونیاک از پساب مورد بررسی قرار گرفت. غشا از نوع ترافیلتراسیون بوده که با استفاده از پلیمر پلی اترسولفون به روش تغییر فاز ساخته شد. از نانوذرات سنتز شده فومارات آلوموکسان به عنوان افزودنی در ساخت غشا استفاده گردید. نوع فتوکاتالیست اکسید روی بوده که بر روی پایه دانه رس منبسط شده با نام لیکا پوشش داده شد. تاثیر عوامل غلظت اولیه آمونیاک، میزان نانوذره و زمان فرآیند تصفیه بر روی حذف آمونیاک مورد بررسی قرار گرفت. سیستم‌های فتوکاتالیست و غشایی به طور منفرد نیز به کار گرفته و عملکرد آن‌ها از نظر شار و درصد حذف آمونیاک با سیستم ترکیبی مورد مقایسه قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که سیستم فتوکاتالیست به تنهایی فقط در غلظت‌های بالا بخوبی می‌تواند آمونیاک را حذف نماید. در بین غشاهای ساخته شده، غشای پلی اترسولفون با میزان ۲٪ وزنی نانوذره از نظر شار خوراک و درصد حذف آمونیاک بهترین عملکرد را داشت. در سیستم ترکیبی، ابتدا در فتوکاتالیست، آمونیاک به غلظت پایین تری رسیده و در ادامه، فرآیند غشایی غلظت پایین آمونیاک را با درصد بالاتری حذف نمود.</p>	<p>تاریخچه مقاله: دریافت: ۲۴ مهر ۱۳۹۷ دریافت پس از اصلاح: ۵ بهمن ۱۳۹۷ پذیرش نهایی: ۱۴ اسفند ۱۳۹۷</p>
	<p>کلمات کلیدی: فتوکاتالیست غشا آمونیاک پلی اترسولفون فومارات آلوموکسان</p>
	<p>* عهده دار مکاتبات amirinejad@razi.ac.ir</p>
<p>حقوق ناشر محفوظ است.</p>	

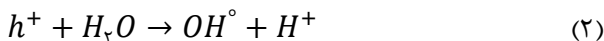
۱- مقدمه

امروزه محیط زیست با مشکلات زیادی در زمینه آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی توسط ترکیبات نیتروژن‌دار و فسفردار مواجه است. در این میان، می‌توان به آمونیاک به عنوان یک آلوده کننده نیتروژن دار، اشاره کرد. پساب‌های خروجی از صنایع شیمیایی و پتروشیمی از مهم‌ترین منابع ایجاد آلودگی آمونیاکی در محیط زیست به شمار می‌آیند [۱]. سازمان بهداشت جهانی بالاترین غلظت مجاز آمونیاک را در آب آشامیدنی، ۱/۲۴ ppm و برای رودخانه‌ها در حدود ۴/۵-۱ ppm اعلام کرده است [۲]. غلظت بالای آمونیاک در آب مانع انحلال اکسیژن شده و این مسئله موجب کاهش گندزدایی توسط اکسیژن و در نهایت باعث از بین رفتن آبزیان می‌گردد [۳].

روش‌های متعددی برای حذف آمونیاک از پساب گزارش شده که از جمله آن‌ها می‌توان به فرایندهای بیولوژیکی و هوادهی، تبادل یونی، فرایند واجذب، تجزیه فتوکاتالیستی و الکتروشیمیایی اشاره کرد [۴]. در فرایند بیولوژیکی، آمونیاک به گاز N_2 یا یون نیترات تبدیل می‌گردد؛ اما این فرآیند به تجهیزات ویژه‌ای نیاز داشته، بسیار کند و زمان‌بر است. در فرایند واجذب، محلول آمونیاک در تماس با بخار آب، تبخیر شده و به صورت آمونیاک گازی درمی‌آید [۴]. اخیراً، تصفیه پساب‌های آمونیاکی به روش فتوکاتالیستی برای بسیاری از محققین مورد توجه قرار گرفته است. این روش در مقایسه با روش‌های دیگر بازدهی بالاتری داشته و آمونیاک را به گازهای بی‌اثر N_2 و H_2 تبدیل می‌کند [۵]. Zhang و همکاران [۶]، از ترکیب دو فرآیند غشایی و فتوکاتالیستی برای تجزیه سدیم دودسیل‌بنزن سولفونات با استفاده از فتوکاتالیست تیتانیا بر پایه سیلیکا بهره بردند. Choo و همکاران [۷]، با استفاده از سیستم ترکیبی غشایی/فتوکاتالیستی تری‌کلرواتیلن را از آب جدا کردند. Sarasidis و همکاران [۸] در سال ۲۰۱۲ فرآیند ترکیبی جداسازی غشایی/فتوکاتالیست را برای تجزیه اسیدهای هیومیک به کار بردند. Martinez و همکاران [۹] در سال ۲۰۱۳ سیستم ترکیبی غشا و اکسایش فتوکاتالیستی برای تجزیه آلودگی‌های دارویی به کار بردند. Grzechulska-Damszel و همکاران [۱۰] در سال ۲۰۰۹ کاربرد فرآیند ترکیبی فتوکاتالیستی و سیستم غشایی را برای حذف رنگ‌های آروپی از آب به کار برده و از فتوکاتالیست تجاری دی‌اکسید تیتانیوم استفاده کردند. Kuvarega و همکاران [۱۱] در سال ۲۰۱۸ غشاهای ترکیبی چندعاملی که

به طور همزمان کار فتوکاتالیست و فیلتراسیون را انجام می‌دهند، برای تجزیه فتوکاتالیستی رنگ تحت نور مرئی مورد آزمایش قرار دادند. Mozia و همکاران [۱۲] در سال ۲۰۰۸، تجزیه نوری یک رنگ آزو از یک TiO_2 جدید فاز آنتاز و دو فتوکاتالیست تجاری در راکتور غشایی/فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار دادند. Salim و همکاران [۱۳] در سال ۲۰۱۸ غشاهای فتوکاتالیست برپایه پلی‌اتر سولفون اصلاح سطحی شده توسط ماکرومولکول را برای حذف فنول مورد بررسی قرار دادند. Song و همکاران [۱۴] در سال ۲۰۱۴ حذف مواد آلی طبیعی به وسیله غشاهای دوپه شده با $LiCl-TiO_2$ با یکپارچه‌سازی الترافیلتراسیون با فتوکاتالیست مورد مطالعه و بررسی قرار دادند. Nor و همکاران [۱۵] در سال ۲۰۱۶ غشاهای نانوکامپوزیت برپایه PVDF شامل نانوفیبرهای TiO_2 برای تجزیه مواد آلی در پساب تحت تابش UV ساختند. این غشا به وسیله پرس گرم نانوفیبرهای TiO_2 روی غشای صفحه تخت PVDF آماده شدند. Starr و همکاران [۱۶] در سال ۲۰۱۶ غشاهای حفره دار پوشش داده شده با فتوکاتالیست TiO_2 با روش‌های لایه به لایه و چندلایه مورد بررسی قرار دادند. Pastrana-Martinez و همکاران [۱۷] در سال ۲۰۱۵ غشاهای الترافیلتراسیون اصلاح شده با TiO_2 و TiO_2 /اکسیدگرافن ساخته و برای تجزیه فتوکاتالیستی مواد آلوده آلی در آب شور مورد آزمایش قرار دادند. Hairomac و همکاران [۱۸] در سال ۲۰۱۴ اثر نانوذرات اکسید روی (ZnO) به جای استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم در یک راکتور غشایی فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار داده و نشان دادند این نانوذره نسبت به TiO_2 خصوصاً در حذف رنگ قابلیت بهتری از خود دارد. Molinariac و همکاران [۱۹] در سال ۲۰۰۲ در یک مقاله مروری، اثر شکل راکتور برای فرایندهای ترکیبی فتوکاتالیستی و غشایی برای خالص سازی آب مورد مطالعه قرار دادند. مقالات مروری دیگری نیز درباره غشاهای فتوکاتالیستی یا راکتورهای غشایی فتوکاتالیستی توسط Molinari و همکاران [۲۰] در سال ۲۰۱۷، Mozia [۲۱] در سال ۲۰۱۰ و Zhang و همکاران [۲۲] در سال ۲۰۱۴ به چاپ رسیده‌اند. در مرکز تحقیقات کاتالیست دانشگاه رازی نیز پژوهش‌هایی درباره حذف آمونیاک در فرآیند فتوکاتالیستی انجام گرفته که مهم‌ترین آن‌ها حذف آمونیاک به وسیله فتوکاتالیست TiO_2 روی پرلیت (perlite) تحت اشعه UV [۲۳] تجزیه فتوکاتالیستی آمونیاک در پساب به وسیله فتوکاتالیست TiO_2 روی دانه‌های لیکا [۲۴]، بررسی

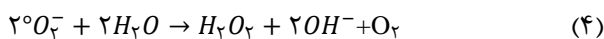
این صورت روی سطح کاتالیست رسوب خواهند کرد. از طرفی، اگر ذرات (الکترون گیرنده/ واکنش گرها) قبلاً روی سطح کاتالیست جذب سطحی شده باشند، فرآیند انتقال الکترون کارایی بیشتری خواهد داشت [۲۲]. در سطح ZnO، حفره ایجاد شده با OH^- (ناشی از تجزیه آب) یا خود آب واکنش می‌دهند و منجر به تشکیل رادیکال OH° می‌شود:



در این میان، یک واکنش اضافی نیز ممکن است اتفاق بیفتد که الکترون موجود در باند هدایت، با اکسیژن برای تشکیل یون‌های سوپراکساید (O_2^-) بر طبق رابطه زیر واکنش می‌دهد:



سوپراکساید تشکیل شده نیز، برای به صورت زیر با آب واکنش می‌دهد:



OH^- تشکیل شده، همراه با حفره در باند ظرفیت مطابق واکنش (۱) منجر به تشکیل رادیکال OH° می‌گردد.

۳- بخش آزمایشگاهی

۳-۲- مواد

در این تحقیق، استات روی دی‌هیدرات ($C_4H_8O_6Zn \cdot 2H_2O$) محصول شرکت Merck به عنوان منبع سنتز فتوکاتالیست اکسید روی مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، از اتانول ۹۸٪، آب مقطر و دانه‌های لیکا (۴-۸ mm) به عنوان پایه استفاده شد.

لیکا به عنوان پایه فتوکاتالیست اکسید روی مورد استفاده قرار گرفت. این دانه‌ها در کوره‌های گردان و در دمای حدود $1200^\circ C$ ، از انبساط نوع خاصی از خاک رس تولید می‌شوند. دانه‌های لیکا دارای شکل تقریباً گرد و سطح زبر و ناهموارند. رویه میکروسکوپی خارجی دانه‌ها دارای خلل و فرج زبر قهوه‌ای رنگ و بخش داخلی دانه‌ها دارای بافت سلولی سیاه‌رنگ است. دانه‌های لیکا به سه اندازه مختلف کوچک‌تر از ۴ میلی‌متر، ۴-۱۰ میلی‌متر، ۲۵-۱۰ میلی‌متر تقسیم‌بندی می‌شوند. در این تحقیق، از دانه‌های ۴-۱۰ mm استفاده شده که با خرد و غربال کردن دانه‌ها، اندازه آن‌ها بین ۴-۷/۲ mm (باتوجه به مش انتخاب شده) تبدیل گردید. پلیمر تشکیل دهنده غشاهای ساخته شده، پلی‌اتر سولفون (PES) خریداری شده از شرکت BASF (Ultrason®E6۰۲۰P) با وزن مولکولی

ساختار دوگانه TiO_2/ZnO روی لیکا برای حذف آمونیاک از پساب [۲۵]، تجزیه فتوکاتالیستی آمونیاک به وسیله ZnO روی زغال چوب بلوط [۲۶] می‌باشند. لیکا به مفهوم کلوخه رسی سبک منبسط‌شده (Light Expanded Clay Aggregate, LECA) می‌باشد. همچنین، Iglesias و همکاران [۲۷] در یک مقاله مروری در سال ۲۰۱۶ سیستم‌های فتوکاتالیستی برپایه غشا را به دو دسته فتوکاتالیست و فیلتراسیون غشایی (یا Photocatalyst and Membrane Filtration) و راکتور غشایی فتوکاتالیستی (یا Photocatalyst Membrane Reactor) تقسیم‌بندی کرده و هر کدام را به تفصیل مورد بررسی قرار داده‌اند. در این پژوهش، سیستم به کار رفته از نوع PMF بوده که برای تصفیه پساب محلول آمونیاک با هدف رسیدن به شار و پس‌دهی بالا و عملکرد مناسب در طی زمان ساخته شده است. فومارات آلوموکسان به ماتریس پلیمری پلی‌اتر سولفون اضافه شده و از اکسید روی برپایه لیکا به عنوان فتوکاتالیست به شکل معلق استفاده شده است.

۲- فرآیند فتوکاتالیستی

برای توضیح سازوکار اکسیداسیون فتوکاتالیستی توسط نیمه‌هادی‌ها، مدل باند-شکاف بسیار مناسب و مفید است. با توجه به طیف جذبی فتوکاتالیست، امکان برانگیختگی آن با نور ماورا بنفش وجود دارد. به عنوان مثال، دی اکسید تیتانیوم برانگیخته به واسطه باند ظرفیتی خالی از الکترون، پتانسیل اکسیداسیونی زیادی دارد.

مکانیزم فتوکاتالیستی هنوز هم به طور کامل شناخته نشده است. بررسی ساز و کار مطرح در مورد فتوکاتالیست ZnO، الگوی مناسبی از سایر مواد فتوکاتالیستی ارائه می‌دهد [۱۸]. معمولاً حفره h^+ بسته به ساز و کار واکنش فتوکاتالیستی مورد نظر، یا مولکول‌های آب را در رادیکال OH° اکسید می‌نماید (و این رادیکال‌ها، زنجیره‌ای از واکنش‌ها را که منجر به اکسید مواد آلی هیدروکسیل می‌شوند را شروع می‌نماید) و یا اینکه با الکترونی از یک ذره الکترون دهنده دیگر ترکیب می‌گردد. همین طور الکترون به وجود آمده نیز می‌تواند به یک الکترون گیرنده مانند مولکول اکسیژن (که منجر به تشکیل رادیکال سوپر اکسید O_2^- می‌گردد) و یا به یک یون فلزی (با پتانسیل اکسیداسیون احیاء مثبت‌تری از فاصله ترازهای فتوکاتالیست) منتقل شود. این یون‌های فلزی را می‌توان به حالت‌های ظرفیت پایین‌تر خود احیا نمود که در

۳/۶۷ گرم پودر اکسید روی به ۱۳۰ میلی‌لیتر اتانول خالص اضافه شده، مخلوط حاصل به مدت چند دقیقه در هاون چینی به آرامی ساییده شده تا کاملاً یکنواخت گردد. در مرحله بعدی، ۱۱ میلی‌لیتر اسید نیتریک بسیار رقیق (با pH=۳/۵) برای ایجاد محیط اسیدی (که برای پراکنده کردن نانو ذرات ضروری است) به آن اضافه می‌شود. پس از آن، به مدت ۳۰ دقیقه توسط حمام ماورای صوت پخش می‌شود. بعد از آماده شدن دوغاب، ۲۲ گرم لیکا (که قبلاً با آب مقطر شسته و در آن در دمای °C ۱۲۰ خشک شده)، به دوغاب اضافه می‌شود. مرحله پایانی فرآیند تثبیت، تخییر کامل اجزای فرار از روی سطح پایه و ایجاد چسبندگی مناسب بین نانو ذرات ZnO و دانه‌های لیکا می‌باشد. برای این منظور، دانه‌های لیکا پوشش داده شده با نانو ذرات اکسید روی به مدت ۳۰ دقیقه در یک کوره در دمای °C ۴۵۰ تحت عملیات کلسیناسیون و پخت قرار می‌گیرند. سرعت افزایش و کاهش دمای کوره، °C ۵ بر دقیقه تنظیم می‌گردد تا از شوک حرارتی (عامل چسبندگی ضعیف و ترک و شکاف در لایه فتوکاتالیست) جلوگیری شود. کلسیناسیون موجب چسبندگی سخت و بسیار محکم بین نانو ذرات اکسید روی و سطح لیکا می‌گردد. وقتی فرآیند تثبیت کامل شد، فتوکاتالیست‌های آماده شده (ZnO) تثبیت شده بر روی دانه‌های لیکا) درون دسیکاتور تا دمای محیط خنک شده و مجدداً به وسیله آب مقطر جهت جدا کردن اکسید روی نچسبیده به دانه‌های لیکا، شسته می‌شوند. در نهایت، کاتالیست‌های ساخته شده، شسته و در آن در دمای °C ۱۲۰ و به مدت ۲ ساعت خشک می‌شوند.

۳-۵- ساخت غشای نانوکامپوزیت

از روش تغییر فاز برای ساخت غشاهای ماتریس آمیخته استفاده می‌شود [۲۸]. مقدار پلیمر PES به کار رفته در همه غشاها ۲۰٪ وزنی، میزان PVP (به عنوان عامل تخلخل ساز) ۲٪ وزنی و چهار غلظت مختلف از نانوذره آلوموکسان شامل ۰، ۱، ۲ و ۳٪ در ماتریس غشایی استفاده می‌شود.

ابتدا، مخلوط نانوذرات فومارات آلوموکسان و حلال DMAC در حمام مافوق صوت به مدت ۳۰ دقیقه یکنواخت و همگن می‌شود. سپس، مقادیر معین از PES و PVP مستقیماً به آن اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق با شدت ۴۰۰ دور بر دقیقه مخلوط و یکنواخت می‌گردد. مجدداً، حمام مافوق صوت برای پخش بهتر نانوذرات در ماتریس پلی‌اتر سولفون به مدت ۳۰ دقیقه

g/mol ۵۸۰۰ می‌باشد. آلومینیوم نیترات ۹ آبه از شرکت Scharlau (اسپانیا)، فوماریک اسید و اتانول مورد نیاز برای سنتز فومارات آلوموکسان، پلی‌وینیل‌پرولیدین^۱ (PVP) با وزن مولکولی g/mol ۲۵۰۰۰ (عامل حفره‌زا) سدیم هیدروکسید و دی‌متیل‌استامید^۲ (DMAc) همگی از شرکت Merck (آلمان) خریداری شدند.

۳-۳- سنتز نانوذرات بوهمیت و فومارات آلوموکسان

نانوذرات بوهمیت با روشی که قبلاً گزارش شده [۲۸]، در آزمایشگاه سنتز گردید. به طور خلاصه، ابتدا، محلول‌هایی شامل ۶/۴۹۰ گرم سدیم هیدروکسید در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۲۰ گرم آلومینیوم نیترات در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه می‌شود. سپس، محلول سدیم هیدروکسید قطره قطره، با نرخ ۱/۲۵ میلی‌لیتر بر دقیقه (به مدت ۴۰ دقیقه) به محلول آلومینیوم نیترات اضافه می‌گردد. محصول سفید رنگ، به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق توسط حمام مافوق صوت مخلوط می‌شود. سپس، به مدت ۴ ساعت در آن در دمای °C ۲۲۰ قرار می‌گیرد. بعد از خنک شدن، به منظور حذف ناخالصی‌ها، جامد سفید رنگ تشکیل شده در آب مقطر پخش شده و با شدت ۴۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ می‌گردد. سپس، در آن در دمای °C ۸۰ خشک می‌شود. برای تهیه فومارات آلوموکسان، ۸/۷ گرم نانوذرات بوهمیت سنتز شده در مرحله قبلی و ۵ گرم فوماریک اسید در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط می‌شوند. سوسپانسیون به دست آمده، به مدت ۳۰ دقیقه در حمام مافوق صوت قرار گرفته و سپس، به مدت ۱۸ ساعت در دمای جوش خود تحت رفلکس قرار می‌گیرد. بعد از سرد شدن و صاف کردن، جامد حاصله با ۲۰۰ میلی‌لیتر اتانول برای حل کردن فوماریک اسید واکنش نداده، به خوبی مخلوط شده و سانتریفیوژ می‌گردد. محصول (جامد سفید رنگ) در آن در دمای °C ۸۰ خشک می‌شود [۲۹].

۳-۴- روش تثبیت فتوکاتالیست بر روی پایه

در این تحقیق مشابه روش تثبیت TiO₂ بر روی پایه دانه‌های لیکا [۲۴]، برای تثبیت نانو ذرات اکسید روی به کار رفته است. روش کار به این صورت است که ابتدا یک محلول دوغابی از نانو ذرات ZnO تهیه می‌گردد. در مرحله اول،

^۱ Polyvinylpyrrolidone

^۲ N,N-dimethylacetamide

فاصله ۱۲ cm از بالای سطح محلول قرار داشته و به عنوان منبع تشعشع اشعه ماوراءبنفش مورد استفاده قرار می‌گیرد. بخشی از شکل (۱) فتوراکتور را نشان می‌دهد. براساس طیف لامپ مورد استفاده در این تحقیق (که در اینجا نیامده) بیشترین تشعشع مربوط به طول موج ۲۵۴ نانومتر است که در ناحیه UV قرار دارد. همچنین، از یک سیستم هوادهی، برای پخش یکنواخت کاتالیست در محلول، استفاده می‌شود. در طول آزمایش‌ها جهت تمرکز بیشتر نور UV از یک منعکس کننده که دارای سطح داخلی براق است، در بخش بالایی لامپ و فتوراکتور استفاده شده است.

۳-۸- مجموعه آزمایشگاهی

شکل (۱) مجموعه آزمایشگاهی فتوکاتالیست/فرآیند غشایی را نشان می‌دهد. فتوراکتور مجهز به سیستم هوادهی می‌باشد که علاوه بر بالا بردن سطح اکسیژن محلول در مایع باعث اختلاط محلول توسط چرخش، جابجا کردن و تحرک دانه‌های کاتالیست شده که با این کار، عملیات انتقال جرم نیز بهبود می‌یابد. محلول آمونیاک به غلظت‌های معین ۰/۰۵، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ mol/L (معادل ۸۵، ۱۷۰، و ۸۵۰ ppm) آماده کرده و درون راکتور با حجم ۱۰۰۰ mL ریخته و سپس، دانه‌های کاتالیست به آن اضافه می‌گردند. دمای محلول درون مخزن، به وسیله آب خنک کننده گردشی در جداره بیرونی مخزن، تنظیم و کنترل و در طول فرآیند با دماسنج اندازه‌گیری می‌گردد. با توجه به اینکه به ازای هر ۲۲ گرم از لیکا در مرحله پوشش‌دهی ۰/۶۵۳ گرم اکسید روی مورد استفاده قرار گرفته، به ازای ۱۰۰۰ میلی‌لیتر از محلول حاوی آمونیاک، ۲۲/۶۵۳ گرم کاتالیست پوشش داده شده مورد استفاده قرار می‌گیرد (این میزان با استفاده از توزین دانه‌های لیکا قبل و بعد از عملیات تثبیت کاتالیست صورت گرفت).

هر آزمایش حداقل سه بار تکرار گردید و در صورتی که بین نتایج اختلاف زیاد بود، تا پنج بار تکرار هم انجام شد. در هر آزمون، با به جریان افتادن سیستم چرخشی آب خنک، در فواصل زمانی ۳۰ دقیقه از محتوی درون راکتور توسط پیپت نمونه‌برداری انجام و در بشر جمع‌آوری شد. قبل از تصفیه غشایی محلول خروجی از فتوراکتور، ابتدا، آب مقطر به مدت ۱ ساعت و تحت فشار ۵ بار از مازول غشایی (شکل ۱) عبور داده می‌شود. سپس، نمونه‌گیری از محلول هر ۱۵ دقیقه انجام و همزمان شار عبوری از غشا نیز تعیین گردید.

به کاربرده می‌شود. محلول به دست آمده، روی شیشه تمیز با استفاده از فیلم کش در ضخامت ۱۵۰ میکرومتر به شکل فیلم درمی‌آید. سپس، شیشه و فیلم روی آن سریعاً به حمام انعقاد حاوی غیر حلال (آب مقطر) وارد کرده تا در طی آن، تغییر فاز و خروج حلال صورت گرفته و غشای نامتقارن متخلخل تشکیل گردد. حمام انعقاد در دمای ۲۰°C ثابت نگه داشته می‌شود. غشاهای آماده‌شده، به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر تازه قرار گرفته تا عمل تغییر فاز و خروج PVP به طور کامل صورت گیرد. در پایان، غشاها بین کاغذ صافی، به مدت ۲۴ ساعت قرار داده تا در دمای اتاق خشک شوند.

۳-۶- محاسبه تخلخل و متوسط اندازه حفرات غشا

تخلخل که نشان دهنده درصد حجم فضای خالی نسبت به حجم کل غشاست، مطابق رابطه (۵) به دست می‌آید [۳۰]:

$$\varepsilon = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{\rho_w V_m} \quad (5)$$

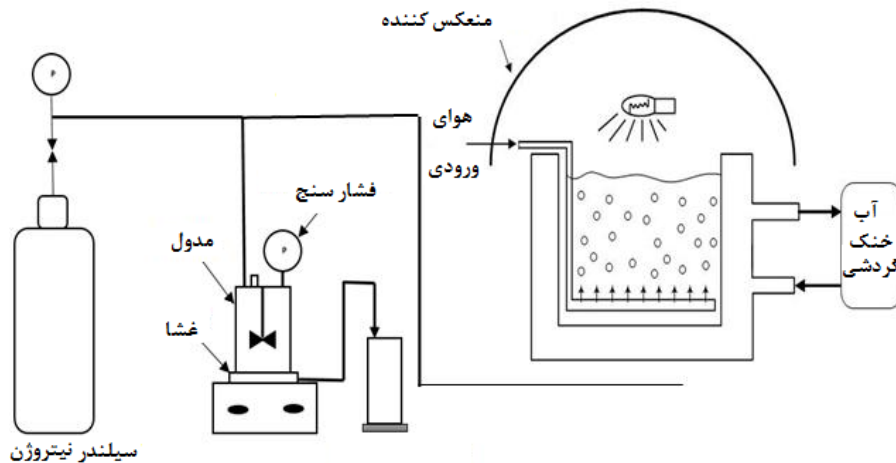
که در آن ρ_w دانسیته آب (kg/m^3) و V_m حجم قطعه بریده شده از غشاست که با ضرب کردن ضخامت متوسط غشا در سطح غشای بریده شده به دست می‌آید. W_{wet} و W_{dry} به ترتیب، وزن خشک و مرطوب غشاها هستند. برای تعیین این دو وزن، ابتدا، قطعه‌ای از غشا با ابعاد مشخص، به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر قرار داده، پس از خشک کردن آب‌های سطحی آن با قرار دادن بین دو کاغذ صافی حذف و سریعاً توزیع شده و به عنوان وزن مرطوب در نظر گرفته می‌شود. سپس، همین قطعه در آون به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰°C خشک و توزین می‌گردد (وزن خشک). شعاع متوسط حفرات غشا (r_m) با استفاده از رابطه (۶) محاسبه گردید [۲۸]:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times \lambda \eta \delta Q}{\varepsilon A \Delta P}} \quad (6)$$

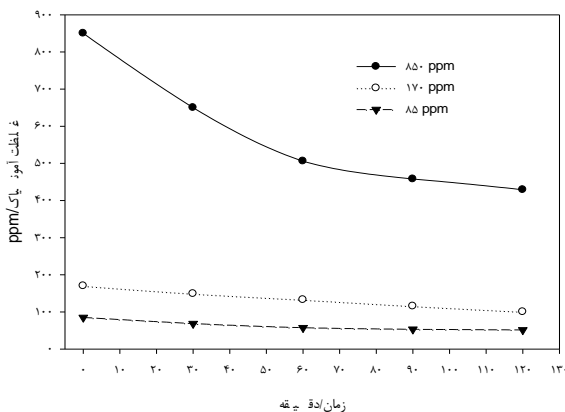
که در این رابطه، η ، Q ، A و ΔP به ترتیب، ویسکوزیته آب (Pa.s)، شار حجمی آب عبوری از غشا (m^3/s)، سطح غشای به کار برده (m^2) و اختلاف فشار عبوری از عرض غشا (Pa) می‌باشند.

۳-۷- فتوراکتور

در این تحقیق، واکنش‌های فتوکاتالیستی در یک راکتور شیشه‌ای نسوز با حجم تقریبی ۱۰۰۰ میلی‌لیتر و به ابعاد $8 \times 8 \times 18 \text{cm}^3$ انجام شد. این ظرف مجهز به یک لامپ UV فشار متوسط جیوه ۱۲۵ وات (شرکت اسرام) بوده که در



شکل (۱) مجموعه آزمایشگاهی شامل فتوراکتور و فرآیند غشایی



شکل (۲) روند کاهش غلظت آمونیاک در محلول پساب در طول فرآیند تصفیه فتوکاتالیستی در غلظت‌های ۸۵۰ و ۱۷۰ و ۸۵ ppm

۴-۲- تخلخل و متوسط اندازه حفرات غشاهای

ضخامت غشاهای ساخته شده بین ۱۰۰ تا ۱۲۰ μm بودند که با ضخامت سنج Mitutoyo (ژاپن) اندازه‌گیری شدند. جدول (۱) مقادیر تخلخل و متوسط اندازه حفرات غشاهای را نشان می‌دهد. همانطور که این جدول نشان می‌دهد با افزایش درصد نانوذره، میزان تخلخل افزایش می‌یابد. این امر می‌تواند به دلیل دافعه‌های فضایی تحت تاثیر گروه‌های موجود در فومرات آلوموکسان باشد [۳۱].

جدول (۱) تخلخل و متوسط شعاع حفرات غشاهای

غشا	تخلخل (%)	r_m (nm)
PES ساده	۷۲/۱	۲/۹۱
PES-۱٪ Fum	۷۵/۱	۳/۲۹
PES-۲٪ Fum	۷۸/۴	۳/۴۳
PES-۳٪ Fum	۷۱/۷	۲/۸۷

در این تحقیق، برای اندازه‌گیری غلظت آمونیاک از دو روش اسپکتروفتومتری و تیتراسیون استفاده گردید. در غلظت خیلی پایین آمونیاک (۰-۴ ppm) از اسپکتروفتومتر UV-۲۱۰۰ spectrophotometer from UNICO در دیاب جذب نور UV در طول موج ۳۶۶ nm استفاده شد. جهت تعیین میزان غلظت آمونیاک، شناسایی رنگ زرد کمپلکس حاصل از واکنش آن با معرف نسلر انجام گرفت. در غلظت بالای آمونیاک، از تیتراسیون استفاده گردید. در این روش، ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه محلول آمونیاکی در ارلن ریخته، بعد از اضافه کردن چند قطره معرف برموفنیل‌بلو، تیتراسیون توسط محلول اسید کلریدیک به غلظت ۰/۰۱ مولار تا تغییر رنگ به بنفش ادامه و غلظت آمونیاک تعیین گردید.

۴- نتایج و بحث

۴-۱- فتوکاتالیست

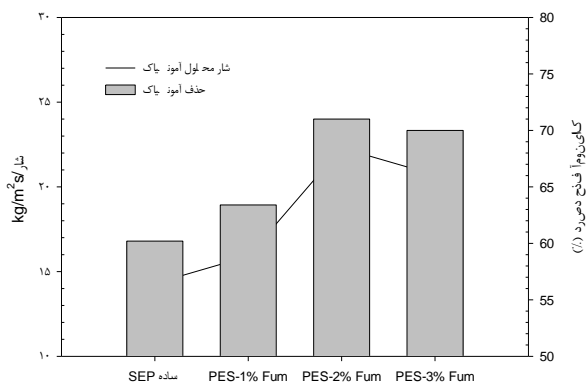
شکل (۲) روند کاهش غلظت آمونیاک در محلول پساب در طول فرآیند تصفیه فتوکاتالیستی در غلظت‌های ۸۵۰، ۱۷۰ و ۸۵ ppm را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، مشاهده می‌شود که اولاً، فتوراکتور طراحی شده کارایی مطلوبی در حذف آلاینده اولیه و بار آلاینده‌گی کلی محلول پساب دارد. ثانیاً، با افزایش غلظت اولیه آمونیاک، درصد کاهش آمونیاک در زمان یکسان از واکنش افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، با کم شدن غلظت اولیه آمونیاک، توانایی سیستم فتوکاتالیست برای پایین آوردن غلظت، کمتر شده و تغییر غلظت و درصد حذف آمونیاک کاهش می‌یابد.

براساس نتایج به دست آمده، غشای PES-۲٪ Fum بیشترین شار را داشته و این غشا برای آزمایش‌های بعدی مربوط به فرآیند ترکیبی در نظر گرفته می‌شود. همچنین، در همه‌ی غشاها با گذشت زمان، به دلیل قطبش غلظتی و احیانا گرفتگی، شار به میزان کمی از مقادیر اولیه کمتر شده است.

۴-۴- بررسی شار و حذف آمونیاک در غشاهای منفرد

شکل (۴) داده‌های شار آمونیاک و حذف آن را در غشاهای ساخته شده به صورت منفرد نشان می‌دهند. این نتایج در دمای 25°C ، فشار ۴ bar و غلظت ۱۷۰ ppm به دست آمده‌اند. همانطور که این شکل نشان می‌دهد بیشترین شار و حذف آمونیاک در غشای PES-۲٪ Fum حاصل شده است.

دلایل افزایش شار آمونیاک در بخش قبلی توضیح داده شد. دلایل افزایش حذف آمونیاک با اضافه کردن نانوذره فومارات، می‌تواند جذب یون‌های آمونیوم توسط پیوند هیدروژنی بین N از آمونیوم و H از فومارات [۳۲] و همچنین، افزایش خاصیت آبدوستی در غشا با افزودن فومارات آلوموکسان آبدوست باشد. در مقادیر بیشتر، شار و درصد حذف آمونیاک کمی کاهش می‌یابد. بیشترین میزان حذف آمونیاک در غشای منفرد مربوط به غشای PES-۲٪ Fum حدود ۷۱٪ حاصل شد.



شکل (۴) شار آمونیاک و حذف آن برای غشاهای ساخته شده به صورت منفرد در دمای 25°C ، فشار ۴ bar و غلظت ۱۷۰ ppm

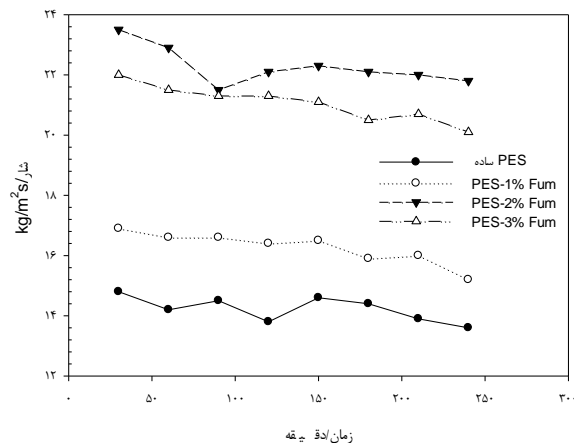
۴-۵- سیستم ترکیبی فتوکاتالیست/فرآیند غشایی

روند کاهش غلظت آمونیاک توسط سیستم ترکیبی در طی زمان عبور از غشای PES-۲٪ Fum برحسب زمان‌های

همچنین، متوسط شعاع اندازه‌گیری شده از ۲/۹۱ nm برای غشای پلی‌اترسولفون ساده تا ۳/۴۳ nm برای غشای PES-۲٪ Fum نشان می‌دهد، غشای ساخته شده در محدوده الترافیلتراسیون است. با اضافه کردن فومارات به غشای ساده PES، متوسط اندازه حفرات بزرگتر شده و این روند تا ۲٪ وزنی نیز مشاهده می‌گردد؛ اما در ۳٪ وزنی از نانوذره به دلیل چسبیدن و کلوخه شدن نانوذرات به یکدیگر یا امکان ایجاد اتصالات عرضی با یکدیگر (با واکنش گروه‌های OH) [۳۲]، تخلخل و متوسط اندازه حفرات کاهش می‌یابد (۲/۸۷ nm برای PES-۳٪ Fum).

۴-۳- شار محلول آمونیاک از میان غشاها

شکل (۳) شار محلول آمونیاک عبوری از غشاهای مختلف (PES ساده و PES با درصد‌های ۱، ۲ و ۳٪ از Fum) در شرایط غلظت اولیه آمونیاک برابر ۱۷۰ ppm و فشار ۴ bar و دمای حدود 25°C برحسب زمان و در زمان‌های اندازه‌گیری شده ۳۰ دقیقه‌ای نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌گردد، با افزایش غلظت نانوذرات در ماتریس غشا، شار افزایش می‌یابد. دلیل این پدیده برمی‌گردد به افزایش تخلخل و متوسط اندازه حفرات با اضافه کردن نانوذره فومارات، که در بخش (۴-۲) توضیح داده شد. دلیل دیگر افزایش شار، می‌تواند ناشی از افزایش آبدوستی غشای ماتریس آمیخته به واسطه فومارات آلوموکسان آبدوست [۲۹] و وجود خوراک آبی باشد. در ادامه، با افزایش میزان نانوذره به دلیل خاصیت بالای آبدوستی آن، کلوخه شدن و کاهش حفرات در غشا، در غلظت ۳٪ از نانوذره، شار کاهش یافته است.



شکل (۳) شار محلول آمونیاک به غلظت ۱۷۰ ppm گذرنده از غشاهای مختلف در طی زمان در فشار ۴ bar و دمای 25°C

همانطور که این شکل نشان می‌دهد سیستم ترکیبی به نحو مناسبی توانسته است غلظت آمونیاک را کاهش دهد. با افزایش زمان ماندگاری در فتوراکتور، غلظت آمونیاک بیشتر کاهش یافته و واکنش حذف آمونیاک در فتوراکتور به سمت کامل شدن پیش می‌رود. همچنین، شکل (۵) نشان می‌دهد با کاهش غلظت آمونیاک (از الف به سمت ج)، اختلاف بین مقادیر به دست آمده در فتوراکتور در زمان‌های انتهایی بیشتر می‌گردد. به عبارت دیگر، وجود غشا در غلظت‌های کمتر آمونیاک از غلظت‌های بیشتر، اهمیت بالاتری دارد.

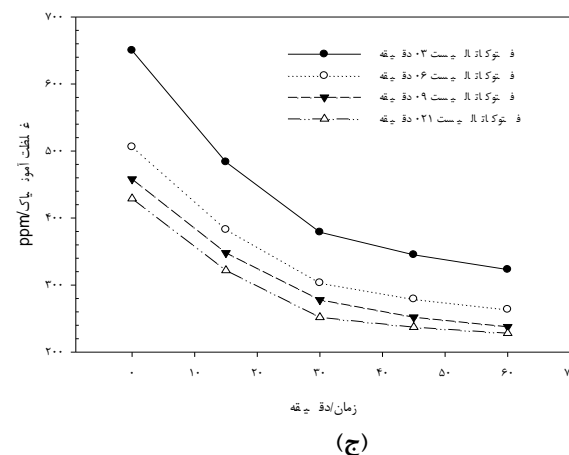
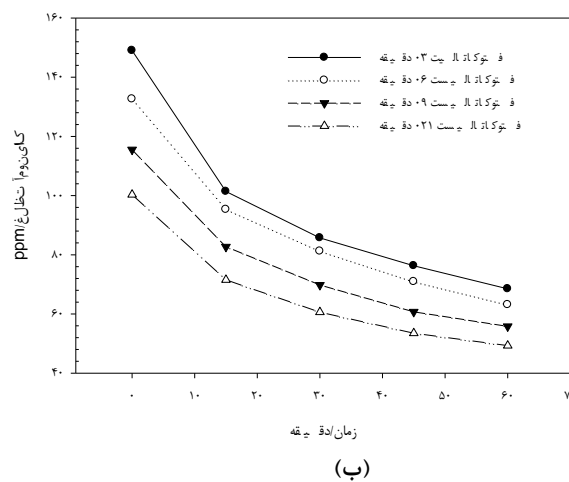
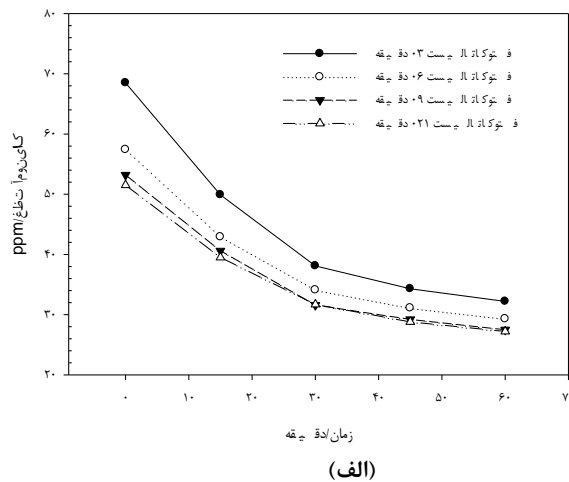
۴-۶- مقایسه حذف آمونیاک در فتوکاتالیست و سیستم ترکیبی

شکل (۶) درصد حذف آمونیاک برحسب زمان در دو حالت فتوکاتالیست منفرد و سیستم ترکیبی (شامل فتوکاتالیست/غشا) را مقایسه می‌کند. عملیات برای سیستم ترکیبی توسط غشای بهینه از نظر شار و میزان حذف (PES-۲%/Fum) انجام گرفته است. در سیستم ترکیبی، جریان خروجی از سیستم فتوکاتالیستی وارد مدول غشایی می‌گردد. زمان نشان داده شده در سیستم ترکیبی، مجموع دو زمان فتوکاتالیست و غشا به اندازه مساوی است. به عنوان مثال در زمان ۵ h، ابتدا به مدت ۲/۵ h محلول آمونیاک در فتوراکتور تحت تابش UV قرار گرفته و سپس، خروجی از آن به مدت ۲/۵ ساعت از سیستم غشایی عبور داده و نمونه‌گیری برای اندازه‌گیری غلظت آمونیاک انجام گرفته است. شرایط آزمایشگاهی عبارت از دما ۲۵ °C، فشار عبوری از غشا ۴ bar و غلظت محلول آمونیاک ۱۷۰ ppm می‌باشد.

۴-۷- تحلیل آماری برای تعیین تاثیر پارامترها

برای تحلیل آماری نتایج با استفاده از شکل (۵) و تعیین تاثیر پارامترها روی درصد حذف آمونیاک روش آنالیز واریانس (ANOVA) به کار گرفته شد. سه متغیر زمان عبور از غشا (در ۵ سطح)، زمان ماندگاری در فتوراکتور (در ۴ سطح) و غلظت آمونیاک در خوراک (در ۳ سطح) در نظر گرفته شدند. نتایج در جدول (۲) ارائه شده‌اند. با توجه به مقادیر F بیشترین تاثیر روی حذف آمونیاک در سیستم ترکیبی ناشی از غلظت اولیه آن و بعد، زمان عبور از غشا می‌باشد. زمان ماندگاری در فتوراکتور تاثیر کمتری روی حذف آمونیاک داشته است. همچنین، مقادیر P در کمتر از ۰/۰۰۱ حاصل شد.

مختلف ماندگاری در فتوکاتالیست و برای غلظت‌های مختلف خوراک در شکل (۵) نشان داده شده است.



شکل (۵) تغییرات غلظت آمونیاک در سیستم ترکیبی در طی زمان عبوردهی محلول از غشای PES-۲%/Fum (T=۲۵ °C; P=۴ bar) برحسب زمان قرارگیری در معرض تشعشع UV در فتوراکتور براساس غلظت‌های اولیه خوراک: (الف) ۸۵ ppm؛ (ب) ۱۷۰ ppm؛ (ج) ۸۵۰ ppm

جداسازی آمونیاک از پساب با استفاده از سیستم ترکیبی فتوکاتالیست/فرآیند غشایی

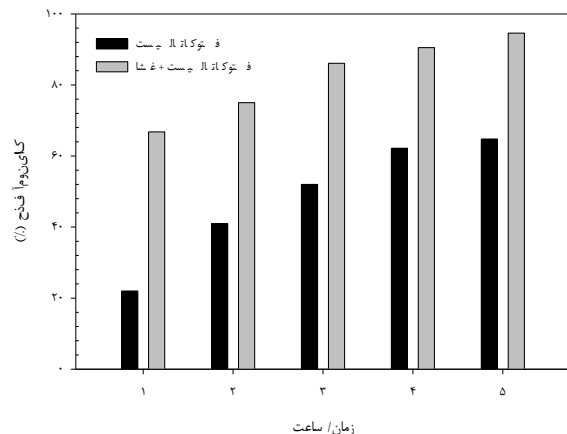
جدول (۲) نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) در سیستم ترکیبی فتوراکتور/فرآیند غشایی

پارامتر	درجه آزادی	مجموع مربعات (SS)	میانگین مربعات (MS)	مقدار F	مقدار P
زمان عبور از غشا	۴	۱۰۴۳۶۳/۶	۲۶۰۹۰/۹	۲۰۹/۳	<۰/۰۰۱
زمان ماندگاری در فتوراکتور	۳	۳۱۰۴۵/۵	۱۰۳۴۸/۵	۸۳/۰	<۰/۰۰۱
غلظت آمونیاک	۲	۱۱۱۹۲۰۳/۰	۵۵۹۶۰۱/۵	۴۴۸۸/۵	<۰/۰۰۱
باقیمانده	۲۴	۲۹۹۲/۲	۱۲۴/۷		
مجموع	۵۹	۱۳۶۷۹۶۱/۸	۲۳۱۸۵/۸		

فتوکاتالیست برای کاهش غلظت، پایین آمده و درصد حذف کاهش می‌یابد.

- در فرآیند غشایی از نوع الترافیلتراسیون، با افزایش درصد نانوذرات فومارت آلوموکسان در ماتریس غشایی، به علت افزایش حفرات، شار افزایش می‌یابد؛ اما در ادامه، با افزایش میزان نانوذره به دلیل خاصیت بالای آبدوستی آن و کلوخه شدن آن‌ها، در غلظت ۳٪ از نانوذره، شار کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، در بین غشاهای ساخته شده، غشا با ترکیب پلی‌اترسولفون ۲۰٪ و فومارات آلوموکسان ۲٪ از نظر شار و پس‌دهی بهترین عملکرد را داشت.

سیستم ترکیبی به نحو مناسبی توانست غلظت آمونیاک را کاهش دهد. با افزایش زمان ماندگاری در فتوراکتور، به دلیل کامل شدن واکنش، میزان کاهش غلظت آمونیاک بیشتر گردید. همچنین، سیستم ترکیبی و وجود غشا در غلظت‌های اولیه آمونیاک کمتر، اهمیت بالاتری داشت.



شکل (۶) مقایسه درصد حذف آمونیاک در فرآیند فتوکاتالیستی با فرآیند ترکیبی در زمان‌های مختلف ۱ تا ۵ ساعت (غشا ۲٪Fum-PES، دما ۲۵ °C، فشار عبور از غشا ۴ bar و غلظت آمونیاک ۱۷۰ ppm)

۵- نتیجه گیری

در این تحقیق، ابتدا نانوذرات بوهمیت و فومارات آلوموکسان سنتز شده و به عنوان افزودنی به ماتریس پلیمری پلی‌اترسولفون اضافه گردید. نانوذرات فومارات دارای گروه‌های عاملی است که توانایی برهمکنش با یون آمونیوم و تشکیل پیوند هیدروژنی را دارد. غشا از پلی‌اترسولفون با حلال دی‌متیل‌استامید به روش تغییر فاز با چهار درصد مختلف از نانوذره آلوموکسان شامل ۰، ۱، ۲ و ۳٪ ساخته شد. فتوکاتالیست به کار رفته نانوذرات اکسید روی برپایه لیکا در فتوراکتور طراحی شده به حجم حدود یک لیتر تحت تابش UV به قدرت ۱۲۵ W به کار گرفته شد. مهم‌ترین نتایج حاصل از این تحقیق در ادامه بیان می‌گردند.

- در سیستم فتوکاتالیست مجرد، با افزایش غلظت اولیه آمونیاک، درصد حذف آمونیاک برحسب زمان یکسان از واکنش افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، با کم شدن غلظت آمونیاک، قدرت سیستم

مراجع

- [۱] I.A. Alaton, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann (۲۰۰۲) "Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O_3 , $H_2O_2/UV-C$ and $TiO_2/UV-A$ processes", *Water Research*, ۳۶, ۱۱۴۳-۱۱۵۴.
- [۲] A. Bonmati, X. Flotats (۲۰۱۳) "Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion", *Waste Management*, ۲۳, ۲۶۱-۲۷۲.
- [۳] M. Kaneko, I. Okura (Eds.) (۲۰۰۲) *Photocatalysis: Science and Technology*, Springer.
- [۴] J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, J. Lei (۲۰۱۸) *Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications*, Springer.
- [۵] P. Pichat (۲۰۱۳) *Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications*, Wiley-VCH.
- [۶] T. Zhang et.al (۲۰۰۳) "Photocatalytic decomposition of the sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant in aqueous titania suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives", *Applied Catalysis B: Environmental*, ۴۲, ۱۳-۲۴.
- [۷] K.-H. Choo, D.-I. Chang, K.-W. Park, M.-H. Kim (۲۰۰۸) "Use of an integrated photocatalysis/hollow fiber microfiltration system for the removal of

- treatment and in synthesis of organic compounds. A review", *Catalysis Today*, ۲۸۱, ۱۴۴-۱۶۴.
- [۲۱] S. Mozia (۲۰۱۰) "Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review", *Separation and Purification Technology*, ۷۳, ۷۱-۹۱.
- [۲۲] X. Zhang, D.K.Wang, J.C.Diniz da Costa (۲۰۱۴) "Recent progresses on fabrication of photocatalytic membranes for water treatment", *Catalysis Today*, ۲۳۰, ۴۷-۵۴.
- [۲۳] Y.Shavisia, S.Sharifniaa, S.N. Hosseini, M.A. Khadivi (۲۰۱۴) "Application of TiO₂/perlite photocatalysis for degradation of ammonia in wastewater", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, ۲۰, ۲۷۸-۲۸۳.
- [۲۴] Y. Shavisi, S. Sharifnia, M. Zندهzaban, M. Lobabi Mirghavami, S. Kakehazar (۲۰۱۴) "Application of solar light for degradation of ammonia in petrochemical wastewater by a floating TiO₂/LECA photocatalyst", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, ۲۰, ۲۸۰۶-۲۸۱۳.
- [۲۵] Z. Mohammadi, S. Sharifnia, Y. Shavisi (۲۰۱۶) "Photocatalytic degradation of aqueous ammonia by using TiO₂/ZnO/LECA hybrid photocatalyst", *Materials Chemistry and Physics*, ۱۸۴, ۱۱۰-۱۱۷.
- [۲۶] N. Tafreshi, S. Sharifnia, S. Moradi Dehaghi (۲۰۱۷) "Box-Behnken experimental design for optimization of ammonia photocatalytic degradation by ZnO/Oak charcoal composite", *Process Safety and Environmental Protection*, ۱۰۶, ۲۰۳-۲۱۰.
- [۲۷] O. Iglesias, M.J. Rivero, A.M. Urtiaga, I. Ortiz (۲۰۱۶) "Membrane-based photocatalytic systems for process intensification", *Chemical Engineering Journal*, ۳۰۵, ۱۳۶-۱۴۸.
- [۲۸] V. Vatanpour, S.S. Madaeni, L. Rajabi, S. Zinadini, A.A. Derakhshan (۲۰۱۲) "Boehmite nanoparticles as a new nanofiller for preparation of antifouling mixed matrix membranes", *Journal of Membrane Science*, ۴۰۱, ۱۳۲-۱۴۳.
- [۲۹] G. Moradi, S.Zinadinib, L. Rajabi, S. Dadari (۲۰۱۸) "Fabrication of high flux and antifouling mixed matrix fumarate-alumoxane/PAN membranes via electrospinning for application in membrane bioreactors", *Applied Surface Science*, ۴۲۷, ۸۳۰-۸۴۲.
- [۳۰] C. Agarwal, A.K. Pandey, S. Chaudhury, V.T. Aher, A.K. Patra, P.U. Sastry, A. Goswami (۲۰۱۳) "Ionic transport in polyelectrolyte-filled cation-exchange membranes", *Journal of Membrane Science*, ۴۴۶, ۱۲۵-۱۳۱.
- [۳۱] A.A. Derakhshan, L. Rajabi, H. Karimnezhad (۲۰۱۲) "Morphology and production mechanism of the functionalized carboxylate alumoxane micro and nanostructures", *Powder Technology*, ۲۲۵, ۱۵۶-۱۶۶.
- [۳۲] B. Shahrooiea, L. Rajabi, A.A. Derakhshan, M. Keyhani (۲۰۱۵) "Fabrication, characterization and statistical investigation of a new starch-based hydrogel nanocomposite for ammonium adsorption", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, ۵۱, ۲۰۱-۲۱۵.
- trichloroethylene in water", *Journal of Hazardous Materials*, ۱۵۲, ۱۸۳-۱۹۰.
- [۸] V.C. Sarasidis, S.I. Patsios, A.J. Karabelas (۲۰۱۲) "Humic Acids Degradation by a Hybrid Photocatalysis-Membrane Process: Effect of UV-A Photon dose on Mineralization Kinetics", *Procedia Engineering*, ۴۴, ۲۹۰-۲۹۲.
- [۹] F.Martinez et.al (۲۰۱۳) "Coupling membrane separation and photocatalytic oxidation processes for the degradation of pharmaceutical pollutants" *Water Reseach*, ۱۵, ۵۶۴۷-۵۶۵۸.
- [۱۰] J. Grzechulska-Damszel, M. Tomaszewska, A.W. Morawski (۲۰۰۹) "Integration of photocatalysis with membrane processes for purification of water contaminated with organic dyes", *Desalination*, ۲۴۱, ۱۱۸-۱۲۶.
- [۱۱] A.T. Kuvarega, N. Khumalo, D. Dlamini, B.B. Mamba (۲۰۱۸) "Polysulfone/N, Pd co-doped TiO₂ composite membranes for photocatalytic dye degradation", *Separation and Purification Technology*, ۱۹۱, ۱۲۲-۱۳۲.
- [۱۲] S. Mozia, A.W. Morawski, M. Toyoda, M. Inagaki (۲۰۰۸) "Effectiveness of photodecomposition of an azo dye on a novel anatase-phase TiO₂ and two commercial photocatalysts in a photocatalytic membrane reactor (PMR)", *Separation and Purification Technology*, ۶۳, ۳۸۶-۳۹۱.
- [۱۳] N.E. Salim et.al (۲۰۱۸) "Preparation and characterization of hydrophilic surface modifier macromolecule modified poly (ether sulfone) photocatalytic membrane for phenol removal", *Chemical Engineering Journal*, ۳۳۵, ۲۳۶-۲۴۷.
- [۱۴] H. Song, J. Shao, J. Wang, X. Zhong (۲۰۱۴) "The removal of natural organic matter with LiCl-TiO₂-doped PVDF membranes by integration of ultrafiltration with photocatalysis", *Desalination* ۳۴۴, ۴۱۲-۴۲۱.
- [۱۵] N.A.M. Nor et.al (۲۰۱۶) "Preparation and performance of PVDF-based nanocomposite membrane consisting of TiO₂ nanofibers for organic pollutant decomposition in wastewater under UV irradiation", *Desalination* ۳۹۱, ۸۹-۹۷.
- [۱۶] B.J. Starr et. al (۲۰۱۶) "Coating porous membranes with a photocatalyst: Comparison of LbL self-assembly and plasma-enhanced CVD techniques", *Journal of Membrane Science*, ۵۱۴, ۳۴۰-۳۴۹.
- [۱۷] L.M. Pastrana-Martinez et. al (۲۰۱۵) "Graphene oxide based ultrafiltration membranes for photocatalytic degradation of organic pollutants in salty water", *Water Research*, ۷۷, ۱۷۹-۱۹۰.
- [۱۸] N.H.H. Hairomac, A.W. Mohammad, A.A.H. Kadhum (۲۰۱۴) "Effect of various zinc oxide nanoparticles in membrane photocatalytic reactor for Congo red dye treatment", *Separation and Purification Technology*, ۱۳۷, ۷۴-۸۱.
- [۱۹] R. Molinariac, L. Palmisano, E. Drioli, M. Schiavello (۲۰۰۲) "Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification", *Journal of Membrane Science*, ۲۰۶, ۳۹۹-۴۱۵.
- [۲۰] R. Molinari, C. Lavorato, P. Argurio (۲۰۱۷) "Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water

Separation of Ammonia from Wastewater by Photocatalyst/Membrane Process Hybrid System

Mehrdad Faramarzi, Mehdi Amirinejad^{*}, Shahram Sharifnia

Department of Chemical Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran

ABSTRACT

In this research, the performance of photocatalyst/membrane process hybrid system was investigated for the ammonia removal from the wastewater. The prepared membranes were ultrafiltration (UF) using the polyethersulfone (PES) by the phase inversion method. Synthetic fumarate alumoxane nanoparticle was used as the additive in the preparation of membrane. The photocatalyst was zinc oxide (ZnO) fixed on a light expanded clay aggregate support named LECA. The effect of the parameters containing ammonia initial concentration, nanoparticle content and the treatment process duration on the ammonia removal was investigated. The photocatalyst and membrane systems were employed separately and their performance including the flux and rejection was compared with the hybrid system. The results showed that the photocatalyst system was able to remove the ammonia at high flux level, well. By consideration of the ammonia flux and its removal percentage, the best performance was obtained for the membrane prepared by the PES with 2 wt.% nanoparticle. In hybrid system, firstly, the ammonia was reached to the low concentration and then, the membrane process removed this low concentration of ammonia.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: October 16, 2018

Received in revised form: January 25, 2019

Accepted: March 5, 2019

Key words:

Photocatalyst

Membrane

Ammonia

Polyethersulfone

Fumarate alumoxane

* Corresponding author
amirinejad@razi.ac.ir

All right reserved.