بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست

پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی عمران و محیط زیست

حذف رنگزا توسط نانوذرات آهن اصلاح شده با نیکل در سیستم دوغابی

دانشجو

مرضیه نیک صفت

استاد راهنما

دکتر بیتا آیتی

تیر ۱۳۹۳

تقدیم به پدر بزرگوار و مادر مهربانم

آن دو فرشته ای که از خواسته هایشان گذشتند، سختی ها را به جان خریدند و خود را سپر بلای مشکلات و ناملایمات کردند تا من به جایگاهی که اکنون در آن ایستاده ام برسم.

تقدیم به خواهرم

که وجودش شادی بخش و صفایش مایه آرامش من است.

تقدیم به برادرم

که همواره وجودش مایه دلگرمی من می باشد.

و تقدیم به همه کسانی که لحظه ای بعد انسانی و وجدانی خود را فراموش نمی کنند و بر آستان گران سنگ انسانیت سر فرود می آورند و انسان را با همه تفاوت هایش ارج می نهند.

شکر خدا که هر چه طلب کردم از خدا، بر منتهای همت خود کامران شدم.

به مصداق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق» بسی شایسته است از استاد فرهیخته و فرزانه سرکار خانم دکتر بیتا آیتی که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی های کارساز و سازنده بارور ساختند؛ تقدیر و تشکر نمایم و با تشکر و سپاس از استادان دانشمند و پر مایه ام دکتر حسین گنجی دوست، دکتر احمد خدادادی و دکتر نادر مختارانی که از محضر پر فیض تدریسشان، بهره ها برده ام. نمی توانم معنایی بالاتر از تقدیر و تشکر بر زبانم جاری سازم و سپاس خود را در وصف استادان خویش آشکار نمایم، که هر چه گویم و سرایم، کم گفته ام.

همچنین از پدر و مادر عزیز، دلسوز و مهربانم که آرامش روحی و آسایش فکری فراهم نمودند تا با حمایت های همه جانبه در محیطی مطلوب، مراتب تحصیلی و نیز پایان نامه درسی را به نحو احسن به اتمام برسانم؛ سپاسگزاری نمایم.

و با سپاس بی دریغ از دوستان گران مایه ام خانم مریم محمدی زاد، آقایان محمد قالبی زاده، علیرضا رنجبری و پیام زنگانه که مراصمیمانه و مشفقانه یاری داده اند.

و با امتنان دیگران از مساعدت های خانم فردین دوست، آقای رسولی و خانم طبیب، مسئولین آزمایشگاه XRD دانشگاه تربیت مدرس، آزمایشگاه SEM دانشگاه امیرکبیر و آزمایشگاه آنالیز دستگاهی دانشگاه شهید بهشتی و زحمات بی دریغ و مهندس حسین نیک صفت دکتر محمدرضا فدایی.

و از ستاد فناوری نانو برای حمایت مالی از این طرح و مدیریت محترم کارخانه رنگرزی سام جناب آقای مهندس محمد ندری ایانه نیز سپاسگزاری می گردد.

چکیده

تحقیقات نشان می‌دهد که سالیانه تقریبا ۱۵ درصد رنگزاهای مصنوعی تولیدی طی عملیات تولید و مصرف وارد پساب‌ها شده که عامل مشکلات متعددی برای حیات آبزیان، گیاهان آبی و انسان‌ها می‌باشد. پس حذف این مواد از پساب یک ضرورت تلقی می‌شود. نانوذرات آهن می‌توانند به عنوان عامل احیاکننده و کاتالیزور در سمیت زدایی تعداد زیادی از آلاینده‌های محیط زیست استفاده شوند. در راستای توسعه فناوری نانوذرات آهن، با رسوب‌دهی یک فلز نجیب همانند نیکل، بر روی ذرات آهن، نانو ذرات دوفلزی تهیه می‌گردد.

در این تحقیق ابتدا نانو ذرات دو فلزی Fe-Ni به روش رسوب‌دهی شیمیایی کلرید آهن ($FeCl_3.6H_2O$) توسط عامل احیا کننده قوی سدیم بروهیدراید ($NaBH_4$)، تحت گاز نیتروژن، ساخته شد و جهت اطمینان از اندازه و ماهیت نانو ذرات ساخته شده آزمایش‌های SEM و XRD انجام شد. سپس از نانوذرات، برای حذف رنگزای آزویی اسید قرمز ۱۴ در سیستم دوغابی استفاده گردید. در طی آزمایشات، پارامترهای غلظت اولیه رنگزا، دوز نانوذرات، pH، مدت زمان طی شده از ساخت تا استفاده نانوذرات، سرعت هم‌زن و دما جهت رسیدن به شرایط بهینه بررسی شد. سپس برای شناسایی سایر عوامل موثر، آزمایش‌های شاهد، در شرایط بهینه انجام شد و مشخص شد که اتانول، نیکل و نور تاثیری در حذف رنگزا ندارد. در حالیکه احیاگر می‌تواند به تنهایی رنگزا را به طور کامل حذف کند و استفاده از نیکل، با میزان ۳ درصد وزنی نسبت به آهن، راندمان حذف رنگزا را ۱۴/۶۵ درصد افزایش می‌دهد. طبق بررسی‌های صورت گرفته، این نانوذرات فعالیت بسیار بالایی داشته و تمام پارامترها، به جز دورهمزن، در راندمان حذف موثر واقع شد و شرایط بهینه زمانی به دست آمد که از نانوذرات تازه ساخته شده استفاده شد و غلظت نانوذرات برابر ppm ۵۰، غلظت اولیه رنگزا ppm ۲۰۰، pH خنثی معادل ۷/۵ بوده و راندمان حذف پس از ۲۴۰ دقیقه ۹۴/۴۲ درصد به دست آمد. همچنین میزان کارایی سیستم در حذف COD برای فاضلاب سنتزی و واقعی، نیز آزمایش شد. برای بررسی بیشتر سیستم و قضاوت در مورد کارایی آن، آزمایش LC-Mass انجام گرفت که نتایج نشان داد که پس از گذشت ۴ ساعت از شروع واکنش، پیوند آزوی موجود در رنگزا شکسته می‌گردد.

کلیدواژه‌ها:حذف رنگزا، اصلاح ذرات NZVI، نانوذرات دو فلزی Fe-Ni، اسید قرمز ۱۴

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

پیشگفتار ۱

فصل ۱: کلیات **۴**

۱-۱- مقدمه ۴

۱-۲- تاریخچه رنگرزی در ایران و جهان ۴

۱-۳- رنگ در آب و منابع تولید کننده فاضلاب حاوی رنگزا ۵

۱-۳-۱-منابع طبیعی ۵

۱-۳-۲- منابع مصنوعی ۶

۱-۴- پساب نساجی و انواع رنگزا ۶

۱-۴-۱-خصوصیات پساب نساجی ۶

۱-۴-۲- انواع رنگزا ۷

۱-۵- مشکلات زیست محیطی پسابهای حاوی رنگزا ۹

۱-۶- روش‌های حذف رنگزا ۹

۱-۶-۱- روش‌های فیزیکی ۱۰

۱-۶-۱-۱- جذب سطحی ۱۰

۱-۶-۱-۲- فیلتراسیون غشایی ۱۰

۱-۶-۲- روش‌های شیمیایی ۱۱

۱-۶-۲-۱- انعقاد و لخته سازی ۱۱

۱-۶-۲-۲- الکتروشیمی ۱۱

۱-۶-۲-۳- اکسایش و کاهش ۱۱

۱-۶-۲-۴- ازن زنی ۱۲

۱-۶-۲-۵- فتوشیمیایی ۱۲

۱-۶-۲-۶- فتوکاتالیستی ۱۲

۱-۶-۳- روش‌های بیولوژیکی ۱۳

۱-۶-۴- روش‌های تلفیقی ۱۳

۱-۷- مقایسه روش‌های حذف رنگزا ۱۳

فصل ۲: اکسیداسیون شیمیایی **۱۵**

۲-۱- مقدمه ۱۵

۲-۲- اکسیداسیون شیمیایی ۱۵

۲-۳- اکسیداسیون شیمیایی با استفاده از نانوذرات صفر ظرفیتی ۱۷

۲-۳-۱- مزایا و معایب نانو ذرات آهن صفر ۱۹

۲-۳-۲- ویژگیهای نانوذرات آهن ۱۹
۲-۳-۲-۱- اندازه ذرات ۱۹
۲-۳-۲-۲-واکنش پذیری ذرات ۲۰
۲-۳-۲-۳- تحرک ذرات ۲۱
۲-۳-۲-۴- پایداری ذرات ۲۱
۲-۴- نقش نانو ذرات آهن در حذف آلاینده ۲۲
۲-۵- سرنوشت نانو ذرات آهن بعد از واکنش ۲۳
۲-۶- اصلاح نانو ذرات آهن (نانوذرات دو فلزی) ۲۴
۲-۷- مکانیسم اثر نانو ذرات دوفلزی Fe-Ni در حذف آلاینده ۲۵
۲-۸- روشهای ساخت نانوذرات آهن صفر ۲۷

فصل۳: مطالعات کتابخانه‌ای **۲۹**
۳-۱- مقدمه ۲۹
۳-۲- مطالعات انجام شده در حذف رنگزای اسید قرمز ۱۴ ..... ۳۰
۳-۳- مطالعات انجام شده در استفاده از نانوذرات آهن برای حذف انواع آلاینده ها ۳۱
۳-۴- مطالعات انجام شده در استفاده از نانوذرات دوفلزی با پایه آهن برای حذف انواع آلاینده ۳۵
۳-۵- هدف از انجام تحقیق ۳۸

فصل ۴: روش تحقیق، مواد و تجهیزات **۳۹**
۴-۱- مقدمه ۳۹
۴-۲- ساخت نانو ذرات اصلاح شده ۳۹
۴-۳- انتخاب رنگزا ۴۱
۴-۴- تعیین λ_{max} و رسم منحنی کالیبراسیون ۴۱
۴-۵- راه اندازی سیستم و انجام آزمایشات ۴۳
۴-۵-۱- راه‌اندازی سیستم با شرایط بهینه برای نانو ذرات آهن تنها ۴۴
۴-۵-۲- آزمایش شاهد ۴۴
۴-۵-۳- سینتیک حذف رنگزا ۴۵
۴-۵-۴- آزمایشات تکمیلی ۴۵
۴-۵-۵-بررسی سیستم بر فاضلاب واقعی در شرایط بهینه ۴۷
۴-۶- مواد و تجهیزات ۴۷
۴-۶-۱- مواد مورد استفاده ۴۸
۴-۶-۲- تجهیزات مورد استفاده ۴۸

فصل ۵: نتایج و بحث **۴۹**
۵-۱- مقدمه ۴۹

۵-۲- تهیه نانو ذرات ۴۹
۵-۲-۱- عکس‌های SEM نانوذرات ۴۹
۵-۲-۲- طیف XRD نانوذرات ساخته شده ۵۱
۵-۳- تعیین شرایط بهینه ۵۲
۵-۳-۱- غلظت رنگزا ۵۲
۵-۳-۲- غلظت نانو ذرات ۵۴
۵-۳-۳- pH ۵۶
۵-۳-۴-مدت زمان ساخت تا استفاده از نانوذرات ۶۰
۵-۳-۵- دور همزن ۶۲
۵-۳-۶- دما ۶۵
۵-۳-۷- جمع بندی شرایط بهینه ۶۷
۵-۴- آزمایش‌های شاهد ۶۷
۵-۴-۱- بررسی اثر اتانول تنها بر حذف رنگزا ۶۸
۵-۴-۲- بررسی اثر نیکل تنها، بر حذف رنگزا ۶۹
۵-۴-۳- بررسی اثر شستن نانوذرات بر حذف رنگزا ۶۹
۵-۴-۴- بررسی اثر نور بر حذف رنگزا ۷۱
۵-۴-۵- مقایسه نتایج آزمایش‌های شاهد ۷۲
۵-۵- آزمایشات تکمیلی ۷۳
۵-۵-۱- بررسی شکسته شدن حلقه‌های بنزنی و میزان حذف COD در شرایط بهینه ۷۳
۵-۵-۲- محصولات نهایی فرایند ۷۴
۵-۵-۳- مقایسه کیفیت نانو ذرات اصلاح شده با نانو ذرات اهن تنها ۷۶
۵-۵-۴- بررسی اثر شرایط بهینه بر فاضلاب واقعی ۷۷
۵-۶- بررسی سینتیک حذف رنگزا در شرایط بهینه ۷۸
۵-۷- مقایسه نتیجه آزمایش با مطالعات سایر محققان ۸۰

فصل ۶: نتیجه گیری و پیشنهادات **۸۲**
۶-۱- مقدمه ۸۲
۶-۲- جمع بندی ۸۲
۶-۳- پیشنهادات ۸۴
مراجع **۸۷**

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۲-۱- ساختار هسته و پوششی نانو ذره آهن صفر ظرفیتی و مکانیسم‌های حذف ترکیبات ۱۹
شکل ۲-۲- سطح ویژه با فرض چگالی gr/cm^3 ۷/۶ ..... ۲۰
شکل ۲-۳- ساز و کار احیای ماده رنگزا توسط آهن صفر ظرفیتی ۲۳
شکل ۲-۴- مکانیسم اثر نانوذرات دوفلزی Fe-Ni ۲۵
شکل ۴-۱- شماتیک و پایلوت واقعی ساخت نانوذرات ۴۰
شکل ۴-۲- طیف جذب رنگزا ۴۲
شکل ۴-۳- پایلوت سیستم دوغابی ۴۳
شکل ۴-۴- فلوچارت مراحل آزمایشات ۴۶
شکل ۵-۱- عکس SEM نانوذرات دوفلزی Fe-Ni ۵۰

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۲-۱- روشهای معمول اکسیداسیون پیشرفته ۱۶
جدول ۴-۱- مشخصات رنگزای Acid red 14 ۴۱
جدول ۴-۲- پارامترهای مورد بررسی در آزمایشات ۴۴
جدول ۵-۱- شرایط بهینه حذف رنگزا ۶۷
جدول ۵-۲- مقایسه درصد اثر پارامترهای آزمایش شاهد بر روی راندمان حذف رنگزا ۷۲
جدول ۵-۳- پارامترهای سینتیکی حذف رنگزا توسط نانوذرات دو فلزی Fe-Ni ۷۹
جدول ۵-۴- مقایسه نتیجه تحقیق با مطالعات سایر محققان ۸۱

فهرست نمودارها

عنوان **صفحه**

نمودار ۵-۱- طیف XRD نانو ذرات ساخته شده..... ۵۱
نمودار ۵-۲- طیف XRD نانو ذرات اکسید شده پس از گذشت ۴ ساعت از شروع واکنش..... ۵۲
نمودار ۵-۳- اثر غلظت اولیه رنگزا بر راندمان حذف نسبت به زمان..... ۵۳
نمودار ۵-۴- اثر غلظت اولیه رنگزا بر راندمان حذف بعد از ۴ ساعت از شروع واکنش..... ۵۴
نمودار ۵-۵- اثر غلظت نانوذرات دوفلزی Fe-Ni بر راندمان حذف نسبت به زمان..... ۵۵
نمودار ۵-۶- اثر غلظت نانوذرات دوفلزی Fe-Ni بر راندمان حذف رنگزا پس از گذشت ۴ ساعت..... ۵۶
نمودار ۵-۷- اثر pH بر راندمان حذف رنگزا نسبت به زمان..... ۵۷
نمودار ۵-۸- اثر pH بر راندمان حذف رنگزا پس از گذشت ۴ ساعت از شروع واکنش..... ۵۸
نمودار ۵-۹- تغییرات pH قبل و بعد از واکنش در شرایط بهینه..... ۵۹
نمودار ۵-۱۰- تغییرات در طول انجام واکنش در شرایط بهینه..... ۶۰
نمودار ۵-۱۱- اثر گذشت زمان از ساخت نانوذرات تا استفاده از آن‌ها بر راندمان حذف نسبت به زمان... ۶۱
نمودار ۵-۱۲- اثر گذشت زمان از ساخت نانوذرات بر راندمان حذف رنگزا پس از گذشت ۴ ساعت... ..... ۶۲
نمودار ۵-۱۳- بررسی اثر دور هم زدن محلول برحذف رنگزا در شرایط بهینه..... ۶۳
نمودار ۵-۱۴- اثر دور هم زدن محلول در راندمان حذف رنگزا پس از گذشت ۴ ساعت..... ۶۴
نمودار ۵-۱۵- اثر همزدن محلول در ۲ و ۳۰ دقیقه ابتدای واکنش بر راندمان حذف نسبت به زمان..... ۶۵
نمودار ۵-۱۶- اثر دما بر راندمان حذف نسبت به زمان در شرایط بهینه..... ۶۶
نمودار ۵-۱۷- اثر دما در راندمان حذف رنگزا پس از گذشت ۴ ساعت از شروع واکنش..... ۶۷
نمودار ۵-۱۸-اثر اتانول تنها بر راندمان حذف رنگزا نسبت به زمان در شرایط بهینه..... ۶۸
نمودار ۵-۱۹- اثر نیکل تنها بر بر راندمان حذف رنگزا نسبت به زمان در شرایط بهینه..... ۶۹
نمودار ۵-۲۰- اثر احیاگر تنها بر بر راندمان حذف رنگزا نسبت به زمان در شرایط بهینه..... ۷۰
نمودار ۵-۲۱- اثر عدم شست و شوی نانوذرات بعد از ساخت با اتانول بر راندمان حذف...... ۷۱
نمودار ۵-۲۲- اثر دفعات شست و شوی نانوذرات بعد از ساخت با اتانول بر راندمان حذف ۷۱
نمودار ۵-۲۳- اثر نور بر راندمان حذف رنگزا نسبت به زمان در شرایط بهینه..... ۷۲
نمودار ۵-۲۴-راندمان حذف COD در فاضلاب سنتزی و واقعی نسبت به زمان در شرایط بهینه..... ۷۳
نمودار ۵-۲۵-راندمان حذف حلقه‌های بنزنی نسبت به زمان در شرایط بهینه..... ۷۴
نمودار ۵-۲۶- طیف آزمایش LC-Mass رنگزا نسبت به زمان قبل از شروع واکنش..... ۷۵
نمودار ۵-۲۷- طیف آزمایش LC-Mass رنگزا نسبت به زمان۲ دقیقه پس از شروع واکنش..... ۷۵
نمودار ۵-۲۸- طیف آزمایش LC-Mass رنگزا نسبت به زمان ۴ ساعت پس از شروع واکنش..... ۷۶
نمودار ۵-۲۹- مقایسه اثر نانوذرات آهن صفر به تنهایی و نانوذرات Fe-Ni بر راندمان حذف..... ۷۷
نمودار ۵-۳۰- راندمان حذف رنگزا در فاضلاب واقعی نسبت به زمان در شرایط بهینه..... ۷۷
نمودار ۵-۳۱- مدل سینتیکی مرتبه صفر واکنش حذف رنگزا در شرایط بهینه..... ۷۸

نمودار ۵-۳۲- مدل سینتیکی شبه مرتیه اول واکنش حذف رنگزا در شرایط بهینه..... ۷۸
نمودار ۵-۳۳- مدل سینتیکی شبه مرتیه دوم واکنش حذف رنگزا در شرایط بهینه..... ۷۹

پیشگفتار

بخش عظیمی از ترکیبات آلی که باعث ایجاد آلودگی در آب‌های طبیعی می‌گردند، مواد رنگزای شیمیایی هستند. از نظر زیست‌محیطی، مواد رنگزا آلاینده‌ای قابل رؤیت در آب و فاضلاب بوده و از نظر تغییر شفافیت آب و ایجاد سمیت در فاضلاب مشکل‌زا می‌باشند و با متوقف کردن تولید اکسیژن و جلوگیری از نفوذ خورشید و اخلال در امر فتوسنتز موجب مرگ موجودات زنده و تداخل در اکولوژی آب‌های پذیرنده شده و صدماتی جدی به محیط زیست وارد می‌سازند. به همین دلیل حتی اگر تمام آلاینده‌های فاضلاب صنایع حذف شوند، رنگزای باقی مانده از نظر زیست محیطی بسیار مهم است. در جهان سالانه بیش از ده هزار نوع مختلف از رنگزاهای سنتزی تولید می‌گردد. رنگزاهای مصنوعی به دلیل وجود حلقه‌های بنزنی علاوه بر دارا بودن خاصیت سرطانزائی، سخت تجزیه‌پذیر نیز می‌باشند. در میان رنگزاهای موجود، رنگزاهای آزو[1] حدود ۷۰-۵۰ درصد رنگزاهای مورد استفاده را تشکیل می-دهند و جزء مواد آلی سخت تجزیه‌پذیر و پایدار محسوب می‌شوند. بنابراین فاضلاب حاوی رنگزاهای سنتزی با ساختار آزو تهدیدی جدی برای محیط زیست به شمار می‌روند. از این رو حذف این دسته از آلاینده‌ها در بسیاری از تحقیقات مورد توجه قرار گرفته است.

حذف رنگزا از جریان فاضلاب‌های صنعتی به ویژه فاضلاب‌های نساجی از طریق روش‌های فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و یا تلفیقی از آن‌ها امکان‌پذیر است. در اکثر مواقع روش‌های بیولوژیکی متداول برای حذف رنگزاهای مصنوعی موجود در فاضلاب‌ها موثر نیستند و از نگاهی دیگر روش‌های بیولوژیکی لجن بسیاری تولید کرده که از معایب این روش به حساب می‌آید. پس معمولا از روش‌های فیزیکی و شیمیایی برای حدف رنگزاها استفاده می‌شود. روش‌های تصفیه متداول مانند جذب و انعقاد و لخته‌سازی، تنها آلاینده را از فازی به فاز دیگر منتقل می‌کنند، روش‌های متداول دیگر شامل ترسیب، فیلتراسیون و تکنولوژی‌های غشایی دارای هزینه اجرای بالایی هستند. روش الکتروشیمیایی با اینکه راندمان بالایی داشته و نیاز به مواد شیمیایی ندارد، ولی هزینه اجرایی

۱- رنگزاهای آزو دارای یک یا چند پیوند آزو (N=N) می‌باشند.

بسیار بالایی دارد. ازن زنی نیز علاوه بر داشتن هزینه به نسبت بالا، نیمه عمر بسیار کوتاهی دارد. بنابراین استفاده از فرایندهایی که منجر به حذف یا اکسیداسیون آلاینده‌های رنگی به اشکال بی‌خطر می‌گردد، می‌تواند به عنوان یک گزینه مناسب جهت حذف این نوع آلاینده‌ها مورد توجه باشد. اساس کار در این فرایندها بر پایه تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل می‌باشد. این رادیکال اکسید کننده از میل ترکیبی بسیار قوی برخوردار است به طوری که در نتیجه واکنش با ماده آلی، دی اکسید کربن و آب به عنوان محصولات نهایی بی‌ضرر تولید می‌گردد.

نانوذرات نیز می‌توانند به عنوان عامل اکسید کننده، احیاکننده و کاتالیزور در پاک‌سازی گستره‌ی وسیعی از آلاینده‌های محیط زیست، عمل کنند. مقالات منتشر شده نشان می‌دهند که ذرات در مقیاس نانو، توانایی‌های فوق‌العاده‌ای در این زمینه دارند. انجام تحقیقات بسیار از سال ۱۹۹۷ نشان داده که استفاده از نانو فلزات[1] به دلیل اثرگذاری سریع، می‌تواند برای از بین بردن آلودگی‌های زیرسطحی بسیار کارآمد باشد. فلزات با ظرفیت صفر مانند Fe(0)، Zn(0)، Sn(0) و Al(0) عوامل موثری برای تصفیه آب و فاضلاب هستند و می‌توانند اکسید شده و با دادن الکترون باعث احیای آلاینده‌ها و تبدیل آن‌ها به محصولات کم خطرتر و یا حذف آن‌ها شوند. در بین این فلزات، استفاده از نانوذرات آهن با ظرفیت صفر (NZVI)[2] به دلیل فراوانی، ارزانی، غیر سمی بودن، جداسازی راحت‌تر توسط مگنت، واکنش سریع و توانائی و بازده بالا در تجزیه آلاینده‌ها در اولویت قرار دارد. در راستای توسعه فناوری نانوذرات آهن برای حذف آلاینده از آب و فاضلاب از نانو ذرات دوفلزی توسط رسوب دهی یک فلز کاتالیزور بر روی ذرات آهن استفاده شده است.

بررسی نانو ذرات دوفلزی نشان می‌دهد که سرعت بازده سمیت زدایی این ذرات بیشتر از نانوذرات آهن تنها است چون حضور یک عامل کاتالیزوری باعث می‌شود که سرعت واکنش‌ها بیشتر و از تشکیل محصولات جانبی سمی جلوگیری شود و ضمن اینکه با وجود افزایش سطح و چگالی ذرات، از خوردگی آهن نیز جلوگیری می‌شود. بررسی ساز و کار نانوذرات دوفلزی Fe-Ni نشان می‌دهد که همزمان با قرارگیری ذرات دوفلزی Fe-Ni در

1- Nanometals
2- Nano Zero Valent Iron

یک محلول آبی، یک پیل گالوانی تشکیل شده که Fe به فلز کاتالیزور الکترون داده و Ni به‌وسیله آهن، حفاظت کاتدی می‌شود. زمانی که آهن اکسید می‌شود، با آب تشکیل هیدروکسید و یا اکسید آهن می‌دهد و پروتون‌ها روی سطح Ni به اتم‌ها و مولکول هیدروژن تبدیل می‌شوند.

با توجه به اینکه مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که تا کنون از نانو ذرات دوفلزی Fe-Ni برای حذف موادی از جمله نیترات و مواد کلردار و آرسینیک استفاده شده، در این تحقیق با استفاده از نانو ذرات دوفلزی Fe-Ni در سیستم دوغابی، سعی بر حذف مواد رنگزای حلقوی سخت تجزیه پذیر از پساب رنگی شد و با انجام آزمایشات مختلف، پارامترهای مختلف موثر در آن بررسی شده و شرایط بهینه به دست آمد.

این مجموعه در قالب شش فصل ارائه شده است. در فصل اول، کلیاتی درباره انواع رنگزاها و اثرات آن‌ها بر محیط‌زیست و نیز روش‌های مختلف تصفیه، مزایا و معایب هر کدام ارائه شده است. در فصل دوم پس از ارائه توضیحاتی درباره‌ی انواع اکسیداسیون شیمیایی و اکسیداسیون توسط نانو ذرات با تاکید بر نانوذرات آهن و ذکر واکنش‌های مرتبط، مکانیسم اثر نانو ذرات دوفلزی Fe-Ni در حذف آلاینده توضیح داده شده است. در فصل سوم به مطالعات کتابخانه‌ای سایر محققین پرداخته شده و در فصل چهارم مواد و روش کار تحقیق آمده است. نتایج آزمایش‌ها و بحث در مورد آن‌ها در فصل پنجم ارائه شده و در فصل ششم، جمع بندی و پیشنهادات آورده شده است.

فصل ۱

کلیات

۱-۱- مقدمه

سالیانه بیش از ۷۰ بیلیون تن رنگزاهای مصنوعی در سراسر جهان تولید می‌شود که بـه طـور گسـترده در صـنایع مختلف به کار برده می‌شوند. تحقیقات نشان می‌دهد که سالیانه تقریبا ۱۵ درصد رنگزاهای مصنوعی طی عملیـات تولید و مصرف وارد پساب‌ها شده که بسیار خطرناک و عامل مشکلات متعددی برای حیات آبزیان، گیاهـان آبـی و انسان‌ها بوده و یک مشکل جدی برای محیط زیست محسوب می‌شود. پس حذف این مواد از پساب یـک ضـرورت تلقی می‌شود و روش‌های متفاوتی برای تصفیه آن‌ها وجود دارد. در این فصـل ابتـدا فاضـلاب‌هـای حـاوی رنگـزا و اثرات آن‌ها بر محیط زیست بررسی شده و سپس به طبقه‌بندی انواع رنگزاها پرداختـه خواهـد شـد و بعـد از ذکـر روش‌های مختلف تصفیه، مزایا و معایب هر کدام ارائه خواهد شد. لازم به ذکر است که به دلیل آمدن مطالـب ایـن فصل در تحقیقات قبلـی از جملـه قدسـیان (۱۳۹۰)، نـائبی (۱۳۹۰)، مـرادی پسـند (۱۳۹۰)، لاریمـی (۱۳۹۱) و عسگری (۱۳۹۲) این فصل، بسیار مختصر ارائه شده است.

۱-۲- تاریخچه رنگرزی در ایران و جهان

رنگرزی به عملیاتی گفته می‌شود که در طی آن کالای نساجی در محلولی که شامل مواد رنگرزی و مـواد ضـروری دیگر است، رنگ شده و ثبات یابد که به طرق مختلف از زمان‌های قدیم در ایران و جهـان انجـام مـی‌شـده اسـت. گرچه دلیل قاطعی در دست نیست، ولی گفته می‌شود که بیش از ۳۰۰۰ سـال قبـل از مـیلاد در چـین، رنگـرزی

انجام می‌شده است. تا اواسط قرن نوزدهم، تمامی مواد رنگزا از منابع طبیعی به دست می‌آمد ولی کم کم انواع رنگزاهای مصنوعی به صورت شیمیایی ساخته شد که ثبات و اثر بهتری داشت و جایگزین رنگ‌های طبیعی شد (خسروی و قرنجیک، ۱۳۷۴؛ مرادیان، ۱۳۶۶).

۱-۳- رنگ در آب و منابع تولید کننده فاضلاب حاوی رنگزا

واژه رنگ برای تعریف رنگ حقیقی[1] یک محلول به کار برده می‌شود. رنگی که در نتیجه وجود مواد محلول و معلق در انواع آب ایجاد شده و بدون عملیات صاف کردن یا سانتریفوژ تعیین می‌گردد، رنگ ظاهری[2] و رنگی که در اثر مواد محلول در آب ایجاد شده و پس از صاف کردن نمونه آب با صافی‌های غشائی با منافذی به قطر ۰/۴۵ میکرومتر تعیین می‌گردد، رنگ حقیقی نام دارد (www.environmentalhealth.ir). رنگ آب‌های طبیعی ناشی از ترکیبات آلی و غیر آلی با منشا طبیعی و مصنوعی است که در ادامه بررسی می‌شوند.

۱-۳-۱- منابع طبیعی

اجزای مختلف بسیاری از گیاهان می‌توانند عامل تولید رنگزاهای مختلف در طبیعت باشد. تماس با اجزای ریز مواد آلی از قبیل برگ‌های درختان، برگ‌های سوزنی گیاه جوز آور، علف هرز یا چوب، کلروفیل جلبک‌ها، علاوه بر اخذ موادی نظیر جوهر مازو[3] و اسید هیومیک[4] باعث تغییر رنگ آب به رنگ زرد مایل به قهوه‌ای یا سبز می‌شود (www.ewrc.sharif.edu). ترکیبات آلی که سبب بروز رنگ حقیقی می‌شوند، ممکن است موجب افزایش نیاز کلر آب شده و در نهایت موجب کاهش اثرگذاری کلر بر آب به عنوان یک ماده ضدعفونی کننده شوند. مهمتر از این، محصولاتی باشند که در اثر ترکیب این مواد با کلر به وجود می‌آیند. به علاوه برخی از ترکیبات در اسیدهای آلی طبیعی و کلر یافت می‌شوند، که یا سرطانزا هستند و یا مشکوک به داشتن چنین خاصیتی می‌باشند. رنگ غیر آلی اغلب ناشی از وجود یون‌های فلزی طبیعی مثل آهن و منگنز در آب است. اما ممکن است منشا صنعتی نیز

1-True Color
2 -Appearant Color
3- Mazo
4- Humic Acid

داشته باشند. اگرچه معمول‌ترین منشا رنگ، ورود ترکیبات آلی حاصل از تجزیه میکروبی مواد آلی طبیعی و فاضلاب‌های صنعتی است (موسوی، ۱۳۸۸).

۱-۳-۲- منابع مصنوعی

پساب‌های صنعتی ناشی از صنایع نساجی و عملیات رنگرزی، خمیر و تولید ورق‌های کاغذ، صنایع غذایی، تولید مواد شیمیایی، استخراج سنگ معدن و عملیات مربوط به کشتارگاه‌ها ممکن است در اثر ارتباط با نهرها و رودخانه‌های طبیعی در آب ایجاد رنگ نمایند که با توجه به موضوع تحقیق در ادامه در رابطه با پساب نساجی توضیح بیشتری ارائه می‌شود (Andre و همکاران، ۲۰۰۷؛ نایبی و آیتی، ۱۳۹۰؛ قدسیان، ۱۳۹۰).

۱-۴- پساب نساجی و انواع رنگزا

برای آنکه آبی جهت مصارف عمومی و صنعتی مناسب شود، رنگ آن می‌بایست حذف گردد. برای انتخاب بهینه روش برای حذف رنگزاها، باید خصوصیات پساب‌های نساجی که منبع عمده رنگزاها می‌باشند و انواع رنگزاهای مورد استفاده در آن را بررسی نمود.

۱-۴-۱- خصوصیات پساب نساجی

برای هر تن تولید کالای نساجی ۲۰۳۵۰ مترمکعب آب و مقدار زیادی مواد شیمیایی مصرف می‌شود (textilemanager.parsiblog.com). در طی این فرایند حدود ۵ تا ۲۰ درصد از رنگ به دلیل عدم تثبیت کامل بر روی الیاف وارد فاضلاب می‌گردد (Zaied و همکاران، ۲۰۰۹). با توجه به مصرف زیاد آب در صنایع نساجی و حضور پسماندهای مختلف از جمله مواد رنگزا، نمک‌ها، اسیدها، قلیاها، تسریع کننده‌ها و فلزات سنگین، پساب این صنایع جزو آلوده‌ترین پساب‌های صنعتی طبقه‌بندی می‌شود (Forss و همکاران ۲۰۰۹؛ Asad و همکاران ۲۰۰۷؛ Bauman و همکاران، ۲۰۱۱).

یکی از فرایندهای تر که در صنایع نساجی منشاء آلودگی می‌باشد فرایند رنگرزی است. رنگرزی یکی از عملیات تکمیل شیمیایی است که به سرعت در حال تغییر می‌باشد. این تغییر نه تنها در مواد رنگزا بلکه در نوع الیاف و همچنین در فرایندهای رنگرزی است. وجود تنوع فوق العاده در مواد رنگزا که تعداد آن‌هایی که در کالر ایندکس[1] گزارش شده از مرز ۸۰۰۰ نیز گذشته است و تعدادی بی شمار از آن هم توسط کمپانی‌ها با تغییر جزئی و کلی تولید می‌گردد که گزارش نشده‌اند. به طور کلی هر ساله رنگزاهای جدید برای رنگرزی الیاف گوناگون تولید می‌شود. این تنوع در رنگزاها نکته‌ای است که درخواست بازار در آن دخالت دارد یعنی روحیه تنوع طلبی جوامع صنعتی و بالا بودن استاندارد جوامع پیشرفته نیاز به رنگزاهای جدید را هر روز بیشتر می‌نماید. این رنگزاها طوری طراحی و ساخته می‌شوند که در مقابل عوامل جوی نظیر نور خورشید و نور ماوراءبنفش، ازن، اکسید ازت متبلور در هوا و دیگر عوامل جوی مقاوم بوده و به طور کلی غیرقابل تجزیه و تخریب بیولوژیکی باشند. به دلیل دارا بودن این خواص کلیه روش‌های متداول تصفیه، کارایی لازم را در حذف این مواد از پساب‌های نساجی را ندارند. در مورد یک رنگزا داشتن ارزش رنگی بالا (قابلیت جذب بالا برای الیاف و کالا) و همچنین مقاومت در برابر عوامل جوی در عین این که یک امتیاز می‌باشد ولی وقتی این مواد به‌صورت جزئی هم در پساب باقی می‌مانند، مشکلات محیط زیستی را ایجاد می‌نمایند که به آسانی قابل حل نمی‌باشد. هر چند که امروزه تلاش می‌شود رنگزاهایی به بازار تحت نام دوستدار محیط زیست ارائه گردد، ولی تاکنون چندان موفق نبوده است (webcache.googleusercontent.com؛ Drumond و همکاران، ۲۰۱۳).

۱-۴-۲- انواع رنگزا

تخمین زده می‌شود که بیش از ۱۰۰ هزار رنگ مصنوعی در دسترس هستند و در جهان بیش از ۷×۱۰^{۵} تن مواد رنگی و رنگرزی در سال تولید می شود (Riera-Torres و همکاران، ۲۰۱۰). رنگ‌ها می‌توانند بر حسب ساختار، عملکرد و روش کاربرد طبقه بندی شوند. این طبقه‌بندی ها از سال ۱۹۲۴ تا کنون به طور پیوسته بازنگری و تکمیل شده‌اند (Rulf و Ashraf، ۲۰۰۹) که به دلیل توضیحات مفصل در پایان‌نامه‌های قبلی از جمله قدسیان

1- Color Index

(۱۳۹۰)، نائبی (۱۳۹۰)، مرادی پسند (۱۳۹۰)، لاریمی (۱۳۹۱) و عسگری (۱۳۹۲) در این مجموعه، برای هر کدام از طبقه‌بندی‌ها توضیح مختصری ارائه شده است.

- طبقه بندی بر اساس کاربرد: رنگزاها با توجه به کاربردشان به رنگ‌های اسیدی، بازی، مستقیم، دیسپرس، گوگردی، خمی، آزوئیک، رآکتیو و دندانه‌ای طبقه بندی می‌شوند (Ramalho، ۲۰۰۵؛ Xu و همکاران، ۲۰۰۴). از بین این گروه‌ها رنگزاهای آزو[۱]، آنترکوئیون[۲]، فتالوسیانین[۳] و تری آریل‌متان[۴] از نظر کمی مهمترین گروه‌های عامل رنگ می‌باشند (انوشا و همکاران، ۱۳۸۸).
- طبقه‌بندی بر اساس عملکرد: مواد رنگزای مصرفی در نساجی از لحاظ نوع عملکرد، به دو گروه اصلی تقسیم می‌شود که هر کدام دارای چند زیرشاخه است. گروه اول شامل رنگزای اسیدی، مستقیم، بازی و دیسپرس بوده که در آب کاملا محلول است و گروه دوم شامل رنگزاهایی مانند رآکتیو، خمی، آزوئیک و گوگردی است که عمدتا در آب نامحلول هستند (قدسیان، ۱۳۹۰).
- طبقه بندی بر اساس ساختار: در طبقه‌بندی رنگ‌ها بر ساس ساختار شیمیایی، مواد رنگزا به گروه‌های آکردین[۵]، آزو، دی آریل متان[۶]، آنترکوئیون، تری آریل آمین[۷]، نیترو[۸]، زانتن[۹] و کینون-آمین[۱۰] تقسیم می‌شوند (Rulf و Ashraf، ۲۰۰۹) که هر کدام دارای ساختار شیمیایی خاصی می‌باشند (قدسیان، ۱۳۹۰).

با توجه به رنگزای مورد استفاده در این تحقیق که یک رنگزای آزو می‌باشد، توضیح مختصری درباره رنگزای آزو آورده شده و در فصل چهارم به توضیح کامل رنگزای مورد نظر (اسید قرمز ۱۴) پرداخته می‌شود.

در دسته‌بندی کلی رنگ‌ها، رنگ‌های آزو بزرگترین نماینده کلاس رنگ‌ها یا به عبارت دیگر ۶۰ تا ۷۰

1- Azo
2- Anthroquinon
3- Phetalocyanin
4- Tri Aryle Methan
5- Acridine
6- Arylmetan
7- Triarylamine
8- Nitro
9- Xanthene
10- Quinine-Amine