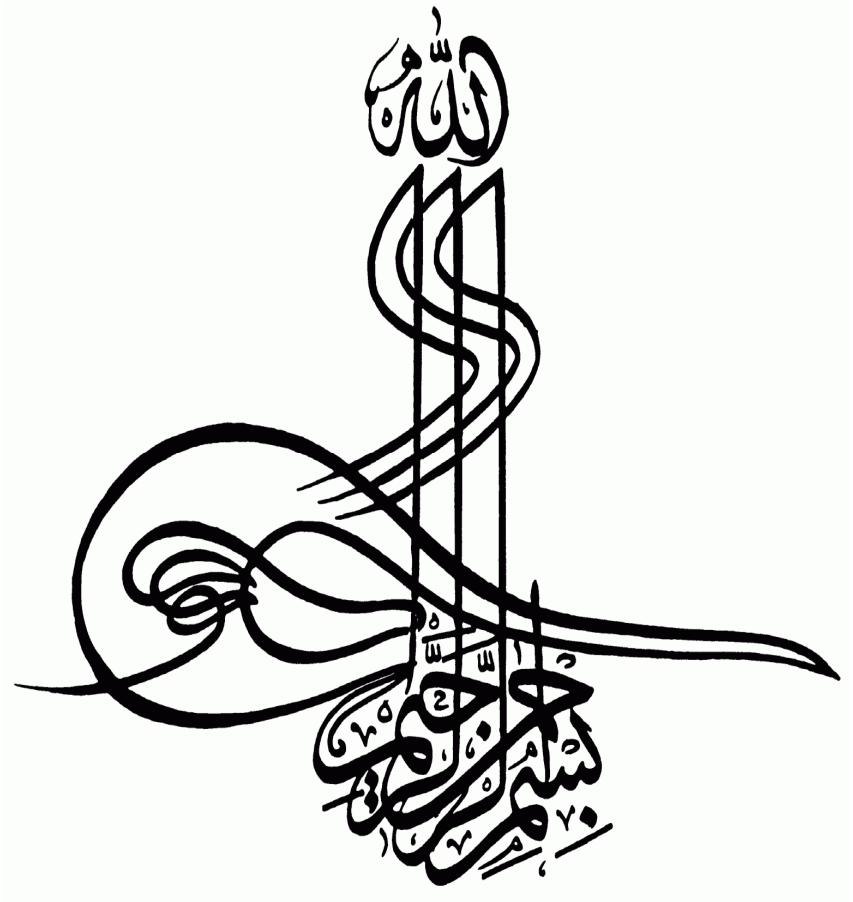

الله
بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست
گروه مهندسی محیط زیست

رساله دکتری

بهینه‌سازی سیستم ازن زنی- فتوکاتالیستی حاوی آکنه‌های معلق با پوشش نانو ذرات TiO_2 در تصفیه فاضلاب رنگی

فرهاد قادری

استاد راهنما
دکتر بیتا آیتی

اساتید مشاور
دکتر حسین گنجی‌دوست
دکتر رسول صراف ماموری

اسفند ماه ۱۳۹۲

بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

آقای **فرهاد قادری زفره ئی** رساله ۲٤ واحدی خود را با عنوان **بهینه سازی سیستم ازن زنی – فتوکاتالیستی حاوی آکنه های معلق با پوشش نانو ذرات Tio۲ در تصفیه فاضلاب رنگی** در تاریخ ۱۳۹۲/۱۲/۱۲ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه دکتری مهندسی عمران – محیط زیست پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر بیتا آیتی	دانشیار	
استاد مشاور	دکتر حسین گنجی دوست	استاد	
استاد مشاور	دکتر رسول صراف مأموری	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر نادر مختارانی	استادیار	
استاد ناظر	دکتر احمد خدادادی	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر سیدمحمدرضا علوی مقدم	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر منوچهر وثوقی	استاد	
استاد ناظر	دکتر نادر مختارانی	استادیار	

دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیات علمی، دانشجویان، دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱- حقوق مادی و معنوی پایان نامه‌ها / رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

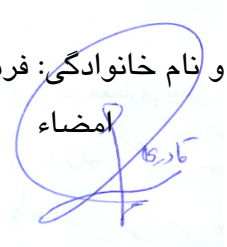
ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین نامه های مصوب انجام می‌شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری می شود.

نام و نام خانوادگی: فرهاد قادری

امضاء



آیین نامه چاپ پایان‌نامه (رساله)های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه،دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل رساله دکتری فرهاد قادری در رشته مهندسی عمران- محیط زیست است که در سال ۱۳۹۲در دانشکده مهندسی عمران- مهندسی محیط زیست دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم دکتر بیتا آیتی، مشاوره جناب آقای دکتر گنجی دوست و مشاوره جناب آقای دکتر صراف ماموری از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت‌چاپ) را به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر درمعرض فروش قرار دهد.

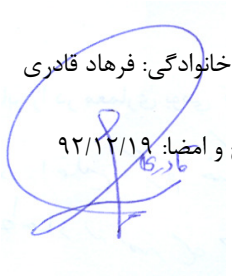
ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت‌مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواندخسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده‌نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب فرهاد قادری دانشجوی رشته مهندسی عمران- محیط زیست مقطع دکتری تعهد فوق وضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: فرهاد قادری

تاریخ و امضا: ۹۲/۱۲/۱۹



این پایان نامه را ضمن سپاس بیکران و در کمال افتخار و امتنان تقدیم می‌نمایم به:

- محضر ارزشمند پدر و مادر عزیزم به خاطر تمام آنچه که در کلام نمی‌گنجد.

- محضر والای استادان فرهیخته‌ام که در بیان منزلت ایشان

«من علّمنی حرفاً فقد صیّرنی عبداً»

تنها سخن قابل بیان است.

تشکر و قدردانی

با سپاس بی پایان از زحمات و راهنمایی‌های ارزنده استاد گرامی سرکار خانم دکتر آیتی که در طی هفت سال، زحمات فراوانی برای راهنمایی این دانشجوی کوچکشان متحمل شدند.

کمال تشکر و سپاسگزاری از زحمات بی‌دریغ اساتید محترم، آقای دکتر گنجی‌دوست، آقای دکتر خدادادی، آقای دکتر مختارانی و آقای دکتر صراف ماموری که افتخار دانشجویی ایشان در دروس مختلف را داشتم و در این تحقیق از مشاوره‌ها و حمایت‌هایشان استفاده کردم. همچنین از اساتید محترم آقای دکتر وثوقی و آقای دکتر علوی مقدم که برای داوری این پایان نامه قبول زحمت فرمودند و نظرات ارزشمندی در جهت تصحیح و بهبود آن ابراز داشتند، بسیار سپاسگزارم.

چکیده

فاضلاب‌های رنگی از مهمترین آلاینده‌های صنعتی هستند و تاکنون از فرایندهای مختلفی مانند ازن‌زنی و فتوکاتالیستی برای تصفیه این فاضلاب ها استفاده شده است. در این تحقیق برای رفع عیب اصلی سیستم‌های فتوکاتالیستی دوغابی (جداسازی نانو مواد قبل از مراحل تصفیه بعدی یا تخلیه در محیط) و بهبود راندمان پائین‌تر سیستم‌های تثبیت شده از فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته با کاربرد همزمان دو روش بصورت نانومواد تثبیت شده- معلق استفاده گردید. همچنین از آنجا که ازن به سرعت رنگ‌های محلول در آب را حذف کرده ولی معایبی مانند بوی شدید، هزینه بالا و نیمه عمر کوتاه دارد و تصفیه فتوکاتالیستی معمول فاضلاب رنگی نیز علی رغم اقتصادی بودن با مشکلات اجرایی مانند ممانعت رنگ از رسیدن نور به فتوکاتالیست در حجم‌های زیاد رو به رو است. بنابراین هدف دیگر انجام این تحقیق، پیشنهاد روشی مناسب (هیبرید دو فرایند) برای کاهش نقاط ضعف دو فرایند ازن‌زنی و فتوکاتالیستی و استفاده از قابلیت‌های آن‌ها است. بنابراین در این تحقیق فرایندهای ازن‌زنی، فتوکاتالیستی ارتقا یافته و هیبرید آن دو در تصفیه فاضلاب سنتزی اسید اورانژ ۷ (از رنگزاهای پر مصرف کشور) بررسی شدند.

براساس نتایج، شرایط بهینه فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته در pH برابر با ۳، لامپ UV-A ۱۲۰ وات، ۳۰ عدد آکنه و ۵۰mg/L از رنگزا بدست آمد که در این شرایط پس از ۳۳ ساعت رنگزا به طور کامل حذف شد. حذف رنگزا در شرایط بهینه فرایند ازن‌زنی (pH برابر با ۹، غلظت رنگزای mg/L ۵۰ و میزان ازن تزریقی gr/hr ۱) در ۸۵ دقیقه صورت گرفت. شرایط بهینه فرایند هیبریدی در pH برابر با ۹، غلظت رنگزای mg/L ۵۰، ۳۰ عدد آکنه، لامپ UV-A با توان ۱۲۰ وات و میزان ازن تزریقی gr/hr ۱ بدست آمد و حذف کامل رنگزا در این شرایط ۷۵ دقیقه طول کشید.

طراحی آزمایش سه فرایند به روش سطح پاسخ انجام شد که تمامی نتایج طراحی آزمایش موید نتایج آزمایش‌های تک فاکتوری بود. بر اساس مقایسه فرایندها، فرایند هیبریدی به عنوان مناسب‌ترین فرایند حذف رنگزا انتخاب شد. براساس نتایج GC-Mass محصولات تولیدی در شرایط بهینه فرایند هیبریدی شامل ۵ آمینو ۱ نفتیل، ۱- نفتیل و ترکیبات بنزنی فنل، آنیلین و اسید فتالیک بودند که برای حذف ترکیبات نفتالینی و بنزنی به ترتیب به ۴ و ۷ ساعت زمان در شرایط بهینه نیاز بود. واکنش در تمامی شرایط از سینتیک مرتبه اول پیروی کرد و به خوبی بر مدل لانگمایر-هینشلوود منطبق بود. بر اساس نتایج، کمترین اختلاف فرایندهای هیبریدی و فتوکاتالیستی ارتقا یافته در راندمان حذف رنگزا (۸۱ درصد) و حذف بار آلی (۱۴ درصد) در pH برابر با ۲ و بیشترین اختلاف حذف رنگزا (۹۷ درصد) و حذف بار آلی (۴۱ درصد) در pH برابر با ۱۰ بدست آمد.

کلمات کلیدی: اسید اورانژ ۷ ، ازن، فتوکاتالیست، هیبرید، سطح پاسخ، محصول میانی، سینتیک.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

پیشگفتار ۱

فصل اول کلیات ۶

۱-۱- مقدمه ۷
۱-۲- رنگزا و انواع آن ۷
۱-۳- ضرورت تصفیه فاضلاب‌های دارای رنگزاهای آزویی ۹
۱-۴- روش‌های متداول تصفیه فاضلاب‌های رنگی ۹
۱-۴-۱- عملیات فیزیکی ۱۰
۱-۴-۲- فرایندهای شیمیائی ۱۰
۱-۴-۳- سیستم‌های بیولوژیکی ۱۱
۱-۵- اهمیت رنگزای اسید اورانژ ۷ ..... ۱۲

فصل دوم مروری بر تحقیقات انجام شده ۱۳

۲-۱- مقدمه ۱۴
۲-۲- فرایندهای فتوکاتالیستی ۱۴
۲-۲-۱- انواع راکتورهای فتوکاتالیستی ۱۶
۲-۲-۲- عوامل موثر بر فرایند فتوکاتالیستی ۱۷
۲-۳- فرایند ازن‌زنی ۱۹
۲-۳-۱- واکنش ازن با ترکیبات آب ۲۰
۲-۳-۲- عوامل موثر بر فرایند ازن‌زنی ۲۱
۲-۴- تصفیه فاضلاب رنگی با فرایند فتوکاتالیستی TiO_2 ..... ۲۲
۲-۵- تصفیه فاضلاب رنگی با فرایند ازن‌زنی ۲۵
۲-۶- تصفیه فاضلاب محتوی اسید اورانژ ۷ ..... ۲۷
۲-۶-۱- روش‌های فیزیکی- شیمیایی ۲۷
۲-۶-۲- فرایندهای بیولوژیکی ۲۸
۲-۶-۳- فرایند فتوکاتالیستی ۳۰
۲-۶-۴- سایر روش‌های اکسیداسیون ۳۱

فصل سوم مواد و روش‌ها ۳۲

۳-۱- مقدمه ۳۳
۳-۲- ساخت پایلوت ۳۳
۳-۳- رنگزای مورد استفاده در تحقیق ۳۴
۳-۴- نانو ذرات و تثبیت آن..... ۳۵
۳-۵- انجام آزمایش‌ها ۳۶
۳-۵-۱- آزمایش‌های مربوط به تعیین بهترین روش پوشش‌دهی ۳۶
۳-۵-۲- اندازه گیری رنگزا ۳۷
۳-۵-۳- اندازه گیری رنگ..... ۳۷
۳-۵-۴- آزمایش‌های ابتدائی فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته ۳۸
۳-۵-۵- آزمایشات اصلی ۳۸
۳-۵-۶- تعیین سینتیک فرایند..... ۴۰
۳-۶- سایر آنالیزها ۴۱
۳-۷- مراحل انجام تحقیق ۴۱
۳-۸- مواد و تجهیزات مصرفی و نرم افزارهای مورد استفاده..... ۴۳
۳-۸-۱- مواد مصرفی ۴۳
۳-۸-۲- تجهیزات مورد استفاده ۴۳
۳-۹- نرم افزارهای مورد استفاده ۴۵

فصل چهارم نتایج و بحث..... ۴۶

۴-۱- مقدمه ۴۷
۴-۲- انتخاب روش پوشش‌دهی مناسب نانو ذرات..... ۴۷
۴-۲-۱- نتایج آزمایش SEM و EDX..... ۴۷
۴-۲-۲- راندمان روش‌های مختلف پوشش‌دهی..... ۴۹
۴-۲-۳- بررسی پایداری نانو ذرات..... ۴۹
۴-۳- آزمایشات ابتدائی فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته ۵۱
۴-۳-۱- اثر هوادهی، نور و نانو ذرات TiO_2..... ۵۱
۴-۳-۲- اثر دما..... ۵۲
۴-۳-۳- اثر نوع منبع تابش ۵۳
۴-۳-۴- اثر اندازه ذرات فتوکاتالیست ۵۳
۴-۴- آزمایش‌های اصلی فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته ۵۴
۴-۴-۱- اثر pH ۵۴
۴-۴-۲- اثر غلظت رنگزا ۵۵

۴-۴-۳- اثر مقدار نانو ذرات ۵۷
۴-۴-۴- اثر توان منبع نوری ۵۸
۴-۴-۵- راندمان بهینه ۵۹
۴-۵- فرایند ازن‌زنی ۶۰
۴-۵-۱- اثر pH ۶۰
۴-۵-۲- اثر غلظت رنگزا ۶۲
۴-۵-۳- اثر میزان ازن تزریقی ۶۳
۴-۵-۴- راندمان بهینه ۶۴
۴-۶- فرایند هیبریدی ۶۵
۴-۶-۱- اثر pH ۶۵
۴-۶-۲- اثر غلظت رنگزا ۶۷
۴-۶-۳- اثر مقدار نانو ذرات ۶۸
۴-۶-۴- اثر توان منبع نوری ۶۹
۴-۶-۵- اثر میزان ازن تزریقی ۷۱
۴-۶-۶- راندمان بهینه ۷۲
۴-۷- شرایط بهینه در هر فرایند با توجه به اثر همزمان متغیرها ۷۲
۴-۷-۱- فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته ۷۲
۴-۷-۲- فرایند ازن‌زنی ۷۳
۴-۷-۳- فرایند هیبریدی ۷۳
۴-۸- ارائه مدل ۷۴
۴-۹- فرایند مناسب حذف رنگزا ۷۴
۴-۱۰- مکانیسم تجزیه رنگزا در فرایند هیبریدی ۷۶
۴-۱۱- مرتبه واکنش و تغییرات سرعت تجزیه رنگزا ۷۹
۴-۱۲- بررسی مدل لانگمایر-هینشلوود ۸۱
۴-۱۳- مدل سینتیکی واکنش ۸۲
۴-۱۳-۱- معادلات مدل PPM ۸۲
۴-۱۳-۲-تخمین اولیه ثابت‌های سینتیک در مدل SIPR ۸۵
۴-۱۳-۳-تدوین مدل PPM ۸۶
۴-۱۳-۴- اعتبار سنجی مدل سینتیکی ۸۷
۴-۱۴- مدلسازی تغییر شدت نور نفوذی در محلول ۸۷
۴-۱۴-۱- رابطه بیر-لامبرت ۸۸
۴-۱۴-۲- طول موج انتخابی ۸۸
۴-۱۴-۳- کارایی رابطه بیر- لامبرت در طول موج انتخابی ۸۹
۴-۱۴-۴- مدل‌سازی افزایش شدت نور نفوذی ۹۰

۴-۱۴-۵- تغییر شدت نور نفوذی در طول زمان فرایند هیبریدی ۹۱
۴-۱۴-۶- اثر پارامترهای موثر بر شدت نور دریافتی نقاط محلول در فرایند هیبریدی ۹۲
۴-۱۵- بررسی COD محلول ۹۶
۴-۱۶- مقایسه نتایج با مطالعات سایر محققین ۹۷

فصل پنجم جمع‌بندی و پیشنهادات ۹۹

۵-۱- مقدمه ۱۰۰
۵-۲- جمع‌بندی ۱۰۰
۵-۳- پیشنهادات ۱۰۱

مراجع ۱۰۲

پیوست ها ۱۱۲

پیوست ۱: روش‌های پوشش‌دهی نانو ذرات بر روی آکنه‌ها ۱۱۳
پ-۱-۱-SHM ۱۱۳
پ-۱-۲- CM ۱۱۳
پ-۱-۳- EAM ۱۱۴
پ-۱-۴- CAM ۱۱۴
پیوست ۲: آزمایش‌های روش RSM برای فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته و پاسخ هر کدام ۱۱۵
پیوست ۳: آزمایش‌های روش RSM برای فرایند ازن‌زنی و پاسخ هر کدام ۱۱۶
پیوست ۴: آزمایش‌های روش RSM برای فرایند هیبریدی و پاسخ هر کدام ۱۱۷
پیوست ۵: تحلیل واریانس فرایندهای تحقیق ۱۱۹
پیوست ۶: نمودارهای مقادیر پیش‌بینی شده RSM به اندازه گیری شده برای هر سه فرایند ۱۲۳
پیوست ۷: تعیین شرایط بهینه فرایند هیبریدی در حذف رنگزا از فاضلاب صنعت نساجی ۱۲۵
پیوست ۸: اعتبار سنجی مدل محاسبه شدت نور دریافتی محلول ۱۲۹

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۲-۱- فرایند نانوفتوکاتالیست TiO_2 در معرض منبع نوری مناسب ۱۵
شکل ۲-۲- نحوه تعامل ازن با ترکیبات موجود در آب ۲۰
شکل ۲-۳- مسیر فرآیندهای اکسیداسیون آلاینده M با ازن در محیط آبی ۲۱
شکل ۳- ۱- راکتور مورد استفاده در تحقیق(ابعاد به سانتیمتر) ۳۳
شکل ۳-۲- پایلوت مورد استفاده در مراحل مختلف تحقیق ۳۴
شکل ۳-۳- ساختار شیمیایی اسید اورانژ ۷ در محیط آبی ۳۴
شکل ۳-۴- خصوصیات نانو ذرات TiO_2 ..... ۳۶
شکل ۳-۵- فلوچارت مراحل انجام آزمایش در این تحقیق ۴۲
شکل ۴-۱- تصاویر SEM با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ برابر و آنالیز EDX برای پوشش‌دهی ۴۸
شکل ۴-۲- روند کاهش رنگ فاضلاب در ازن‌زنی ۶۵
شکل ۴-۳- مکانیسم پیشنهادی تجزیه رنگزا در بهینه شرایط انجام فرایند ۷۹
شکل ۴-۴- مکانیسم‌های محتمل تجزیه رنگزا ۸۳

فهرست نمودارها

عنوان **صفحه**

نمودار ۴-۱- راندمان فرایند فتوکاتالیستی در روش‌های مختلف پوشش دهی ۴۹
نمودار ۴-۲- میزان شستگی نانو ذرات از روی آکنه در سیکل‌های مختلف تصفیه ۵۰
نمودار ۴-۳- راندمان روش‌های مختلف پوشش‌دهی در سیکل‌های مختلف تصفیه ۵۰
نمودار ۴-۴- راندمان حذف رنگزا در حضور منفرد و ترکیبی عوامل فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته..... ۵۱
نمودار ۴-۵- اثر دما بر راندمان حذف رنگزا در فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته ۵۲
نمودار ۴-۶- اثر نوع منبع نوری بر راندمان حذف رنگزا در فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته..... ۵۳
نمودار ۴-۷- اثر اندازه ذره فتوکاتالیست بر روند حذف رنگزا در فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته ۵۴
نمودار ۴-۸- اثر pHهای مختلف بر روند حذف رنگزا در فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته ۵۵
نمودار ۴-۹- تغییر رنگ در فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته با pHهای مختلف..... ۵۵
نمودار ۴-۱۰- اثر غلظت‌های مختلف آلاینده بر روند حذف رنگزا در فرایند فتوکاتالیستی ارتقا..... ۵۶
نمودار ۴-۱۱- تغییر رنگ در فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته با غلظت‌های مختلف رنگزا..... ۵۶
نمودار ۴-۱۲- اثر غلظت‌های مختلف نانو ذرات بر روند حذف رنگزا در فرایند فتوکاتالیستی ارتقا ۵۷
نمودار ۴-۱۳- تغییر رنگ در فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته با مقادیر مختلف نانو ذرات..... ۵۸
نمودار ۴-۱۴- اثر توان‌های مختلف منبع نوری بر روند حذف رنگزا در فرایند فتوکاتالیستی ارتقا ۵۹
نمودار ۴-۱۵- تغییر رنگ در فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته با توان‌های مختلف منبع نوری ۵۹
نمودار ۴-۱۶- حذف رنگزا در شرایط بهینه فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته ۶۰
نمودار ۴-۱۷- اثر pHهای مختلف بر روند حذف رنگزا در فرایند ازن‌زنی ۶۱
نمودار ۴-۱۸- تغییر رنگ در فرایند ازن‌زنی با pHهای مختلف..... ۶۲
نمودار ۴-۱۹- اثر غلظت‌های اولیه مختلف بر روند حذف رنگزا در فرایند ازن‌زنی..... ۶۲
نمودار ۴-۲۰- تغییر رنگ در فرایند ازن‌زنی با غلظت‌های مختلف رنگزا..... ۶۳
نمودار ۴-۲۱- اثر میزان ازن تزریقی بر روند حذف رنگزا در فرایند ازن‌زنی..... ۶۴
نمودار ۴-۲۲- تغییر رنگ در فرایند ازن‌زنی با تغییر در میزان ازن تزریقی..... ۶۴
نمودار ۴-۲۳- حذف رنگزا در شرایط بهینه فرایند ازن‌زنی..... ۶۵
نمودار ۴-۲۴- اثر pH بر حذف رنگزا در فرایند هیبریدی..... ۶۶
نمودار ۴-۲۵- تغییر رنگ در فرایند هیبریدی با pHهای مختلف..... ۶۶
نمودار ۴-۲۶- اثر غلظت اولیه بر حذف رنگزا در فرایند هیبریدی..... ۶۷
نمودار ۴-۲۷- تغییر رنگ در فرایند هیبریدی با غلظت‌های مختلف رنگزا..... ۶۷

نمودار ۴-۲۸- اثر غلظت نانو ذرات بر حذف رنگزا در فرایند هیبریدی ۶۸
نمودار ۴-۲۹- تغییر رنگ در فرایند هیبریدی با مقادیر مختلف نانو ذرات..... ۶۹
نمودار ۴-۳۰- اثر توان منبع نوری بر حذف رنگزا در فرایند هیبریدی..... ۷۰
نمودار ۴-۳۱- تغییر رنگ در فرایند هیبریدی با توان‌های مختلف منبع نوری..... ۷۰
نمودار ۴-۳۲- اثر میزان ازن تزریقی بر روند حذف رنگزا در فرایند هیبریدی ۷۱
نمودار ۴-۳۳- تغییر رنگ در فرایند هیبریدی با تغییر در میزان ازن تزریقی..... ۷۱
نمودار ۴-۳۴- حذف رنگزا در شرایط بهینه فرایند هیبریدی..... ۷۲
نمودار ۴-۳۵- میزان جذب ترکیبات آزویی، بنزنی و نفتالنی در طی واکنش هیبریدی ۷۶
نمودار ۴-۳۶- طیف آزمایش GC-Mass پس از، الف) ۱ ساعت، ب) ۷ ساعت..... ۷۷
نمودار ۴-۳۷- تغییرات غلظت ترکیبات میانی در طی فرایند..... ۷۸
نمودار ۴-۳۸- اثر متغیرها بر ثابت سینتیک در حالت بهینه ۸۱
نمودار ۴-۳۹- بررسی مدل لانگمایر- هینشلوود در غلظت‌های مختلف رنگزا..... ۸۲
نمودار ۴-۴۰- تغییرات غلظت ترکیبات حلقوی در طی واکنش بر اساس مدل PPM..... ۸۷
نمودار ۴-۴۱- اثر فرایند هیبریدی بر منحنی جذبی فاضلاب در شرایط بهینه ۸۹
نمودار ۴-۴۲- رابطه بین غلظت رنگزای AO7 و مقدار جذب در طول موج ۴۸۵ نانومتر ۹۰
نمودار ۴-۴۳- میزان نور دریافتی در کف راکتور پیش از تصفیه ۹۲
نمودار ۴-۴۴- رویه میزان افزایش نور دریافتی در کف راکتور پس از ۷۵ دقیقه فرایند هیبریدی..... ۹۲
نمودار ۴-۴۵- اثر pH بر لگاریتم متوسط شدت نور در کف راکتور در فرایند هیبریدی..... ۹۳
نمودار ۴-۴۶- اثر غلظت اولیه بر لگاریتم متوسط شدت نور در کف راکتور در فرایند هیبریدی..... ۹۴
نمودار ۴-۴۷- اثر مقدار فتوکاتالیست بر لگاریتم متوسط شدت نور در کف راکتور در فرایند هیبریدی... ۹۴
نمودار ۴-۴۸- اثر توان منبع نوری بر لگاریتم متوسط شدت نور در کف راکتور در فرایند هیبریدی..... ۹۵
نمودار ۴-۴۹- اثر میزان ازن تزریقی بر لگاریتم متوسط شدت نور در کف راکتور در فرایند هیبریدی..... ۹۶
نمودار ۴-۵۰- مقایسه فرایندهای ازن‌زنی، فتوکاتالیستی و هیبریدی در حذف رنگزا و بار آلی ۹۶
نمودار پ-۱- مقادیر پیش بینی شده طراحی آزمایش به نتایج آزمایشگاهی در فرایند فتوکاتالیستی ارتقایافته ۱۲۳
نمودار پ-۲- مقادیر پیش بینی شده طراحی آزمایش به نتایج آزمایشگاهی در فرایند ازن‌زنی..... ۱۲۳
نمودار پ-۳- مقادیر پیش بینی شده طراحی آزمایش به نتایج آزمایشگاهی در فرایند هیبریدی ۱۲۴
نمودار پ-۴- مقادیر پیش بینی شده طراحی آزمایش به نتایج آزمایشگاهی در فاضلاب واقعی ۱۲۷
نمودار پ-۵- روند حذف رنگزا در فاضلاب واقعی در شرایط بهینه فرایند هیبریدی ۱۲۸

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱- دسته بندی مختلف رنگزاها ۸
جدول ۱-۲- محاسن و معایب روش‌های مختلف در تصفیه فاضلاب رنگی ۱۱
جدول ۲-۱- تحقیقات انجام شده در کاربرد دوغابی نانوذرات TiO_2 برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی ۲۳
جدول ۲-۲- تحقیقات مطرح در کاربرد تثبیت شده TiO_2 برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی ۲۴
جدول ۲-۳- تحقیقات مطرح در کاربرد ازن برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی ۲۷
جدول ۲-۴- تحقیقات صورت گرفته در تصفیه فاضلاب حاوی اسید اورانژ ۷ با فرایند فتوکاتالیستی ۳۰
جدول ۳-۱- مشخصات رنگزای مورد مطالعه ۳۴
جدول ۳-۲- مشخصات نانو ذرات TiO_2 استفاده شده در تحقیق ۳۵
جدول ۳-۳- شرایط آزمایش‌های ابتدائی فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته ۳۸
جدول ۳-۴- شرایط آزمایش‌های فتوکاتالیستی ارتقا یافته ۳۹
جدول ۳-۵- شرایط آزمایش‌های ازن‌زنی ۳۹
جدول ۳-۶- شرایط آزمایش‌های هیبریدی ۳۹
جدول ۳-۷- متغیرها و مقادیر سطوح هر عامل برای طراحی آزمایش فرایندهای تحقیق ۴۰
جدول ۴-۱- مقایسه زمان حذف کامل رنگزا در شرایط مختلف فرایندها ۷۵
جدول ۴-۲- معادله پایه سینتیک در شرایط مختلف حذف رنگزا ۸۰
جدول ۴-۳- پارامترهای سینتیکی مطرح در تشکیل و تجزیه ترکیبات میانی حلقوی رنگبری ۸۲
جدول ۴-۴- ثابت‌های سینتیکی حاصل از الگوریتم Hook-Jeeves ۸۵
جدول ۴-۵- ثابت‌های سینتیکی حاصل از مدل PPM ۸۶
جدول ۴-۶- اعتبار سنجی مدل PPM ۸۷
جدول ۴-۷- مقایسه نتایج رنگزدایی Acid orange 7 در این تحقیق با سایر مطالعات ۹۸
جدول پ-۱- آزمایش‌های طراحی شده برای فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته و پاسخ هر یک ۱۱۵
جدول پ-۲- آزمایش‌های طراحی شده برای فرایند ازن‌زنی و پاسخ هر کدام ۱۱۶
جدول پ-۳- آزمایش‌های طراحی شده برای فرایند هیبریدی و پاسخ هر کدام ۱۱۷
جدول پ-۴- تحلیل واریانس فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته ۱۱۹
جدول پ-۵- تحلیل واریانس فرایند ازن‌زنی ۱۲۰
جدول پ-۶- تحلیل واریانس فرایند هیبریدی ۱۲۱
جدول پ-۷- متغیرها و مقادیر سطوح هر عامل برای طراحی آزمایش فاضلاب واقعی ۱۲۵

جدول پ-۸- آزمایش‌های طراحی شده برای فاضلاب واقعی و راندمان هر کدام ۱۲۵
جدول پ-۹- آنالیز واریانس راندمان حذف رنگزا از فاضلاب واقعی با فرایند هیبریدی.....۱۲۶
جدول پ-۱۰- اعتبار سنجی مدل محاسبه شدت نور دریافتی محلول در فرایند هیبریدی..... ۱۲۹

پیشگفتار

ورود فاضلاب‌های رنگی به محیط آبی علاوه بر ایجاد ظـاهری نـامطلوب، قابلیـت اسـتفاده از آب در مصارف شهری، کشاورزی و صنعتی را کاهش داده و سبب نامناسب شدن محیط برای مصارف تفریحـی از قبیل شنا، ماهی‌گیری و گردشگری می‌گردد. وجود ترکیبات حلقوی در برخی رنگ‌ها عامل سرطان‌زایـی و سمیت آنها است. رنگی شدن منابع آب به دلیل کاهش نفـوذ نـور در آب، از انجـام مناسـب فعالیـت‌هـای فتوسنتزی جلوگیری می‌کند. فاضلاب‌های نساجی، کاغذسازی، تولید مواد آرایشی و بهداشتی و ... از منابع عمده این نوع فاضلاب‌ها هستند که دارای ترکیبات مختلفی از جمله رنگزای اسید اورانـژ ۷[1] (AO7) مـی-باشند. بر اساس آمار وزارت صنعت، معدن و تجارت ایران (۱۳۸۹) واردات این ترکیـب در کشـور سـالیانه ۷۷۰۰ تن بوده و یکی از رنگزاهای اصلی تولیدی در کشور است (www.alvansabet.com). با مصرف ایـن رنگزا در صنایع نساجی و کاغذسازی، مقدار بسیار زیادی از آن وارد فاضلاب می‌شود. لذا با توجه به اهمیت موضوع انتخاب روش مناسب تصفیه فاضلاب سنتزی حاوی این رنگزا به عنوان هدف اصـلی ایـن تحقیـق انتخاب گردید.

ضرورت انجام تحقیق

ضرورت انجام این طرح از چند جهت قابل بررسی است که عبارتند از:

(۱) اهمیت تصفیه فاضلاب‌های رنگی

(۲) لزوم ارائه روش‌های تصفیه کاربردی، قابل اجرا و ساده

تاکنون روش‌های مختلفی برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی مورد بررسی قرار گرفته است. فراینـدهای فیزیکی مانند جذب سطحی و سونولیز[2] قابلیت تجزیه آلاینده را نداشته و انـواع سیسـتم‌هـای بیولـوژیکی مانند لجن فعال، راکتورهای ناپیوسته متوالی[3] و راکتورهای بیـوفیلمی بـا بسـتر متحـرک[1] نیـز در تجزیـه

1.Acid Orange 7
2.Sonolysis
3.Sequencing Batch Reactor (SBR)

آلاینده‌های سخت تجزیه‌پذیر ناتوان هستند. یکی از جدیدترین و کاربردی‌ترین روش‌ها، استفاده از سیستم‌های اکسیداسیون پیشرفته[۲] مانند فرایند فتوکاتالیستی[۳] با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم است.

نانو مواد به شکل دوغابی[۴] یا تثبیت شده[۵] برای تصفیه فاضلاب استفاده می‌شوند. روش دوغابی به دلیل نیاز به جداسازی نانو مواد قبل از مراحل تصفیه بعدی یا تخلیه در محیط ارزش اقتصادی قابل قبول ندارد. ایراد روش تثبیت شده، کاهش راندمان نسبت به روش دوغابی است که کاربرد صنعتی آن را محدود می‌نماید. بر این اساس روشی جدید برای کاربرد نانوذرات در تصفیه نیاز است که در این تحقیق فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته مطرح شد.

همچنین به دلیل اینکه در فاضلاب‌های رنگی، نور به جهت جذب بالای محیط به نانو مواد نمی‌رسد و عمل تهییج آن‌ها به خوبی انجام نمی‌شود و با توجه به توانایی ازن در شکستن پیوند دوگانه آزو، از ایده جدید ترکیب فرایندهای فتوکاتالیستی ارتقا یافته و ازن‌زنی برای رفع این مشکل استفاده شد.

مراحل تحقیق

پس از ساخت راکتور و تثبیت نانو ذرات، نوع پوشش صورت گرفته بر روی بستر با استفاده از آزمایش SEM[۶] و آنالیز EDX[۷] بررسی شد. اثر حضور منفرد و ترکیبی هوادهی، نانو ماده، نور و دما بر فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته بررسی شد. فرایندهای ازن‌زنی و فتوکاتالیستی ارتقا یافته و هیبریدی (ترکیب این دو فرایند) به طور جداگانه مطالعه و شرایط بهینه هر یک تعیین گردید. جهت بررسی نقش همزمان پارامترها در راندمان فرایندها، طراحی آزمایش به کمک نرم‌افزار RSM[۸] انجام گرفت. تحلیل

1.Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR)
2. Advanced Oxidation Process (AOP)
3. Photocatalytic Process
4. Slurry
5. Immobilized
6. Scanning Electron Microscopy
7.Energy Dispersive X-ray analyse
8.Response Surface Modeling

واریانس[1] نتایج فرایندها صورت گرفت. طبق نتایج، سیستم بهینه تصفیه فاضلاب رنگی انتخاب و سایر مطالعات بر روی این فرایند انجام شد. سینتیک فرایند بررسی و صحت مدل شبه مرتبه اول لانگمایر- هینشلوود[2] برای فرایند بررسی گردید. محصولات میانی فرایند توسط آزمایش GC-Mass[3] و اسپکتروفتومتری تعیین و میزان سمیت محصولات بررسی شد. ثابت سینتیک هر یک از محصولات میانی بطور دقیق و مجزا با استفاده از روش‌های رخداد موازی مکانیسم‌های محتمل (مدل PPM[4]) و تشکیل هر یک از محصولات میانی (مدل SIPR[5]) تعیین شد. مدلسازی شدت تابش دریافتی در نقاط مختلف محلول با استفاده از روابط ریاضی و قانون بیر-لامبرت[6] انجام گرفت. و در پایان تغییرات COD محلول در فرایندها فرایندها مطالعه شد و نتایج این تحقیق با نتایج تحقیقات پیشین مقایسه گردید.

نوآوری‌های تحقیق

جنبه‌های نوآوری تحقیق به شرح زیر می‌باشد:

- ارتقای فرایندهای فتوکاتالیستی تثبیت شده و دوغابی معمول به فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته معلق- تثبیت شده
- استفاده از توانایی ازن در شکستن پیوندهای کروموفور جهت بهبود راندمان فرایند ارتقا یافته فتوکاتالیستی در قالب فرایند هیبریدی
- ارائه روند تغییر ثابت سینتیک تجزیه رنگزا در فرایند هیبریدی با تغییر عوامل موثر
- تعیین مکانیسم تجزیه و مدل‌سازی سینتیکی تجزیه رنگزای اسید اورانژ ۷ در فرایند هیبریدی بر اساس دو روش رخداد موازی مکانیسم‌های محتمل و تشکیل هر یک از محصولات میانی
- مدل‌سازی شدت تابش

1.Analysis of Variance (ANOVA)
2.Langmuir–Hinshelwood
3.Gas Chromatography-Mass Spectrometry
4.Parallel Probable Mechanisms
5.Single Intermediate Product Reaction
6.Beer-Lambert Law