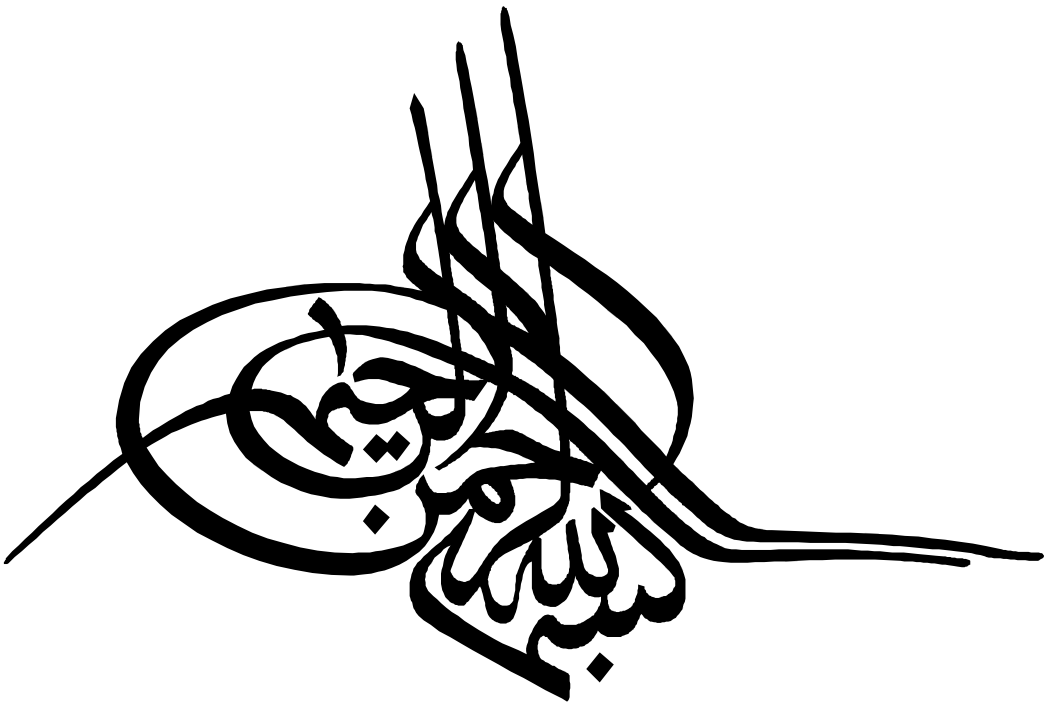
بسم الله الرحمن الرحيم

بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

آقای محمد دلنواز رساله ۲۴ واحدی خود را با عنوان تصفیه فاضلاب حاوی فنل با استفاده از خاصیت فتوکاتالیستی با پوشش نانوذرات Tio۲ بر سطح بتونی

در تاریخ ۱۳۹۰/۶/۱۵ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده، پذیرش آنرا برای اخذ درجه دکتری 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 سهراب سنجابی	استادیار	
استاد ناظر	دکتر نادر مختارانی	استادیار	
استاد ناظر	دکتر احسان طاهری نساج	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر احمد میرباقری	استاد	غایب
استاد ناظر	دکتر منوچهر وثوقی	استاد	
استاد ناظر	دکتر نادر مختارانی	استادیار	

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

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری 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 هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

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

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین نامه های مصوب انجام شود.

ماده ٤- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ٥- این آیین‌نامه در ٥ ماده و یک تبصره در تاریخ۸۷/٤/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/٤/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب **محمد دلنواز** دانشجوی رشته **مهندسی عمران محیط زیست** ورودی سال تحصیلی 1386 مقطع **دکتری** دانشکده **مهندسی عمران و محیط زیست** متعهد می شوم کلیه نکات مندرج در آئین نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته های علمی مستخرج از پایان نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین نامه فوق الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضا:.....

تاریخ: ۹۰/۰۶/۲۰

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

ماده 2: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده در رشته **مهندسی عمران- مهندسی محیط زیست** است که در سال 1390 در دانشکده **مهندسی عمران و محیط زیست** دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر **بیتا آیتی**، مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر **حسین گنجی دوست** و مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر **سهراب سنجابی** از آن دفاع شده است.»

ماده 3: 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 4: در صورت عدم رعایت ماده 3، 50% بهای شمارگان چاپ شده رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت‌مدرس، تأدیه کند.

ماده 5: 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 4 را از محل توقیف کتابهای عرضه شده‌نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده 6: اینجانب **محمد دلنواز** دانشجوی رشته **مهندسی عمران- مهندسی محیط زیست** مقطع دکتری تخصصی تعهد فوق وضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: محمد دلنواز

تاریخ و امضا: 90/06/20

دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست

گروه مهندسی محیط زیست

رساله مقطع دکتری

تصفیه فاضلاب حاوی فنل با استفاده از خاصیت فتوکاتالیستی با پوشش نانو ذرات TiO_2 بر سطح بتنی

محمد دلنواز

استاد راهنما :

دکتر بیتا آیتی

اساتید مشاور:

دکتر حسین گنجی دوست **دکتر سهراب سنجابی**

تابستان 1390

تقدیم به همسر عزیز و مادر مهربانم

تقدیر و تشکر

برخود لازم می‌دانم که از زحمات بی‌دریغ استاد ارجمندم سرکار خانم دکتر آیتی که راهنمایی این رساله را به عهده داشتند و نیز از تلاش‌های بی‌وقفه جناب آقای دکتر گنجی دوست و جناب آقای دکتر سنجابی که از تجارب آن‌ها به عنوان اساتید مشاور بهره‌مند شدم تشکر و قدردانی نمایم.

علاوه بر این وظیفه خویش می‌دانم که از هیئت محترم داوران جناب آقای دکتر میرباقری، دکتر وثوقی، دکتر طاهری نساج و دکتر مختارانی که با وجود مشغله فراوان زحمت خواندن رساله را تقبل کردند کمال قدردانی را داشته باشم.

هچنین از سرکار خانم تیموری و آقایان دهقانی‌فرد، اصرافیلی، گودرزی و دوستان عزیزم در دانشگاه تربیت مدرس و سایر بزرگانی که هر یک به نحوی مرا در انجام این کار یاری نمودند سپاسگزاری می‌نمایم.

در پایان از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به جهت حمایت تشویقی تشکر و قدردانی می‌گردد.

فهرست مطالب

عنوان **شماره صفحه**

پیشگفتار 1

فصل اول: کلیات 5

مقدمه 6

1-1- فرایند فتوکاتالیستی 6

1-1-1- مکانیسم عمل فتوکاتالیست‌ها 7

1-1-2- واکنش‌های فتوکاتالیستی 9

1-1-3- انواع خصوصیت فتوکاتالیست‌ها 10

1-1-3-1- خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2 11

1-1-3-2- کاربرد نانوفناوری در بهبود خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2 12

1-2- انواع راکتورهای فتوکاتالیستی در تصفیه آب و فاضلاب 13

1-2-1- راکتور فتوکاتالیستی از نظر تابش 13

1-2-2- راکتور فتوکاتالیستی از نظر موقعیت منبع نوری 14

1-2-3- راکتور فتوکاتالیستی از نظر حالت کاتالیست 14

1-2-3-1- راکتورهای فتوکاتالیستی با کاتالیست معلق 14

1-2-3-2- راکتورهای فتوکاتالیستی با کاتالیست چسبیده 16

1-2-3-3- مقایسه بین راکتور فتوکاتالیستی معلق و چسبیده 17

1-3- مزایا و معایب فرایند فتوکاتالیستی 18

1-4- مدلسازی فرایندهای شیمیایی 18

فصل دوم: فنل و فاضلابهای فنلی 20

مقدمه 21

2-1- فنل 21

2-1-1- خصوصیات فیزیکی- شیمیایی فنل 21

2-1-2- روش تولید 22

2-1-3- کاربرد و حضور در فاضلاب 23

2-1-4- اثرات بهداشتی و محیطی فنل و ضرورت تصفیه آن 25

2-2- روش‌های حذف آلاینده فنل از فاضلاب 26

2-2-1- روش‌های بیولوژیکی 26

2-2-2-1- روش‌های هوازی 26

2-2-2-2- روش‌های بی‌هوازی 27

2-2-2-3- روش‌های اختیاری 27

2-2-2- روش‌های شیمیایی 28

2-2-2-1- اکسیداسیون سنتی 28

2-2-2-2- اکسیداسیون پیشرفته 30
2-2-3- روش‌های فیزیکی 31
2-2-3-1- روش جذب 31
2-2-3-2- روش استخراج غشایی 31

فصل سوم: مطالعات انجام شده 33
مقدمه 34
3-1- راکتورهای فتوکاتالیستی با TiO_2 معلق 34
3-2- راکتورهای فتوکاتالیستی با TiO_2 چسبیده 36
3-3- راکتورهای فتوکاتالیستی با UV طبیعی 39
3-4- استفاده از سایر روشهای برای تصفیه فاضلاب حاوی فنل 40
3-5- مدلسازی فرایندهای شیمیایی با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی 42
3-6- هدف از تحقیق 43

فصل چهارم: روش تحقیق 45
مقدمه 46
4-1- ساخت پایلوت 46
4-1-1- تعیین پارامترهای هیدرولیکی راکتور 48
4-2- مواد و تجهیزات مصرفی 49
4-2-1- مشخصات فتوکاتالیست TiO_2 49
4-2-2- لامپ UV 51
4-2-3- فاضلاب سنتزی 51
4-2-4- سایر مواد و تجهیزات مصرفی 51
4-2-4-1-تجهیزات 51
4-2-4-2- مواد 53
4-2-4-3- نرم افزارهای مورد استفاده 53
4-3- ساخت صفحات بتنی 54
4-3-1- مصالح مورد استفاده در ساخت بتن 54
4-3-2- طرح اختلاط بتن 56
4-4- تثبیت نانو ذرات 59
4-4-1- پوشش‌دهی با استفاده از SM 59
4-4-2- پوشش‌دهی با استفاده از CMM 60
4-4-3- پوشش‌دهی با استفاده از WSM و ESM 61
4-5- آنالیز نمونه‌ها 61
4-6- راه‌اندازی راکتور 62
4-6-1- راه‌اندازی اولیه راکتور 62
4-6-2- تعیین پارامترهای موثر در فرایند فتوکاتالیستی 63

4-6-2-1- غلظت آلاینده ورودی 63
4-6-2-2- نحوه پوششدهی 63
4-6-2-3- شدت تابش 63
4-6-2-4- فاصله منبع تابش 64
4-6-2-5- نوع منبع تابش 64
4-6-2-6-مقدار ماده کاتالیست 64
4-6-2-7- pH 65
4-6-2-8- دما 65
4-6-2-9- تاثیر تخلخل سطوح بتنی 65
4-6-2-10- دوام نانو ذرات بر سطح 65
4-6-3- تعیین شرایط بهینه 66
4-6-4- تعیین سینتیک فرایند 67
4-7- مدلسازی تابش لامپ UV 68
4-8- پیش‌بینی فرایند فتوکاتالیستی 69

فصل پنجم: نتایج و بحث 71
مقدمه 72
5-1- راه‌اندازی اولیه راکتور بدون عناصر فرایند فتوکاتالیستی 72
5-2- نتایج آزمایش SEM-EDX 74
5-3- بررسی راندمان سیستم در غلظت‌های مختلف آلاینده ورودی 76
5-3-1- راندمان سیستم در غلظت‌های مختلف آلاینده در پوشش‌دهی SM 76
5-3-2- راندمان سیستم در غلظت‌های مختلف آلاینده در پوشش‌دهی CMM 77
5-3-3- راندمان سیستم در غلظت‌های مختلف آلاینده در پوشش‌دهی ESM 78
5-3-4- راندمان سیستم در غلظت‌های مختلف آلاینده در پوشش‌دهی WSM 78
5-3-5- مقایسه نتایج با حدود استاندارد 79
5-4- تاثیر شدت تابش UV بر راندمان سیستم 80
5-5- تاثیر فاصله لامپ UV بر راندمان سیستم 81
5-6- تاثیر نوع منبع نوری بر راندمان سیستم 83
5-7- تاثیر میزان TiO_2 در راندمان سیستم 85
5-8- تاثیر pH در راندمان سیستم 86
5-9- تاثیر دما بر راندمان سیستم 89
5-10- تاثیر تخلخل سطوح بتنی بر راندمان سیستم 90
5-11- بررسی پایداری پوشش نانو ذرات در سیکل‌های مختلف راه‌اندازی راکتور 91
5-12- تعیین شرایط بهینه راکتور با استفاده از روش تاگوچی 92
5-12-1- تاثیر عوامل بر سیستم 93
5-12-2- تحلیل واریانس نتایج 94
5-12-3- راه‌اندازی سیستم در شرایط بهینه 95

5-13- بررسی سینتیک فرایند فتوکاتالیستی 96
5-14- مکانیسم تجزیه فرایند 98
5-14-1- تعیین ترکیبات میانی 98
5-14-2- تعیین سینتیک ترکیبات میانی با استفاده از مدل ریاضی- شیمیایی و تحلیل برازش 102
5-15- تغییرات COD 107
5-16- مدلسازی شدت تابش لامپ UV 108
5-17- مدلسازی فرایند با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی 113
5-18- مقایسه نتیجه آزمایش با مطالعات سایر محققین 117

فصل ششم: جمع‌بندی و پیشنهادات 120
مقدمه 121
6-1- جمعبندی 121
6-2- پیشنهادات 124

مراجع 126
پیوست 1- اصول کار شبکه‌های عصبی مصنوعی 135
مقدمه 135
پ-1-1- شبکه عصبی پرسپترون ساده 137
پ-1-2- مراحل ساخت مدل 138
پیوست 2- طراحی آزمایشات به روش تاگوچی 140
مقدمه 140
پ-2-1- اساس روش آماری تاگوچی 140
پیوست 3- اندازه‌گیری غلظت فنل با استفاده از روش اسپکتروفتومتری 142
مقدمه 142
پ-3-1- اصول کلی 142
پ-3-2- مزاحمت‌ها 142
پ-3-3- کمترین مقدار قابل اندازه‌گیری 142
پ-3-4- وسایل و تجهیزات مورد نیاز 142
پ-3-5- معرفها 143
پ-3-6- روش کار 143
پ-3-7- محاسبات 144
پیوست 4- توزیع آماری t 145

واژه نامه 146

فهرست اشکال

عنوان **شماره صفحه**

شکل 1-1- مراحل انجام واکنش فتوکاتالیستی در سطح ذره TiO_2 8
شکل 1-2- فازهای بلوری دی‌اکسید تیتانیم، الف) روتایل، ب) آناتاز، ج) بروکیت 12
شکل 1-3- نمونه‌ای از یک راکتور فتوکاتالیستی معلق از نوع لوله‌ای 15
شکل 1-4- نمونه‌ای از یک راکتور فتوکاتالیستی چسبیده 17
شکل 2-1- ساختار شیمیایی فنل 21
شکل 4-1- طرح شماتیک راکتور مورد استفاده در تحقیق 47
شکل 4-2- مشخصات ابعادی راکتور راه اندازی شده 48
شکل 4-3- الگوی XRD نانو ذرات TiO_2 50
شکل 4-4- تصویر SEM از نانو ذرات TiO_2 50
شکل 4-5- تصویر قالب‌های چوبی برای ساخت بتن 54
شکل 4-6- تصویر SEM سبکدانه لیکا 55
شکل 4-7- مقادیر حجمی نسبتهای اختلاط 57
شکل 4-8-مراحل ساخت بتن الف) بتن تازه در قالب، ب) بتن سخت شده 59
شکل 4-9- تصویر ماهواره‌ای محل آزمایش با استفاده از UV خورشید 64
شکل 4-10- مراحل انجام تحقیق و آزمایش‌ها 70
شکل 5-1- تصاویر SEM با بزرگنمایی 15000 برابر و آنالیز EDX 75
شکل 5-2- مکانیسم تجزیه فنل در بهینه‌ترین شرایط انجام فرایند فتوکاتالیستی 102
شکل 5-3- مکانیسم تعیین سینتیک فرایند تجزیه فنل 105
شکل 5-4- پارامترهای مورد استفاده جهت مدلسازی شدت تابش لامپ 109
شکل 5-5– مدل ANN بهینه 114
شکل پ-1-1 مقایسه بین ساختار شبکه عصبی الف) بیولوژیکی و ب) مصنوعی 135
شکل پ-1-2- ساختار پرسپترون چندلایه 138
شکل پ-1-3- نحوه اجرای مدلسازی با استفاده از ANN 139

فهرست نمودارها

عنوان **شماره صفحه**

نمودار 4-1- دانه‌بندی سنگدانه‌ها، الف) ماسه، ب) شن 54
نمودار 4-2- دانه‌بندی مخلوط سنگدانه‌ها 55
نمودار 5-1- راندمان حذف فنل در شرایط مختلف بدون حضور همزمان عوامل فرایند فتوکاتالیستی 73
نمودار 5-2- راندمان حذف فنل در زمان‌های ماند مختلف در پوشش‌دهی SM 77
نمودار 5-3- راندمان حذف فنل در زمان‌های ماند مختلف در پوشش‌دهی CMM 77
نمودار 5-4- راندمان حذف فنل در زمان‌های ماند مختلف در پوشش‌دهی ESM 78
نمودار 5-5- راندمان حذف فنل در زمان‌های ماند مختلف در پوشش‌دهی WSM 79
نمودار 5-6- تاثیر شدت تابش بر راندمان حذف فنل در روش‌های پوشش‌دهی مختلف 81
نمودار 5-7- تاثیر فاصله لامپ بر راندمان حذف فنل در روش‌های پوشش‌دهی مختلف 82
نمودار 5-8- نقشه خطوط هم شدت تابش در ابعاد صفحات بتنی 83
نمودار 5-9- تاثیر منبع نوری در راندمان سیستم در روش‌های پوشش‌دهی مختلف 84
نمودار 5-10- تاثیر میزان TiO_2 بر راندمان حذف فنل در روش‌های پوشش‌دهی مختلف 86
نمودار 5-11- تاثیر pH سیستم در راندمان حذف فنل در پوشش‌دهی ESM 87
نمودار 5-12- تاثیر دمای سیستم در راندمان حذف فنل در پوشش‌دهی ESM 90
نمودار 5-13- تاثیر تخلخل سطوح بتنی در راندمان حذف فنل در روش‌های پوشش‌دهی مختلف 91
نمودار 5-14- تاثیر تکرار فرایند فتوکاتالیستی در کاهش راندمان در روش‌های پوشش‌دهی مختلف 92
نمودار 5-15- درصد تاثیر هر عامل در راندمان حذف فنل 95
نمودار 5-16- راندمان سیستم در شرایط بهینه در غلظت آلاینده ورودی 25 mg/L 96
نمودار 5-17- رابطه شدت تابش و ثابت سینتیک واکنش در پوششدهی ESM 97
نمودار 5-18- تغییرات ثابت سینتیک واکنش با افزایش غلظت آلاینده ورودی در پوششدهی ESM 98
نمودار 5-19- طیف آزمایش GC-Mass 99
نمودار 5-20- تغییرات غلظت ترکیبات میانی در طی فرایند فتوکاتالیستی 100
نمودار 5-21- بررسی شکسته شدن حلقه بنزنی با استفاده از روش اسپکتروفتومتری 101
نمودار 5-22- مقایسه مدل ریاضی سینتیکی و نتایج آزمایشگاهی 104
نمودار 5-23-تغییرات COD سیستم 108
نمودار 5-24- تاثیر طول لامپ بر شدت تابش نرمال شده در عرض صفحات بتنی راکتور 111
نمودار 5-25- تاثیر فاصله لامپ تا صفحات بتنی بر شدت تابش نرمال شده در عرض صفحات بتنی 112
نمودار 5-26- مقایسه بین نتایج آزمایشگاهی و مدل در فواصل 5 و 20 سانتیمتری لامپ تا بتن 113
نمودار 5-27– آموزش و آزمایش شبکه برای مدل کردن راندمان فرایند فتوکاتالیستی 115
نمودار 5-28– رابطه بین داده‌های ورودی و خروجی شبکه 115
نمودار 5-29– تغییرات RMSE در تکرارهای مختلف آموزش شبکه 116
نمودار 5-30– ارزیابی شبکه با دادههای جدید 116
نمودار پ-3-1- رابطه غلظت فنل و جذب نمونه در دستگاه اسپکتروفتومتر 144

فهرست جداول

عنوان **شماره صفحه**

جدول 1-1- شکاف انرژی و خصوصیات فیزیکی برخی از نیمه‌هادی‌ها 11
جدول 2-1- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی فنل 22
جدول 2-2- غلظت فنل در پساب صنایع مختلف 24
جدول 4-1- مشخصات راکتور فتوکاتالیستی 47
جدول 4-2- مشخصات نانو ذرات TiO_2 مورد استفاده در تحقیق 50
جدول 4-3- خصوصیات مصالح مورد استفاده در ساخت بتن 56
جدول 4-4- مقادیر وزنی نسبت‌های اختلاط در یک متر مکعب 57
جدول 4-5- متغیرها و سطوح انتخابی برای طراحی آزمایشات 66
جدول 5-1- مدت زمان لازم جهت رسیدن به حد استاندارد EPA 79
جدول 5-2- راندمان حذف فنل در زمانهای مختلف در pH و غلظت‌های اولیه متفاوت 87
جدول 5-3- نتایج حاصل از راندمان حذف در آزمایشات طرح شده و S/N محاسبه شده 93
جدول 5-4- نرخهای S/N اصلی برای هر یک از سطوح 94
جدول 5-5- تحلیل واریانس نتایج (ANOVA) 95
جدول 5-6- تغییرات K_{app} و R^2 در روش‌های مختلف پوشش‌دهی 96
جدول 5-7- عمده ترکیبات میانی تولید شده در طول فرایند فتوکاتالیستی 100
جدول 5-8- ثابت سینتیکی هر یک از محصولات میانی با استفاده از مدل ریاضی- شیمیایی 104
جدول 5-9- ثابت سینتیکی هر یک از محصولات میانی با استفاده از مدل برازش غیر خطی 106
جدول 5-10– مراحل تعیین ساختار بهینه ANN 114
جدول 5-11– مقادیر تنظیم شده برای آموزش شبکه 115
جدول پ-2-1- مقایسه روش تاگوچی و فاکتوریل با سطوح مختلف 141

پیشگفتار

فنل و مشتقات آن ترکیبات حلقوی سخت تجزیه پذیری هستند که در فاضلاب بسیاری از صنایع شیمیایی سنتزی، رزین، آفت‌کش‌ها، زغال‌سنگ، چوب و کاغذ، پالایش نفت و ... یافت می‌شوند. تخلیه فاضلاب حاوی این مواد بدلیل خاصیت سرطانزایی در انسان و سایر جانداران خطرات زیست محیطی و بهداشتی جبران ناپذیری را پدید می‌آورد که باعث اهمیت موضوع تصفیه این نوع فاضلابها شده است. روش‌های مختلفی جهت تصفیه فنل مورد استفاده قرار می‌گیرند که بعنوان نمونه می‌توان به انواع فرایندهای بیولوژیکی شامل لجن فعال، راکتورهای ناپیوسته متوالی (SBR[1]) و راکتورهای بیوفیلمی با بستر متحرک (MBBR[2]) ، فیزیکی مانند جذب سطحی و سونولیز[3] و شیمیایی شامل فنتون، الکتروشیمیایی و ازن‌زنی اشاره کرد. یکی از جدیدترین و کاربردی‌ترین روش‌ها، استفاده از سیستم‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOP[4]) مانند فرایند فتوکاتالیستی[5] است.

امروزه استفاده از فرایندهای فتوکاتالیستی ناهمگن[6] جهت حذف آلاینده‌ها از آب، فاضلاب و هوا به یک روش موثر و پرکاربرد تبدیل شده است. فناوری نانو با ایجاد رویکردی نوین در صنعت فتوکاتالیست، آینده‌ای بسیار وسیع را در این زمینه نوید می‌دهد. در این فرایند مواد آلاینده در حضور نانو ذرات فتوکاتالیستی تحت تاثیر تابش اشعه UV قرار گرفته و به دلیل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، اکسید و تجزیه می‌گردند. در بین انواع ترکیبات مورد استفاده در فرایند فتوکاتالیستی، نانو ذرات TiO_2 به دلیل هزینه کم، عدم سمیت و واکنش پذیری بالا برای تجزیه ترکیبات آلی بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

راکتورهای فتوکاتالیستی مورد استفاده در تصفیه فاضلاب به دو صورت دوغابی[7] و پوشش یافته[8] یا چسبیده طبقه‌بندی می‌شوند. در راکتور معلق، TiO_2 را بصورت پودر به آب اضافه کرده و پس از انجام فرایند از فاضلاب جدا می‌کنند. در این سیستم‌ها مهمترین مشکل، بازیابی مجدد کاتالیست‌ها که بطور عمده دارای ابعاد بسیار کوچکی نیز هستند، می‌باشد. از این رو استفاده از سیستم‌های چسبیده می‌تواند

---

[1]- Sequencing Batch Reactor
[2]- Moving Bed Biofilm Reactor
[3]- Sonolysis
[4]- Advanced Oxidation Process
[5]- Photocatalytic process
[6]- Heterogeneous
[7]- Slurry
[8]- Immobilized

علاوه بر حل مشکل فوق باعث ایجاد زمینه‌های مناسب برای رشد این فرایند در مقیاس نیمه صنعتی و صنعتی گردد. محققین مختلف از بسترهای گوناگون برای تثبیت نانو ذرات استفاده کرده‌اند. بعنوان مثال می‌توان به کربن فعال، کابل‌های فیبر نوری، فایبر گلاس، شیشه و سنگ متخلخل اشاره کرد. قابل ذکر است که استفاده از این بسترها با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها به مطالعات آزمایشگاهی محدود شده و کاربرد صنعتی پیدا نکرده‌اند.

در این تحقیق از سطوح بتنی به عنوان بستر و از روش دوغابی (SM[1])، اختلاط با سیمان (CMM[2]) و استفاده از دو نوع چسب معمول مورد استفاده در صنعت بتن شامل اپوکسی (ESM[3]) و ضد آب (WSM[4]) جهت پوشش‌دهی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم استفاده شد. با توجه به اینکه بسیاری از سازه‌های مهندسی در تصفیه خانه‌های آب و فاضلاب از جنس بتن هستند و نیز به دلیل خصوصیات فیزیکی و شرایط اقتصادی اینگونه بسترها، در صورت فراهم نمودن شرایط فرایند فتوکاتالیستی می‌توان از این ماده به عنوان بستر مواد فتوکاتالیست در تصفیه‌خانه‌ها استفاده نمود. مطالعات استفاده از بتن به عنوان بستر جهت پوشش‌دهی نانو ذرات در فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب بسیار محدود بوده و تحقیقات مختصر انجام شده منحصر به تثبیت بر روی مصالح بتن مانند سنگدانه‌ها می‌باشد.

در طی مراحل انجام این تحقیق، پس از طراحی و ساخت راکتور، صفحات مختلف بتنی با درصد تخلخل‌های مختلف ساخته و با استفاده از روش‌های ذکر شده، نانو ذرات TiO_2 بر روی این صفحات تثبیت شدند. پس از تثبیت نانو ذرات، نوع پوشش صورت گرفته بر روی بستر با استفاده از آزمایش SEM[5] و آنالیز EDX[6] بررسی شد. دوام نانو ذرات بر بستر بتنی با 50 بار تکرار فرایند و بررسی کاهش در راندمان حذف در تکرارهای مختلف بررسی گردید. تاثیر پارامترهای موثر شامل غلظت اولیه آلاینده، نوع روش پوشش‌دهی، pH، شدت و فاصله منبع تابش، نوع لامپ UV، استفاده از UV طبیعی خورشید، میزان TiO_2 در واحد سطح، تخلخل سطوح بتنی و دمای سیستم بررسی شد و در نهایت میزان بهینه هر یک از آن‌ها برای رسیدن به بیشترین راندمان حذف تعیین گردید. جهت بررسی نقش سایر پارامترها در راندمان

[1]- Slurry Method
[2]- Cement Mixed Method
[3]- Epoxy Sealer Method
[4]- Waterproof Sealer Method
[5]- Scanning Electron Microscopy
[6]- Energy Dispersive X-ray Microanalyses

فرایند از نرم‌افزار Qualitek-4 (Nutek Inc) و بر مبنای آرایه استاندارد L_{16} تاگوچی استفاده شد. تحلیل واریانس (ANOVA[1]) نیز درصد تاثیر هر یک از پارامترها در راندمان سیستم را تعیین نمود. محصولات میانی فرایند توسط آزمایش GC-Mass[2] و اسپکتروفتومتری تعیین و میزان سمیت محصولات نهایی نسبت به فنل مقایسه شد. ثابت سینتیک هر یک از محصولات میانی بطور دقیق و مجزا با استفاده از مدل ریاضی- شیمیایی و برازش غیر خطی به عنوان یکی از جنبه‌های نوآوری تحقیق تعیین شد. سینتیک فرایند نیز در شرایط مختلف pH، غلظت آلاینده ورودی و شدت تابش لامپ با استفاده از مدل شبه مرتبه اول لانگمایر- هینشلوود[3] بررسی گردید. مدلسازی شدت تابش لامپ‌های UV و فاصله قرارگیری این لامپ‌ها تا صفحات بتنی نیز با استفاده از روابط ریاضی تعیین و با نتایج آزمایشگاهی تحقیق مقایسه شد. جهت پیش‌بینی رفتار فرایند با توجه به پیچیده بودن سیستم و تاثیر پارامترهای مختلف بر راندمان حذف، از شبکه عصبی مصنوعی[4] استفاده گردید.

بطور کلی اهداف اصلی و جنبه‌های نوآوری تحقیق به شرح زیر می‌باشد:

- بررسی قابلیت سیستم فتوکاتالیستی چسبیده برای تصفیه فاضلاب حاوی فنل
- بررسی استفاده از بتن به عنوان یک بستر کاربردی و جدید جهت پوشش‌دهی نانو ذرات در تصفیه فاضلاب
- تعیین دقیق ثابت سینتیک هر یک از محصولات میانی با استفاده از مدل ریاضی- شیمیایی و برازش غیر خطی
- بهینه‌یابی پارامترهای موثر در فرایند فتوکاتالیستی جهت تجزیه فاضلاب سنتزی حاوی فنل

اهداف جزئی تحقیق نیز شامل موارد زیر می‌باشد:

- بررسی اثرات بلند مدت دوام نانو ذرات بر بستر بتنی
- بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر راندمان فرایند
- تعیین سینتیک فرایند با استفاده از مدل لانگمایر- هینشلوود
- تعیین محصولات میانی فرایند و مکانیسم تجزیه فاضلاب حاوی فنل توسط خاصیت

[1]-Analysis of Variance
[2]- Gas Chromatography-Mass Spectrometry
[3]- Langmuir–Hinshelwood
[4]- Artificial Neural Network

فتوکاتالیستی با پوشش نانو ذرات TiO_2 بر سطح بتن

- بسط مدل تاثیر شدت تابش و فاصله لامپ بر فرایند فتوکاتالیستی و مقایسه نتایج مدل با تحقیق
- مدلسازی فرایند با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی

جهت نیل به این اهداف، در فصل اول تحقیق به شرح مختصری درباره انواع فرایندها و راکتورهای فتوکاتالیستی پرداخته شده است. در فصل دوم فنل و مشخصات فاضلاب‌های فنلی و در فصل سوم مطالعات کتابخانه‌ای برای شناخت کاربردهای راکتورهای فتوکاتالیستی در تصفیه انواع فاضلاب بخصوص فاضلاب‌های فنلی ارائه شده است. در فصل چهارم به روند راه‌اندازی راکتور فتوکاتالیستی، مواد و تجهیزات و جزئیات انجام تحقیق پرداخته شده و نتایج آزمایش‌ها در شرایط مختلف، بهینه سازی فرایند، مدل شدت تابش و مدلسازی فرایند با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی در فصل پنجم آورده شده است. جمع‌بندی کلی از نتایج آزمایش‌ها و پیشنهادات برای تحقیقات آتی نیز در فصل ششم آمده است.

فصل اول: کلیات

مقدمه

با پیشرفت صنایع ترکیبات آلی متنوعی ساخته شده و سالانه حدود ده هزار ترکیب جدید بـه آن‌هـا اضافه می‌شود (کی‌نژاد و ابراهیمی، 1382) که بـسیاری از ایـن مـواد در فاضـلاب اغلـب جوامـع شـهری و روستایی یافت می‌شوند. فنل یکی از ترکیباتی است که توسـط آژانـس حفاظـت از محـیط زیـست آمریکـا (EPA[1]) در لیست مواد دارای اولویت[2] قـرار گرفتـه اسـت. بـه منظـور جلـوگیری از مخـاطرات بهداشـتی و زیست محیطی، تصفیه فاضلاب‌های حاوی فنل قبل از تخلیه به محیط امری ضروری اسـت (Idris و Sade، 2002؛ Pimentel و همکاران، 2008؛ Xiao و همکاران، 2006).

اگرچه فرایندهای بیولوژیکی تصفیه فاضلاب به میزان مناسبی توانسته‌انـد ایـن قبیـل فاضـلاب‌هـا را تصفیه نمایند، ولی نیاز به کنتـرل دقیـق پارامترهـای مـوثر بـر سیـستم ماننـد pH، دمـا، اکـسیژن و اثـر بازدارندگی فنل باعث محدودیت استفاده از این سیستم‌ها برای تصفیه فاضلاب‌هایی با حد بالای آلاینـدگی شده است. سایر فرایندهای متداول تصفیه مانند روش‌های فیزیکی و شیمیایی نیز باعث انتقـال آلـودگی از یک فاز به فاز دیگر، تغلیظ آن‌ها و در نتیجه تولید یک آلاینده جدید می‌شوند که نیاز به تـصفیه بیـشتری دارند. در سال‌های اخیر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنـوان جـایگزینی مناسـب بـرای فراینـدهای متداول تصفیه بکار می‌رود. این فرایندها به دلیل سهولت کاربرد، اقتصادی بودن و کارایی بالا توجـه زیـادی را به خود معطوف داشته‌انـد (Sreethawong و همکـاران، 2008؛ Hordern و همکـاران، 2003؛ Beltran و همکاران، 2005). در این فصل در مورد اصول فرایندهای فتوکاتالیستی، انواع راکتورهـای مـورد اسـتفاده و مقایسه این سیستم‌ها با سایر روش‌های تصفیه فاضلاب توضیحاتی ارائه شده است.

1-1- فرایند فتوکاتالیستی

کاتالیست‌ها ترکیباتی هستند که موجب بهبود واکنش شیمیایی، سـریعتر کـردن آن و انجـام آن در شرایط عادی و متعادل و یا انجام آن به صورت یک مرحله‌ای می‌شوند. کار کاتالیست‌ها تماس برقرار کردن با مواد شیمیایی مورد نظر جهت بهبود واکنش‌دهـی آن‌هـا مـی‌باشـد بنـابراین افـزایش سـطح ویـژه یـک کاتالیست با افزایش تماس و لذا افزایش کارایی آن متناسب اسـت. نـانو ذرات و مـواد نـانو حفـره‌ای هـر دو

[1]- Environmental Protection Agency
[2]- Priority Pollutants