



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده منابع طبیعی

کاربرد پوسته برنج در حذف هیدروکربن های نفتی از محیط آبی

پایان نامه کارشناسی ارشد - آلودگی محیط زیست

زهرا السادات رضوی

اساتید راهنما

دکتر نورالله میرغفاری

دکتر بهزاد رضایی

۱۳۹۰



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده منابع طبیعی

پایان نامه کارشناسی ارشد آلودگی های محیط زیست خانم زهرا السادات رضوی دینانی

تحت عنوان

کاربرد پوسته برنج در حذف هیدروکربن های نفتی از محیط آبی

در تاریخ ۹۰/۱۲/۱۰ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر نورالله میرغفاری

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر بهزاد رضایی

۲- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر هستی هاشمی نژاد

۳- استاد داور

دکتر حمید زیلویی

۴- استاد داور

دکتر محمد رضا وهابی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

تشکر و قدردانی

بسیار که بگذارد یکانه نجات آمد و خدای عطا فرمود تا با آن از بیماری جلال ربانی یارم و تایش او را که تجلی وجودش در دو کلمه گرانمایه زندگی ام
بزرگترین نعمت برایم بود و کسی که هزاران بار چهره های مهربان و درست کردشان را می بودم از ابتدا بزرگوار بجنب آقای دکتر نورالله
در مرغفاری و دکتر بزرگوار در طایفه دوران همه تر و در یکی بعد و ندانم خویش در ایاری نزدند نهایت بسیار سازی را در نه اساتید چه ترم جناب
آقای دکتر محمد زینب علی و دکتر که باقی انظرین شاد از شکر ندانم در باز خوانی و تصیح این رساله کوشیدند قدردانی می نمایم امید است از تمام
دوستانم که یکی با هم با بعضی تشکر نمایم و تو فوق روز افزون آن عزیزان را آرزو مندم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق
موضوع این پایان نامه متعلق به
دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیرم به:

اسطوره‌های زندگی‌م، پناه خستگی‌م و امید بودم

پدر، مادر، خواهر، برادر، عزیزم

فهرست

عنوان	صفحه
فهرست مطالب.....	هشت
فهرست جداول.....	یازده
فهرست اشکال.....	سیزده
چکیده.....	۱
فصل اول: مقدمه و هدف	
۱-۱- مقدمه.....	۲
۲-۱- اهداف پروژه.....	۴
فصل دوم: بررسی منابع	
۱-۲- آلودگی محیط های آبی.....	۵
۲-۲- سازمان های بین المللی حمایت از محیط زیست آبی.....	۶
۳-۲- انواع آلودگیهای محیط های آبی.....	۷
۱-۳-۲- آلودگی های بیولوژیکی.....	۷
۲-۳-۲- آلودگی های فیزیکی.....	۷
۳-۳-۲- آلودگی های شیمیایی.....	۷
۴-۲- آلودگی نفتی.....	۷
۱-۴-۲- انواع نفت و آلاینده های نفتی.....	۹
۲-۴-۲- راههای ورودی مواد نفتی به محیط آبی.....	۱۱
۴-۴-۲- سرنوشت نفت در محیط آبی.....	۱۵
۳-۴-۲- اثرات زیست محیطی مواد نفتی.....	۱۶
۴-۴-۲- اثر آلودگیهای نفتی بر موجودات زنده.....	۱۶
۵-۴-۲- صدمه تجارتي ناشی از آلودگی نفتی.....	۱۷
۵-۲- روش های مرسوم پاکسازی آلودگی نفتی.....	۱۸
۱-۵-۲- روش های فیزیکی.....	۱۹
۲-۵-۲- روش های شیمیایی.....	۱۹
۳-۵-۲- روش های زیستی.....	۲۱
۴-۵-۲- حذف طبیعی ترکیبات نفتی.....	۲۱
۶-۲- فرایند جذب.....	۲۲
۷-۲- مواد جاذب نفت.....	۲۳
۱-۷-۲- عوامل موثر بر جذب ترکیبات نفتی.....	۲۳

- ۲۵..... ۲-۷-۲- دسته بندی جاذب های نفت
- ۲۷..... ۸-۲- پوسته برنج.....
- ۲۹..... ۱-۸-۲- اصلاح پوسته برنج برای جذب آلاینده های آلی.....
- ۳۰..... ۹-۲- مروری بر مطالعات انجام گرفته بر کاربرد پوسته برنج به عنوان جاذب برای حذف ترکیبات هیدروکربنی.....
- ۳۳..... ۱۰-۲- سینتیک جذب.....
- ۳۴..... ۱-۱۰-۲- سینتیک شبه مرتبه اول (معادله لاگارجن).....
- ۳۴..... ۲-۱۰-۲- سینتیک شبه مرتبه دوم.....
- ۳۵..... ۳-۱۰-۲- مدل ایلویچ.....
- ۳۵..... ۴-۱۰-۲- نفوذ بین ذره ای.....
- ۳۶..... ۱۱-۲- هم دمای جذب.....
- ۳۶..... ۱-۱۱-۲- مدل لانگمویر.....
- ۳۷..... ۲-۱۱-۲- مدل فروندلیچ.....
- ۳۷..... ۳-۱۱-۲- همدمای ردلیچ - پترسون.....
- ۳۷..... ۴-۱۱-۲- همدمای تمکین.....

فصل سوم: مواد و روش

- ۳۹..... ۱-۳- ترکیبات نفتی.....
- ۳۹..... ۲-۳- جاذب های مورد استفاده.....
- ۴۰..... ۳-۳- شناسایی خصوصیات جاذب های مورد استفاده.....
- ۴۰..... ۱-۳-۳- آنالیز ترکیب پوسته برنج.....
- ۴۰..... ۲-۳-۳- آنالیز حرارتی.....
- ۴۰..... ۳-۳-۳- طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FT-IR).....
- ۴۱..... ۴-۳-۳- تصویربرداری میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM).....
- ۴۱..... ۴-۳- مواد شیمیایی و دستگاه ها و مواد استفاده.....
- ۴۱..... ۵-۳- آزمایشات جذب.....
- ۴۲..... ۱-۵-۳- اثر زمان تعادل و سینتیک جذب.....
- ۴۲..... ۲-۶-۳- اثر pH.....
- ۴۲..... ۳-۶-۳- اثر دانه بندی.....
- ۴۲..... ۴-۶-۳- اثر غلظت اولیه جذب شونده و تعیین هم دماهای جذب سطحی.....
- ۴۲..... ۵-۶-۳- اثر میزان جاذب.....
- ۴۲..... ۷-۳- آنالیز داده ها.....

فصل چهارم: نتایج و بحث

- ۴۳ ۱-۴- مشخصه یابی جاذب ها
- ۴۴ ۱-۱-۴- آنالیز عنصری
- ۴۴ ۲-۱-۴- آنالیز حرارتی
- ۴۵ ۳-۱-۴- تصاویر SEM جاذب ها
- ۴۷ ۴-۱-۴- طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FT-IR)
- ۴۸ ۲-۴- بهینه سازی عوامل موثر بر جذب ترکیبات نفتی
- ۴۸ ۱-۲-۴- اثر زمان تماس
- ۵۰ ۲-۲-۴- سینتیک جذب
- ۵۶ ۲-۲-۴- اثر pH
- ۵۶ ۴-۲-۴- اثر دانه بندی بر میزان جذب
- ۶۰ ۵-۲-۴- اثر غلظت اولیه ترکیبات نفتی بر میزان جذب
- ۶۳ ۶-۲-۴- بررسی هم دماهای جذب
- ۷۳ ۷-۲-۴- اثر مقدار جاذب بر جذب
- ۷۶ ۳-۴- مقایسه عملکرد جاذب ها در حذف ترکیبات نفتی

فصل پنجم: جمع بندی و پیشنهادات

- ۸۱ ۱-۵- جمع بندی نتایج
- ۸۲ ۲-۵- پیشنهادها
- ۸۳ منابع

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲- ترکیب عنصری نفت خام	۸
جدول ۲-۲- مهم ترین ترکیبات گوگردی، نیتروژن دار و اکسیژن دار موجود در نفت خام	۹
جدول ۳-۲- برشهای پالایش نفت خام	۹
جدول ۴-۲- تخمین میزان هیدروکربن های نفتی وارده به دریا در جهان	۱۲
جدول ۵-۲- انواع جاذب های مورد استفاده در حذف ترکیبات نفتی	۲۷
جدول ۶-۲- کاربرد خاکستر پوسته برنج به عنوان جاذب در حذف انواع آلاینده ها	۲۹
جدول ۱-۳- مشخصات ترکیبات نفتی استفاده شده در این پروژه	۳۹
جدول ۱-۴- ترکیب عنصری پوسته برنج خام و تیمار شده	۴۴
جدول ۲-۴- شناسایی ارتعاشات شاخص در پوسته برنج خام، پیرولیز شده و خاکستر پوسته برنج	۴۸
جدول ۳-۴- مقایسه سه نوع سینتیک جذب برای حذف نفت خام توسط سه نوع جاذب	۵۱
جدول ۴-۴- مقایسه سه نوع سینتیک جذب برای حذف روغن موتور توسط سه نوع جاذب	۵۳
جدول ۵-۴- مقایسه سه نوع سینتیک جذب برای حذف روغن موتور مصرف شده توسط سه نوع جاذب	۵۵
جدول ۶-۴- تجزیه واریانس و آزمون مقایسه میانگین توکی اثر دانه بندی جاذب ها در جذب نفت خام	۵۷
جدول ۷-۴- تجزیه واریانس و آزمون مقایسه میانگین توکی اثر دانه بندی جاذب ها در جذب روغن موتور	۵۸
جدول ۸-۴- تجزیه واریانس و آزمون مقایسه میانگین توکی اثر دانه بندی جاذب ها در جذب روغن موتور مصرف شده	۵۹
جدول ۹-۴- ثابتهای هم دماهای جذب نفت خام توسط سه جاذب	۶۶
جدول ۱۰-۴- ثابتهای هم دماهای جذب روغن موتور توسط سه جاذب	۶۹
جدول ۱۱-۴- ثابتهای هم دماهای جذب روغن موتور مصرف شده توسط سه جاذب	۶۶
جدول ۱۲-۴- آنالیز واریانس مقایسه عملکرد جاذب ها در حذف روغن موتور، نفت خام و روغن موتور مصرف شده	۷۷
جدول ۱۳-۴- آنالیز واریانس مقایسه عملکرد پوسته برنج خام، پوسته برنج پیرولیز شده و خاکستر پوسته برنج در حذف ترکیبات نفتی	۷۸

فهرست اشکال

صفحه

عنوان

- شکل ۱-۲- فرایندهای اصلی هوازدگی موثر بر میزان انتشار ترکیبات نفتی در محیط های آبی ۱۵
- شکل ۲-۲- انواع روش های حذف لکه های نفتی از سطح محیط های آبی ۱۸
- شکل ۲-۳- ساختار پوسته برنج ۲۸
- شکل ۴-۱- تصویر پوسته برنج قبل و بعد از تیمار حرارتی ۴۳
- شکل ۴-۲- آنالیز حرارتی پوسته برنج در محیط ازت ۴۴
- شکل ۴-۳- پوسته برنج خام الف (۱۲۵x، ب) x ۵۰۰ ۴۶
- شکل ۴-۴- پوسته برنج خام آسیاب شده الف (۲۵۰x، ب) x ۱۰۰۰ ۴۶
- شکل ۴-۵- پوسته برنج خام پیرولیز شده الف (۵۰۰x، ب) x ۱۰۰۰ ۴۶
- شکل ۴-۶- خاکستر پوسته برنج الف (۵۰۰x، ب) x ۱۰۰۰ ۴۶
- شکل ۴-۷- طیف FT-IR مربوط به سه نوع جاذب ۴۷
- شکل ۴-۸- اثر زمان تماس بر جذب نفت خام توسط سه نوع جاذب ۴۹
- شکل ۴-۹- اثر زمان تماس بر جذب روغن موتور توسط سه نوع جاذب ۴۹
- شکل ۴-۱۰- اثر زمان تماس بر جذب روغن موتور مصرف شده توسط سه نوع جاذب ۴۹
- شکل ۴-۱۱- سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب نفت خام توسط سه نوع جاذب ۵۰
- شکل ۴-۱۲- سینتیک ایلوپیچ برای جذب نفت خام توسط سه نوع جاذب ۵۰
- شکل ۴-۱۳- سینتیک نفوذ بین ذره ای برای جذب نفت خام توسط سه نوع جاذب ۵۱
- شکل ۴-۱۴- سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب روغن موتور توسط سه نوع جاذب ۵۲
- شکل ۴-۱۵- سینتیک ایلوپیچ برای جذب روغن موتور توسط سه نوع جاذب ۵۲
- شکل ۴-۱۶- سینتیک نفوذ بین ذره ای جذب روغن موتور توسط سه نوع جاذب ۵۳
- شکل ۴-۱۷- سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب روغن موتور مصرف شده توسط سه نوع جاذب ۵۴
- شکل ۴-۱۸- سینتیک ایلوپیچ برای جذب روغن موتور مصرف شده توسط سه نوع جاذب ۵۴
- شکل ۴-۱۹- سینتیک نفوذ بین ذره ای برای جذب روغن موتور مصرف شده توسط سه نوع جاذب ۵۵
- شکل ۴-۲۰- اثر pH بر درصد جذب روغن موتور توسط جاذب پیرولیز شده ۵۶
- شکل ۴-۲۱- اثر غلظت اولیه نفت خام بر میزان جذب آن توسط سه جاذب ۶۱
- شکل ۴-۲۲- اثر غلظت اولیه روغن موتور بر میزان جذب آن توسط سه نوع جاذب ۶۲
- شکل ۴-۲۳- اثر غلظت اولیه روغن موتور مصرف شده بر میزان جذب آن توسط سه نوع جاذب ۶۲
- شکل ۴-۲۴- هم دمای جذبی لانگمویر برای جذب نفت خام توسط سه جاذب ۶۴
- شکل ۴-۲۵- هم دمای جذبی فروندلیچ برای جذب نفت خام توسط سه جاذب ۶۴
- شکل ۴-۲۶- هم دمای جذبی تمکین برای جذب نفت خام توسط سه جاذب ۶۵

- شکل ۴-۲۷- هم دمای جذبی ردلیچ پترسون برای جذب نفت خام توسط سه جاذب ۶۵
- شکل ۴-۲۸- هم دمای جذبی لانگمویر برای جذب روغن موتور توسط سه جاذب پوسته برنج ۶۷
- شکل ۴-۲۹- هم دمای جذبی فروندلیچ برای جذب روغن موتور توسط سه جاذب پوسته برنج ۶۷
- شکل ۴-۳۰- هم دمای جذبی تمکین برای جذب روغن موتور توسط سه جاذب پوسته برنج ۶۸
- شکل ۴-۳۱- هم دمای جذبی ردلیچ پترسون برای جذب روغن موتور توسط سه جاذب پوسته برنج ۶۸
- شکل ۴-۳۲- هم دمای جذبی لانگمویر برای جذب روغن موتور مصرف شده توسط سه جاذب پوسته برنج ۷۰
- شکل ۴-۳۳- هم دمای جذبی فروندلیچ برای جذب روغن موتور مصرف شده توسط سه جاذب پوسته برنج ۷۰
- شکل ۴-۳۴- هم دمای جذبی تمکین برای جذب روغن موتور مصرف شده توسط سه جاذب پوسته برنج ۷۱
- شکل ۴-۳۵- هم دمای جذبی ردلیچ پترسون برای جذب روغن موتور مصرف شده توسط سه جاذب پوسته برنج .. ۷۱
- شکل ۴-۳۶- اثر تغییر میزان جاذب بر درصد جذب نفت خام توسط سه نوع جاذب ۷۴
- شکل ۴-۳۷- اثر تغییر میزان جاذب بر درصد جذب روغن موتور توسط سه نوع جاذب ۷۵
- شکل ۴-۳۸- اثر تغییر میزان جاذب بر درصد جذب روغن موتور مصرف شده توسط سه نوع جاذب ۷۵
- شکل ۴-۳۹- مقایسه عملکرد پوسته برنج خام، جاذب پیرولیز شده و خاکستر پوسته برنج در حذف ترکیبات نفتی . . ۷۸

چکیده

یکی از معضلات زیست محیطی جدی که می تواند خسارت های اقتصادی و اکولوژیکی غیر قابل جبرانی به محیط زیست وارد سازد آلودگی نفتی است. روش های مختلفی برای پاکسازی محیط های آبی آلوده به نفت استفاده می شود که این روش ها در سه دسته کلی فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی دسته بندی می شوند. هر کدام از این روش ها مزایا و محدودیت هایی دارند. اخیراً کاربرد مواد جاذب برای حذف انواع آلاینده ها به خصوص ترکیبات نفتی و مشتقات آن از محیط های آبی بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. در بسیاری از کشورها از جمله ایران پوسته برنج به عنوان یک ماده زاید کشاورزی محسوب می شود که در اغلب موارد سوزانده می شود و باعث آلودگی هوا می گردد. در این مطالعه، پوسته برنج خام و تیمار شده حرارتی به عنوان جاذب برای حذف سه نوع ترکیب نفتی از محیط آبی شامل نفت خام، روغن موتور و روغن موتور مصرف شده با ویسکوزیته متفاوت مورد استفاده قرار گرفته است. پوسته های برنج در دو محیط خنثی و در حضور اکسیژن در دمای 60°C به مدت ۱ ساعت مورد تیمار حرارتی قرار گرفتند. میزان جذب ترکیبات نفتی به روش وزنی تعیین گردید. برخی خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و مرفولوژی جاذب ها به کمک آنالیز عنصری (CHNSO)، آنالیز حرارتی (TGA)، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تعیین گردید. اثر پارامترهای مختلف شامل pH، زمان تماس، دانه بندی، غلظت اولیه ترکیب نفتی و میزان جاذب بر میزان جذب بررسی شد. نتایج نشان داد سرعت جذب هر سه ترکیب نفتی سریع بوده و از معادله سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت کرد. تغییر در میزان pH محلول نفتی از ۱ تا ۱۰ اثری بر میزان جذب ترکیبات نفتی نداشت. با کاهش اندازه ذره پوسته برنج خام، درصد جذب کاهش یافت، اما دانه بندی جاذب های تیمار شده به جز برای جذب روغن موتور مصرف شده بر سایر ترکیبات نفتی اثر نداشت. جاذب خام و خاکستر پوسته برنج ظرفیت مشخصی برای جذب ترکیبات نفتی نشان دادند و بعد از جذب مشخصی از ترکیب نفتی، جذب ثابت ماند و حتی افزایش میزان جاذب در غلظت مشخص، تاثیر قابل ملاحظه ای در عملکرد جذب آنها نداشت. اما جاذب پیرولیز شده ظرفیت بالایی برای جذب ترکیبات نفتی از خود نشان داد زیرا برای حذف کامل روغن موتور، روغن موتور مصرف شده و نفت خام از محیط آبی به ترتیب ۲، ۳ و ۵-۶ برابر ترکیب نفتی، جاذب پیرولیز شده نیاز بود. جذب نفت خام و روغن موتور مصرف شده توسط جاذب خام و خاکستر پوسته برنج با مدل فروندلیچ و برای جاذب پیرولیز شده با مدل لانگمویر برازش بهتری داشت. اما جذب روغن موتور توسط جاذب خام و پیرولیز شده از مدل لانگمویر و جذب آن توسط خاکستر پوسته برنج از مدل فروندلیچ تبعیت کرد. مقدار q_{max} برای جاذب پیرولیز شده به ترتیب برای روغن موتور، روغن موتور مصرف شده و نفت خام ۲۰۰۰، ۱۲۵۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم بر گرم به دست آمد. جاذب حرارت داده شده در محیط ازت عملکرد بالاتری نسبت به جاذب حرارت داده شده در حضور هوا در جذب هر سه ترکیب نفتی داشت. به طور کلی استفاده از پوسته برنج به عنوان جاذب علاوه بر اینکه باعث حذف آلاینده های محیطی می گردد به کاهش آلودگی های ناشی از سوزاندن و دفع مواد زاید کشاورزی نیز کمک خواهد کرد.

کلیدواژه: پوسته برنج، آلودگی نفتی، جذب، تیمار حرارتی، سینتیک جذب، هم دمای جذب

فصل اول

مقدمه و هدف

۱-۱- مقدمه

امروزه اهمیت آب، این عامل حیات به عنوان محور توسعه پایدار بیش از پیش شناخته شده است. همزمان با پیشرفت صنعت، مصرف آب چندین برابر شده است و این در حالی است که اغلب صنایع آب را مصرف می‌کنند ولی به فکر تصفیه و مصرف مجدد آن نیستند. شرایط هیدرولوژیکی جهان به گونه ای است که سهم آب شیرین موجود برای جوامع انسانی به هیچوجه تناسبی با جمعیت یا وسعت سرزمین آنها نداشته است. شرایط منابع آبی در کشور ما نیز از همین روند تبعیت می‌کند [۲۱]. در حال حاضر آلودگی محیط زیست موجب نگرانی های عمومی گردیده است که هرچند اغلب اوقات کاملاً صحیح می باشد، اما گاهی نیز بیش از آنچه هست دامن زده می شود و یک قضاوت اصولی در مورد شدت واقعی اثرات آلاینده ها در محیط زیست طبیعی کاری مشکل است. اما در مورد مسائل مربوط به منابع آبی عدم اطمینان بیشتری در اذهان عمومی وجود دارد [۲۰]. متأسفانه آلودگی منابع آب در حال فزونی است و بحران آب یکی از مهمترین معضلات بشری محسوب می‌گردد. آب برای ادامه زندگی لازم و فقدان آن توأم با از بین رفتن حیات و زندگی است. راه حل اساسی و مورد نظر بسیاری از کارشناسان، حفاظت از منابع باقیمانده آب است [۱۶, ۲۱].

یکی از معضلات زیست محیطی جدی که می تواند خسارت های غیر قابل جبرانی به محیط زیست وارد سازد آلودگی نفتی است. لکه های نفتی موجود در سطح آب ها صدمات زیاد اقتصادی، اجتماعی و زیست محیطی وارد می سازد. سالانه بیش از ۵۰۰ لکه نفتی در سطح آبهای آزاد گزارش می گردد که حجمی معادل ۲/۵ میلیون تن را در برمی گیرد [۱۸].

به محض ورود نفت به آب ویژگی های فیزیکوشیمیایی نفت تغییر می کند که به این فرایند هوازدگی^۱ گفته می شود. فرایندهای اصلی هوازدگی نفت در آب شامل تبخیر، انحلال، اکسیداسیون، تشکیل امولسیون و تجزیه زیستی است [۹۱].

از جمله راههای ورود مواد نفتی به محیط آبی می توان به عملیات نفت کش ها، برخورد نفت کش ها، سایر عملیات حمل و نقل دریایی، پالایشگاههای نفتی واقع در مناطق ساحلی، پایانه های بارگیری، فاضلاب های شهری و صنعتی، نزولات جوی، تراوش طبیعی مواد نفتی، بیوسنتز و غیره اشاره کرد [۲۰].

تخلیه بی ملاحظه فاضلاب های حاوی نفت صنایع و کارخانه ها به محیط های آبی نه تنها از لحاظ زیباشناسی (بوی نامطبوع، ظاهر نامناسب و غیره) مشکلاتی را ایجاد می کند بلکه از لحاظ سمیت شناسی نیز اثرات زیان باری بر روی محیط زیست و انسان به دنبال دارد [۷۷]. بیشتر ترکیبات آروماتیک موجود در نفت از قبیل آلیفاتیک ها، سمی بوده و ترکیبات با وزن مولکولی متوسط، بیشتر از ترکیبات با وزن مولکولی بالا سمی می باشند. لایه نفتی روی آب مانع از رسیدن اکسیژن و حل شدن آن در آب می شود. ورود نفت به محیط آبی علاوه بر اثرات کوتاه مدت اثرات بلند مدت را نیز به دنبال دارد. اما متأسفانه اثرات طولانی مدت آن کمتر مورد توجه قرار گرفته است. از جمله اثرات اکولوژیکی آلودگی نفتی می توان به موارد زیر اشاره کرد [۲۰]:

- آسیب به سواحل، مرگ موجودات آبی مانند پلانکتون ها به عنوان اولین زنجیره غذایی به دلیل جلوگیری از انتقال اکسیژن

- تخریب پوشش های گیاهی ثابت مانند ماندابه های شور و مرداب ها

- نقصان تعداد پرندگان و پستانداران دریایی

- مخاطرات بهداشت عمومی ناشی از آلودگی نفتی مانند سمیت آب آشامیدنی و بوی نامطبوع

- خسارت های تجاری به شیلات و صنعت توریسم

بنابراین گسترش تکنولوژی های جدید برای حذف و پاکسازی آلودگی نفتی ضروری است [۲۰]. روش های مختلفی برای پاکسازی آلودگی نفتی و مشتقات آن وجود دارد. این روش ها در سه دسته کلی فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی دسته بندی می شود. روش های فیزیکی شامل جاذب ها، بوم و اسکیمرها، فروربردن لکه نفتی در اعماق، روش های شیمیایی مانند پراکنده سازها، سوزاندن در محل، استفاده از جامدسازها، عوامل ژل ساز و روش های بیولوژیکی مثل پاکسازی زیستی است [۲۰, ۳۴]. هر کدام از این روش ها مزایا و محدودیت های دارند. در میان فرایندهایی که برای حذف آلاینده های نفتی به کار گرفته شده است، جذب توجه زیادی را به خود اختصاص داده است [۳۷]. امروزه استفاده از مواد جاذب است یکی از روش های مقرون به صرفه حذف آلودگی نفتی در آبهای آلوده است [۱۳۳].

در حقیقت موادجاذب قابلیت تبدیل نفت مایع به فرم نیمه جامد و جامد را تسهیل می کند. از جمله فاکتورهای موثر در انتخاب مواد جاذب برای حذف ترکیبات نفتی قابلیت دسترسی، کم هزینه، ظرفیت و سرعت بالای جذب ترکیبات نفتی، آب گریز بودن جاذب، زمان نگهداشت زیاد، سهولت بازیافت نفت از جاذب، قابلیت استفاده مجدد، شناوری بالا، قابلیت تجزیه زیستی، مقاومت بالای فیزیکی و شیمیایی در مقابل تغییر شکل - تجزیه نوری - واکنش های شیمیایی و دوستدار محیط زیست بودن است. آب گریز بودن و چربی دوستی موادجاذب از جمله پارامتر اولیه تعیین کننده برای انتخاب جاذب برای حذف ترکیبات آلی است [۱۳۳]. مواد جاذب نفت به سه گروه اصلی طبقه بندی می شود: مواد آلی سنتزی، مواد معدنی، مواد آلی گیاهی [۹۵].

¹ Weathering

محدودیت های مواد معدنی و مواد سنتزی آلی باعث شده است که کاربرد جاذب های جدید از جمله مواد طبیعی آلی که قابلیت تجزیه زیستی دارند مورد توجه قرار گیرد. اخیراً استفاده از مواد زاید یا محصولات جانبی کشاورزی مثل بقایای برنج، انواع فیبرهای گیاهی، بقایای ذرت، پنبه درختی، علف شیر، کنف و غیره به عنوان مواد جاذب برای پاکسازی محیط های آلوده توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. از جمله مزیت های مهم آنها می توان به فراوانی آنها، هزینه کم، توانایی برای تجزیه زیستی و سادگی تکنیک استفاده از آنها اشاره کرد. همچنین از جمله مزیت های دیگر جاذب های طبیعی امکان بازیافت چندباره آنها در حذف آلودگی نفتی است [۹۵]. یکی از این مواد زاید کشاورزی که در سالهای اخیر توجه زیادی را به خود اختصاص داده است پوسته برنج است. به دلیل فراوانی، هزینه کم و ساختار خاص پوسته برنج یک ماده مناسب برای تصفیه آب و جاذب بسیار موثری در حذف انواع آلاینده های محیطی به شمار می آیند. استفاده از این مواد زاید کشاورزی به عنوان جاذب علاوه بر اینکه به کاهش آلودگی های محیطی کمک می کند می تواند منجر به کاهش آلودگی های ناشی از سوزاندن و دفع آنها نیز گردد [۹۵].

۱-۲- اهداف پروژه

با توجه به آنچه ذکر گردید، هدف از انجام این پروژه ارزیابی پوسته برنج به عنوان یک جاذب طبیعی برای حذف انواع آلاینده های نفتی از محلول های آبی است. برای این منظور قابلیت جذب پوسته برنج خام و پوسته برنج تیمار شده به روش حرارتی در محیط هوا و ازت برای حذف سه نوع ترکیب نفتی شامل نفت خام، روغن موتور و روغن موتور مصرف شده در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت. اهداف این پروژه به صورت زیر تعریف شدند:

- امکان جذب ترکیبات نفتی با استفاده از پوسته برنج خام و تیمار شده حرارتی
- بررسی اثر پارامترهای موثر بر جذب مثل pH، زمان، دانه بندی، غلظت جذب شونده، میزان جاذب
- تعیین بهترین جاذب برای حذف آلاینده های نفتی از محیط آبی

فصل دوم بررسی منابع

۲-۱- آلودگی محیط های آبی

محیط های آبی به دلیل ویژگی های منحصر به فرد خود از جمله توانایی برای رقیق سازی مواد زاید و کاربرد گسترده آنها در بخش های مختلف صنعت، کشاورزی، آشامیدن و گردشگری پتانسیل زیادی برای آلوده شدن دارند. همچنین نشانه های آلودگی در محیط های آبی با سطحی ترین توجه نیز قابل تشخیص است زیرا که آلودگی ممکن است منجر به تغییر رنگ، مزه و بوی آب گردد [۸]. برخی از موادی که به محیط های آبی وارد می شوند (نظیر هیدروکربن های هالوژنه، پلاستیک ها، حلال ها) ساخته دست بشر بوده و بدین شکل در طبیعت وجود ندارند اما برخی از آنها نیز به صورت طبیعی در محیط های آبی از جمله دریا یافت می شوند که برخی از آنها شامل مواد آلی حاصل از تجزیه باکتری ها، فلزات ناشی از ته نشینی مواد زاید سنگهای معدنی، مواد نفتی حاصل از فرایندهای طبیعی همچون بیوسنتز، مواد معلق بوجود آمده از فرسایش، مواد پرتوزا و غیره می باشد [۲۰].

آبهای سطحی نیز از دیرباز به طور جدی از سوی جوامع شهری و صنعتی مورد تهدید بوده اند. به دلیل اهمیت منابع آب سطحی به عنوان عمده ترین منابع تامین آب آشامیدنی مورد استفاده انسان حفاظت از آنها در مقابل هر نوع آلودگی به خصوص آلودگی ترکیبات نفتی ضروری است [۱۶].

به طور کلی آلودگی محیط آبی عبارتست از ورود مواد یا انرژی به طور مستقیم یا غیر مستقیم به محیط زیست آبی به وسیله انسان، به طوری که اثرات زیان بخش بر منابع زنده و خطر برای سلامت انسان و اثرات زیانبار بر سایر فعالیت های آبی نظیر ماهیگیری و کاهش مطلوبیت آب برای استفاده های تفریحی به همراه داشته باشد و مانع استفاده طبیعی از آب گردد [۸، ۲۰].

۲-۲- سازمان های بین المللی حمایت از محیط زیست آبی

سازمانهای بین المللی متعددی در امر حفظ حیات محیط زیست آبی به طرق مختلف فعالیت می نمایند که در زیر برخی از آنها ارائه گردیده است:

- یونپ^۱

برنامه محیط زیست ملل متحد (یونپ) در پی کنفرانس محیط زیست استکهلم و با تصویب شورای عمومی ملل متحد در سال ۱۹۷۲ بوجود آمد. اداره مرکزی یونپ در نایروبی پایتخت کنیا واقع است و وظیفه آن هماهنگی و کسب همکاری های جهانی برای برنامه های حفاظت از محیط زیست می باشد [۳, ۱۹].

- یونسکو^۲

اداره مرکزی سازمان آموزشی، علمی و فرهنگی ملل متحد (یونسکو) در پاریس پایتخت فرانسه قرار دارد [۳]. یکی از اهداف بین المللی مورد توجه یونسکو افزایش آگاهی و دانش عموم در ارتباط با حفظ محیط زیست می باشد. از جمله برنامه های این سازمان برای حفاظت از محیط های آبی مشارکت های بین المللی برای کاهش خطرات، پایش و بالابردن درک مدیریت کارا و موثر محیط های ساحلی و دریایی است [۷۰].

- ایمو^۳

سازمان بین المللی دریانوردی (ایمو) یک سازمان تخصصی ملل متحد است که وظیفه آن تسهیل همکاری بین کشورها در خصوص مسایل فنی کشتیرانی بین الملل است. کار اصلی ایمو کوشش در جهت تضمین کارایی دریانوردی و نیز کنترل آلودگی محیط زیست دریایی ناشی از کشتیها است [۱۹, ۸۰].

- سازمان بهداشت جهانی^۴

هدف سازمان بهداشت جهانی، دستیابی به بهترین سطح ممکن از بهداشت برای همه مردم است [۷۱].

- فائو^۵

هدف سازمان خواروبار و کشاورزی ملل متحد ارتقاء سطح تغذیه و استاندارد زندگی، تضمین کارایی بهتر در امر تولید و توزیع محصولات کشاورزی و حفاظت از منابع آب و خاک است [۳]. حفاظت از منابع آبی از جمله منابع آب زیر زمینی، آب های سطحی از طریق مدیریت صحیح آبیاری و کاهش میزان رواناب ها صورت می گیرد [۷۴].

اتحادیه بین المللی حفاظت از طبیعت و منابع طبیعی^۶

این اتحادیه با همکاری اعضا خود از سازمان های دولتی و غیر دولتی برای توسعه مستمر و بهره بری صحیح از منابع طبیعی از طریق برنامه های پایش و ارزیابی حفاظت تلاش می نماید [۶۹].

¹ United Nations Environment Programme (UNEP)

² United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO)

³ International Maritime Organization (IMO)

⁴ World Health Organization (WHO)

⁵ Food and Agriculture Organization (FAO)

⁶ International Union for Conservation of Nature (IUCN)

۲-۳-۱- انواع آلودگیهای محیط های آبی

۲-۳-۱- آلودگی های بیولوژیکی

یشر مدت زمان طولانی است که از نقش میکروارگانیسم های بیماری زا از جمله پاتوژن ها و ویروس ها در شیوع بیماری ها آگاه است [۱۶]. آلودگی های میکروبی به صورت های گوناگون از جمله توسط فاضلاب های شهری و کارخانجات مواد غذایی به محیط راه می یابند. نقش این نوع آلودگی، سرایت انواع انگلها و میکروب های بیماریزا و خطرناک دامی و انسانی از قبیل وبا، اسهال خونی، تیفوئید و صدها نوع بیماری خطرناک دیگر از طریق آبهای جاری به انسان، دام و طیور می باشد [۱۵].

۲-۳-۲- آلودگی های فیزیکی

از مهمترین این دسته آلودگی ها، آلودگی های حرارتی می باشد. این مورد به ویژه در مورد نیروگاهها و تأسیسات آب شیرین کن که در کنار ساحل دریاچه ها یا رودخانه ها و دریاها تأسیس شده اند، صادق است [۲۰]. پساب حاصله، حاوی گرمای بالاتر از محیط بوده و با ورود خود به محیط آبی و با اثر بر روی افزایش درجه حرارت آب مشکلاتی در سیستم های حیاتی موجودات آبی از نظر اکسیژن و سایر عوارض از جمله اختلالات در تولید مثل، تغذیه و سایر عادات بیولوژیکی آبریان پدیدار می گردد [۱۶]. بدیهی است تعداد زیادی از آبریان در شرایط جدید قادر به تطابق خود با محیط نبوده و اوضاع جدید سبب مهاجرت دائم آنها از محل می شود. ورود گونه های جدید تطبیق پذیر با محیط نیز سبب تغییر اکوسیستم می شود [۱۵، ۲۰].

۲-۳-۳- آلودگی های شیمیایی

وسیع ترین طیف آلودگی دردنیاشی از این دسته آلودگی ها است. آلودگی های شیمیایی خود بسته به نوع ترکیبات عامل به دو دسته آلی و غیر آلی تقسیم می شوند.

الف- آلودگی غیر آلی

این آلودگی ها عمدتاً شامل پسابهای کارخانه های فلز کاری و مصرف کننده مواد معدنی همچون فلزات سنگین و ساختمانی می باشد. در اثر این نوع آلودگی ها معمولاً درصد ترکیبات یونی در آب بالا می رود [۱۵، ۱۶]. چه بسا در اثر سمی بودن پاره ای از آنها، عواقب ناگوار و سوئی بر موجودات آبی و یا حتی انسان در اثر تغذیه از جانوران مسموم شده پدید آید. معمولاً فلزات سنگین مثل مس، سرب و کادمیم که بعضاً از طریق همین نوع آلودگی به محیط نفوذ می کنند، سبب اختلالاتی در سیستم عصبی، کلیوی و مسمومیت های خطرناکی در انسان می شوند [۱۵، ۲۰].

ب- آلودگی های آلی

شدیدترین نوع آلودگی های موثر در طبیعت، آلودگی های ناشی از مواد آلی طبیعی و مصنوعی است که به دو دسته کلی مواد آلی غیر نفتی و مواد آلی نفتی تقسیم بندی می شوند [۱۵]. از مواد آلی غیر نفتی می توان به مواد زاید آلی از جمله نیتروژن و فسفر که منجر به پدیده غنی شدن می گردند و سموم آفت کش شامل حشره کش ها و علف کش ها اشاره کرد [۸، ۱۶].

۲-۴- آلودگی نفتی

بیشترین آلودگی که در حال حاضر به طور مکرر و در سطح وسیعی، آبهای نقاط مختلف جهان را تحت تأثیر خود قرار داده است، آلودگی های نفتی می باشد [۱۴]. نفت خام یکی از مهمترین منابع طبیعی است که سوخت

فسیلی عمده منابع صنعتی و ماده اولیه مورد نیاز صنایع پتروشیمی را تأمین می کند [۵]. ایران یکی از بزرگترین تولیدکننده های نفت در جهان است و حدود ۹ درصد از نفت جهان را در اختیار دارد. میزان تولید فعلی نفت ایران در حدود ۴ میلیون بشکه در روز است [۶۶].

گسترش روزافزون فعالیت های صنعتی از یک سو و عدم رعایت الزامات زیست محیطی از سوی دیگر سبب شده است تا در دهه های اخیر مقادیر قابل ملاحظه ای از آلاینده های هیدروکربنی به واسطه عواملی نظیر دفع و تخلیه نامناسب فاضلاب ها و پسماندهای مراکز صنعتی، پخش آلاینده ها توسط نیروگاهها، نشت آلاینده ها از مخازن نفتی زیرزمینی و ایستگاههای سوخت گیری، تصادفات تانکرها و نفتکش ها و غیره، وارد محیط زیست مخصوصا محیط های آبی شوند [۱۳]. سالانه بیش از ۵۰۰ لکه نفتی معادل ۲/۵ میلیون تن نفت وارد آب های آزاد می شود [۱۸].

نفت خام مایعی است غلیظ به رنگ سیاه یا قهوه ای تیره که مخلوط پیچیده ای از هیدروکربنهای دارای ۴ اتم کربن (گازهای سبک مانند متان) تا ۲۶ اتم کربن (جامدات سنگین) و یا بیشتر در مولکولهای خود می باشند [۶۷]. اشکال مختلف این ترکیب ها، شامل مواد با زنجیره های مستقیم، چند شاخه ای و حلقوی بوده و نوع اخیر شامل ئیدروکربورها معطر با حلقه بنزینی نیز می باشد. برخی از هیدروکربورهای چند حلقه ای معطر^۱ (PAH) سرطان زا شناخته شده اند. به هر حال مهمترین عناصر در نفت هیدروژن و کربن است [۸]. علاوه بر هیدروکربن ها، نفت خام دارای مقدار کمی ترکیبات آلی گوگردی، نیتروژن دار و اکسیژن دار و نیز مقادیر جزئی ترکیبات آلی- فلزی با پایه نیکل، وانادیم و آهن می باشد. ترکیبات عنصری معمول نفت های خام در جدول ۲-۱ نشان داده شده است. جدول ۲-۲ نیز مهمترین ترکیبات گوگردی، نیتروژن دار و اکسیژن دار موجود در نفت خام را ارائه می دهد [۹۱] و به طور کلی ترکیبات غیر آلی نفت خام ممکن است تا ۲۵ درصد آن را شامل شوند [۲۰].

هیدروکربن های نفت خام متعلق به سه گروه پارافینی، نفتنی و آروماتیک می باشند [۱]. هیدروکربن های سیر نشده اولفینی، دی اولفینی، استیلنی و غیره در نفت خام وجود ندارند ولی ممکن است طی عملیات پالایشی، در فرآورده های نفتی تولید شوند [۲۲].

جدول ۲-۱- ترکیب عنصری نفت خام [۱]

عنصر	درصد وزنی
کربن	۸۴-۸۷
هیدروژن	۱۱-۱۴
گوگرد	۰-۳
نیتروژن	۰-۲

^۱ Polycyclic aromatic hydrocarbon

جدول ۲-۲- مهم ترین ترکیبات گوگردی، نیتروژن دار و اکسیژن دار موجود در نفت خام [۱]

نوع ترکیب	اجزا
ترکیب اسیدی	هیدروژن سولفید، مرکاپتان
سولفیدها	سولفیدها، دی سولفیدها، پلی سولفیدها، سولفیدهای حلقوی
گروه تیوفن	تیوفن، بنزوتیوفن، دی بنزوتیوفن، سولفید تیوفنیل
ترکیبات گوگردی اکسیژن دار	سولفو کسیدها، سولفون ها، اسیدهای سولفونیک، الکیل سولفات
ترکیبات نیتروژن دار	ترکیبات بازی (پیریدین، کینولین، بنزوکینولین)
ترکیبات اکسیژن دار	ترکیبات غیر بازی (پیرول، اندول، کاربازل)
ترکیبات اکسیژن دار	اسیدهای کربو کسلیک، فنول ها، کتون ها، مشتقات فوران (دی بنزو فوران)

نفت خام باید قبل از مصرف پالایش گردد. پالایش اساساً یک فرآیند تقطیر است که در برشهای مختلف با دمای جوش متفاوت صورت می گیرد (جدول ۲-۳).

جدول ۲-۳- برشهای پالایش نفت خام [۲۰]

نوع برش	نقطه جوش (°C)	اندازه مولکولی (تعداد اتمهای کربن)
گازهای نفت خام	۳۰	۳-۴
گازولین سبک، بنزین	۳۰-۱۴۰	۴-۶
نفتا	۱۲۰-۱۷۵	۷-۱۰
نفت سفید	۱۶۵-۲۰۰	۱۰-۱۴
روغن گاز (دیزل)	۱۷۵-۳۶۵	۱۵-۲۰
روغن سوخت و پسماند تبخیر	۳۵۰	۲۰+

تمام مشتقات نفت در مقادیر متفاوت به وسیله باکتریها تجزیه شده و یک گروه از مخمرها و قارچها می توانند هیدروکربورهای نفتی را به طور کامل مورد سوخت و ساز قرار دهند. مشتقاتی نظیر قطران که وزن مولکولی بسیار بالایی دارند، تمایل به شکل گیری به صورت گوی را دارند و پس از آن بسیار کند تجزیه می شوند، زیرا با توجه به حجم خود سطح کوچکی را در معرض تجزیه باکتریایی قرار می دهند [۲۰].

۲-۴-۱- انواع نفت و آلاینده های نفتی

طبقه بندی صحیح و شناخت ویژگی های فیزیکی و شیمیایی نفت خام و مشتقات نفتی تخلیه شده در محیط های آبی در تعیین اثرات مخرب لکه نفتی بر موجودات زنده و اثراتی که این آلودگی می تواند بر روی خطوط ساحلی مجاور بگذارد نقش بسزایی دارد. همچنین دانستن این نکات نوع روش پاکسازی و مقابله با آلودگی نفتی را نیز تعیین می نماید [۱].

ترکیب نفت خام بسته به محل جغرافیایی متفاوت است. به طور کلی طبقه بندی نفت های خام بر اساس منبع جغرافیایی یک روش مفید نمی باشد زیرا این طبقه بندی اطلاعات محدودی را در خصوص سمیت و سایر خواص