دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست
گروه مهندسی محیط‌زیست

پایان‌نامه کارشناسی ارشد

تصفیه آب و پساب‌های آلوده به مواد نفتی با روش فتوکاتالیستی خورشیدی با نانوذرات TiO_2تثبیت شده

فتاح سروش

استاد راهنما:

دکتر حسین گنجی دوست

استاد مشاور:

دکتر بیتا آیتی

شهریورماه ۱۳۹۱

تقدیم به او که آموخت مرا تا بیاموزم

و

تقدیم به پدر بزرگوار و مادر مهربانم

که دنیا را زیبا برایم به تصویر کشیدند.

سپاسگزاری

بر خود لازم می دانم از تمامی اساتید و بزرگانی که هریک به نحوی مرا در انجام این پژوهش یاری رساندند تشکر و قدرانی نمایم. به ویژه از استاد راهنمای محترم، جناب آقای دکتر گنجی دوست که راهنمایی این پایان نامه را به عهده داشتند و نیز از تلاش های بی وقفه سرکار خانم دکتر آیتی که از تجارب ایشان به عنوان استاد مشاور بهره گرفته ام کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم.

همچنین از جناب آقای مهندس خاکپور مدیریت محترم شرکت آرین فن آزما که مرا در انجام آزمایشات یاری رساندند و خانم مهندس سروش که در ویرایش این مجموعه با اینجانب همکاری نمودند سپاسگذاری می نمایم.

در پایان از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو جهت حمایت تشویقی تشکر و قدردانی می گردد.

چکیده

در این تحقیق، تصفیه آب و پساب سنتزی آلوده به یکی از ترکیبات نفتی"گازوئیل" با استفاده از یک راکتور فتوکاتالیستی خورشیدی پلکانی فیلم نازک با نانوذرات TiO_2 تثبیت شده بر روی صفحات بتنی مورد بررسی قرار گرفت. پایلوت فتوراکتور شامل قسمت پلکانی شکل دارای ۵ عدد پله از جنس بتن سبک با سنگدانه پامیس به ابعاد ۴×۱۲×۲۴ سانتی‌متر، یک مخزن تغذیه همراه با پمپ، سریز، هواده، سایر متعلقات راکتور و یک شاسی فلزی است. برای جلوگیری از اثرات باد، باران و تبخیر پساب فتوراکتور با پوشش شیشه‌ای مستور و در پشت‌بام دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست دانشگاه تربیت مدرس متمایل به سمت جنوب تحت زاویه ۳۷ درجه نسبت به افق قرار گرفت. در این سیستم ۴۰ لیتر از پساب سنتزی با غلظت‌های مشخص با نرخ جریان ۲۰۰ لیتر در ساعت همراه با هوادهی پیوسته در گردش بود. پوشش‌دهی نانوذرات به روش دوغابی و با استفاده از چسب بتن اپوکسی دوجزئی صورت گرفت. تاثیر عوامل اصلی در راندمان فرایند شامل pH، زمان تابش UV، میزان بارگذاری جرمی TiO_2 بر صفحات بتنی، غلظت آلاینده ورودی و غلظت H_2O_2 در راندمان حذف مجموع هیدروکربن‌های نفتی (TPH)، مجموع هیدروکربن‌های چند حلقوی (PAHs) و COD بررسی گردید. بدین منظور طراحی آزمایش با نرم‌افزار Design Expert نسخه ۸ بر مبنای ۵ فاکتور با روش سطح پاسخ (RSM) در ۵ سطح مختلف با طرح مرکب مرکزی (CCD) انجام و تعداد آزمایشات ۳۲ عدد مشخص گردید. پس از انجام آزمایشات مشخص شده، آنالیز واریانس (ANOVA) جهت ارزیابی مدل فرایند و تعیین میزان تاثیر هر یک از پارامترها انجام گرفت. در پایان با بهینه‌سازی فرایند شرایط بهینه pH برابر ۵، میزان TiO_2 بر سطح بتن gr/m^2 ۶۰، زمان تابش UV ۲۰۰ دقیقه، غلظت آلاینده mg/L ۲۰۰ و غلظت H_2O_2 برابر mg/L ۲۰۰۰ مشخص شد و راندمان حذف TPH برابر ۶۵ درصد پیش‌بینی گردید که انجام آزمایش تائیدکننده در شرایط بهینه با راندمان حذف حدود ۶۷/۶۳ درصد موید صحت طراحی آزمایش بود. همچنین در شرایط بهینه میزان حذف COD و PAH، به ترتیب ۷۰/۴۸ و ۸۴/۷۵ درصد به دست آمد. کاهش ناچیز در راندمان حذف پس از ۵۰ بار تکرار فرایند نشان از چسبندگی مناسب نانوذرات بر سطح بتن و پایداری چسب در برابر نور خورشید داشت. با توجه به اینکه نانوذرات TiO_2 برای تحریک احتیاج به نور UV دارند و این بخش تنها ۵ درصد تابش خورشید بر سطح زمین را تشکیل می‌دهد لذا با ترکیب TiO_2 و ZnO نانوکامپوزیت ZnO/TiO_2 تهیه گردید که بر سطح بتن مشابه TiO_2 تثبیت گردید. در این حالت راندمان حذف به علت قابلیت تحریک نانوکامپوزیت با طیف مرئی نور خورشید افزایش یافت. همچنین برای توجیه اقتصادی فرایند فتوکاتالیستی خورشیدی، راندمان سیستم با استفاده از لامپ‌های ۴ وات UV-A (شدت تابش ۳۰ وات بر متر مربع) و ۱۵۰ وات تنگستن (شدت تابش ۱۵۰۰ وات بر متر مربع) در زمان تابش‌های معادل ماورای بنفش نزدیک و مرئی تعیین گردید که نتایج بیانگر عدم افزایش نه چندان قابل توجه در راندمان سیستم در این حالت بود. آزمایش GC-FID بر روی نمونه پساب اولیه و تصفیه شده در شرایط بهینه نشان داد که غالب ترکیبات آروماتیک حذف شده و آنچه باقی مانده بیشتر ترکیبات آلیفاتیک هستند که از لحاظ سمیت برخلاف ترکیبات آروماتیک تهدید چندانی به شمار نمی‌روند.

کلمات کلیدی: فرایند فتوکاتالیستی، پساب نفتی، نور خورشید، TPH، دی‌اکسید تیتانیوم، نانوکامپوزیت

Abstract:

In this study, treatment of water and wastewater was synthetically contaminated with one of the petroleum compounds “diesel oil” in immobilized nanoparticles of titanium dioxide on the concrete steps were carried out in a batch circulating solar photocatalytic thin film cascade reactor. The pilot consists of photoreactor in configuration of cascade with five light weighted concrete steps (pumice aggregate) with dimensions of 24 × 12 × 4 cm and a metal chassis that feed tank, pump, aerator, weir and other equipment located on it. The photoreactor with glass coverage was mounted on a fixed part oriented southward at an angle of 37° with respect to horizental. In this system, 40 L of a sample containing of a known level of initial concentration with a flow rate of 200 L/h was exposed of continious aerating and circulating. TiO_2 coating was based on slurry method by using two-component epoxy concrete adhesive. Effect of significant parameters on the process efficiency such as pH, mass loading of photocatalyst, UV radiation time, initial concentrations of pollutants and H_2O_2 dosage on removal efficiency of total petroleum hydrocarbons, poly aromatics hydrocarbons and COD were studied. The experiment design was done by Design Expert 7.0 program based on response surface methodology in five factors and including an analysis of variance to evaluate the interaction between the process variables and the response. The process optimization was performed and optimum conditions was obtained pH of 5, mass loading of 60 gr/m^2, UV radiation time 200 min, initial concentrations of 200 mg/L and H_2O_2 dosage of 2000 mg/L resulted in 65% removal efficiency. The confirming test efficiency of TPH, COD and PAH was 67.63%, 70.48% and 84.75% respectively. After 50 times repeat of process, slight decrease in removal efficiency was observed, which indicates good adhesion of TiO_2 to the concrete surface and stability against sunlight. Considering that TiO_2 for stimulation need to UV light, but this part is only 5 percent of received solar radiation on earth's surface. Therefore, with the combination of TiO_2 and ZnO was prepared ZnO/TiO_2 nanocomposite. Result showeh that efficiency has been inhanced because of nanocomposite was stimulated by visible spectrum of sunlight. The efficiency of the system with a 4 watt UV-A lamp and a 150 watt tungsten halogen lamp seperately in time corresponding to solar radiation was determined. The results indicate little difference in efficiency compared to the sunlight and economical justification of the solar system. GC-FID analysis of initial and treated samples under optimum conditions showed that more of aromatic hydrocarbons have been eliminated and what remained were aliphatic hydrocarbons which, in the terms of toxicity, had no threat.

Keywords: Solar photoreactor, TiO_2, light-weighted concrete, TPH, PAH, COD

Tarbiat Modares University
Civil & Environmental Engineering Faculty

Submitted in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Master of Science (M.Sc.)
in Environmental Engineering

Treatment of Petroleum-contaminated Waters & Wastewaters by Solar Photocatalysis with Immobilized Nano TiO_2

By:
Fattah Soroush

Supervisor:
Prof. Hossein Ganjidoust

Advisor:
Dr. Bita Ayati

September 2012

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

پیش‌گفتار ۱

فصل اول- نفت و آلودگی‌های نفتی

مقدمه ۵

۱-۱- تاریخچه نفت ۵

۱-۲- ذخایر نفت ۶

۱-۳- مواد سازنده نفت خام ۶

۱-۴- خواص فیزیکی نفت ۷

۱-۵- برش‌های نفتی ۷

۱-۶- منابع ایجاد آلودگی های نفتی ۸

۱-۶-۱- ریزش‌های نفتی ۸

۱-۶-۲- پساب صنایع نفتی (پالایشگاه و پتروشیمی) و سایر صنایع (برشکاری، فلزکاری) ۸

۱-۶-۳- مخازن زمینی یا زیرزمینی ذخیره مواد نفتی ۹

۱-۶-۴- رواناب سطحی در پمپ بنزین، تعمیرگاه، کارواش، پایانه و اسکله‌ها ۱۰

۱-۶-۵- آب توازن نفتکش و پساب کشتی ۱۰

۱-۶-۶- آب‌های تولیدی در میادین نفتی ۱۱

۱-۷- پیامدهای آلودگی‌های نفتی ۱۱

۱-۷-۱- آلودگی دریا، دریاچه و خلیج ۱۱

۱-۷-۲- آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی ۱۱

۱-۸- روش‌های تصفیه آب و پساب آلوده به مواد نفتی ۱۲

۱-۸-۱- روش‌های فیزیکی - مکانیکی ۱۲
۱-۸-۱-۱ جاذب‌ها ۱۳
۱-۸-۱-۲- روش‌های ثقلی ۱۳
۱-۸-۲- روش‌های شیمیایی ۱۴
۱-۸-۲-۱- فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته ۱۴
۱-۸-۲-۲- روش انعقاد الکتروشیمیایی ۱۴
۱-۸-۳- روش‌های بیولوژیکی ۱۵
۱-۹- روش‌های تصفیه آب زیرزمینی آلوده به مواد نفتی ۱۵

فصل دوم- فرایندهای فتوکاتالیستی

مقدمه ۱۷
۲-۱- فرایند فتوکاتالیستی ۱۷
۲-۱-۱- واکنش‌های فتوکاتالیستی ناهمگن ۱۸
۲-۱-۲- خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2 ..... ۲۰
۲-۱-۳- مزایا و معایب فرایند فتوکاتالیستی متداول ۲۰
۲-۲- انواع راکتورهای فتوکاتالیستی در تصفیه آب و پساب ۲۲
۲-۲-۱- از نظر حالت فتوکاتالیست ۲۲
۲-۲-۱-۱- معلق ۲۳
۲-۲-۱-۲- تثبیت شده ۲۳
۲-۲-۲- از نظر منبع تابش ۲۴
۲-۲-۲-۱- لامپ UV ۲۴
۲-۲-۲-۲- خورشید ۲۵

۲-۳- فرایند فتوکاتالیستی خورشیدی ۲۸
۲-۳-۱- اصلاح ساختار فتوکاتالیست ۲۸
۲-۳-۱-۱- دوپینگ فتوکاتالیست ۲۸
۲-۳-۱-۲- ترکیب فتوکاتالیست‌ها (نانوکامپوزیت) ۲۸
۲-۳-۱-۳- کاشتن یون فلزات ۳۰
۲-۳-۲- استفاده از اکسنده‌های شیمیایی ۳۰
۲-۳-۳- ترکیب فتوکاتالیست با رنگ‌های حساس به نور ۳۱
۲-۳-۴- ترکیب فتوکاتالیست با دیگر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته ۳۱
۲-۴- مقایسه انواع راکتورهای فتوکاتالیستی ۳۲
۲-۵- عوامل موثر بر فرایند فتوکاتالیستی خورشیدی ۳۳
۲-۶- قابلیت استفاده از فرایند فتوکاتالیستی خورشیدی در ایران ۳۴

فصل سوم- مطالعات کتابخانه‌ای

مقدمه ۳۶
۳-۱- راکتور فتوکاتالیستی با لامپ UV برای حذف هیدروکربن‌های نفتی ۳۶
۳-۱-۱- سیستم معلق ۳۶
۳-۱-۲- سیستم تثبیت شده ۳۷
۳-۲- راکتورهای فتوکاتالیستی خورشیدی ۳۸
۳-۲-۱- با بخش UV خورشید ۳۸
۳-۲-۱-۱- سیستم معلق ۳۸
۳-۲-۱-۲- سیستم تثبیت شده ۴۱
۳-۲-۲- با بخش مرئی نور خورشید ۴۳

۳-۲-۲-۱- سیستم معلق ۴۳
۳-۲-۲-۲- سیستم تثبیت شده ۴۵
۳-۳- هدف از تحقیق ۴۶

فصل چهارم- روش تحقیق، مواد و تجهیزات

مقدمه ۴۸
۴-۱- طراحی و ساخت فتوراکتور خورشیدی ۴۸
۴-۱-۱- تعیین پارامترهای هیدرولیکی ۴۹
۴-۱-۲- ساخت فتوراکتور ۵۰
۴-۲- مواد مصرفی ۵۴
۴-۲-۱- نانوفتوکاتالیست TiO_2 ..... ۵۴
۴-۲-۲- فتوکاتالیست ZnO ۵۵
۴-۲-۳- پساب مورد بررسی ۵۶
۴-۲-۴- سایر مواد مصرفی ۵۷
۴-۳- وسایل و تجهیزات ۵۷
۴-۳-۱- تجهیزات مورد نیاز برای اندازه‌گیری و آنالیز ۵۸
۴-۳-۲- وسایل و تجهیزات مورد استفاده در فتوراکتور خورشیدی ۵۸
۴-۳-۳- سایر وسایل و تجهیزات مورد نیاز ۵۸
۴-۳-۴- نرم‌افزارهای مورد استفاده ۵۹
۴-۴- بستر تثبیت ۵۹
۴-۴-۱- ساخت پلکان بتنی ۵۹
۴-۴-۱-۱- مصالح مورد استفاده در ساخت پلکان بتنی ۵۹

۴-۴-۱-۲- قالب بتن ۶۰
۴-۴-۲- طرح اختلاط بتن سبک ۶۰
۴-۵- روش تثبیت نانوذرات فتوکاتالیست ۶۲
۴-۵-۱- روش تثبیت نانو ذرات TiO_2 تنها ۶۲
۴-۵-۲- روش تثبیت نانو ذرات ZnO/TiO_2 ..... ۶۳
۴-۶- انتخاب اکسنده جانبی پرکسید هیدروژن ۶۴
۴-۷- استقرار و راه‌اندازی فتوراکتور خورشیدی ۶۵
۴-۷-۱- راه‌اندازی اولیه راکتور بدون عناصر فتوکاتالیستی ۶۶
۴-۷-۲- آنالیز نمونه‌های گرفته شده از فتوراکتور خورشیدی ۶۶
۴-۷-۳- تعیین عوامل کنترلی در سیستم ۶۸
۴-۸- طراحی آزمایش و مدل‌سازی ریاضی ۶۹
۴-۸-۱- انتخاب روش طراحی آزمایش ۶۹
۴-۸-۲- تحلیل واریانس (ANOVA) ۷۱
۴-۸-۳- بهینه‌سازی فرایند ۷۱

فصل پنجم- بحث و نتایج

مقدمه ۷۳
۵-۱- نتایج راه‌اندازی اولیه فتوراکتور ۷۳
۵-۲- بررسی عوامل موثر بر سیستم فتوکاتالیستی خورشیدی ۷۴
۵-۲-۱- تاثیر pH در راندمان سیستم ۷۵
۵-۲-۲- تاثیر نوع و میزان فتوکاتالیست در راندمان سیستم ۷۶
۵-۲-۳- تاثیر نوع منبع و مدت زمان تابش در راندمان سیستم ۷۷

۵-۲-۴- بررسی راندمان سیستم در غلظت‌های مختلف آلاینده ورودی ۸۲
۵-۲-۵- تاثیرغلظت اکسنده جانبی H_2O_2 ..... ۸۳
۵-۳- پایداری پوشش نانوذرات در سیکل‌های مختلف راه‌اندازی ۸۴
۵-۴- بررسی میزان صرفه‌جویی اقتصادی ۸۵
۵-۵- تحلیل نتایج طراحی آزمایش ۸۷
۵-۵-۱- تحلیل واریانس نتایج ۸۷
۵-۵-۲- تحلیل گرافیکی تاثیر عوامل مختلف بر راندمان سیستم ۸۹
۵-۵-۳- بهینه‌سازی فرایند ۹۰
۵-۵-۴- راه‌اندازی سیستم در شرایط بهینه ۹۰
۵-۶- مکانیسم تجزیه فرایند ۹۱
۵-۷- مقایسه خروجی سیستم با مقادیر مجاز استاندارد تخلیه ۹۲
۵-۸- مقایسه نتایج این تحقیق با مطالعات سایر محققین ۹۲

فصل ششم

مقدمه ۹۶
۶-۱- جمع‌بندی ۹۶
۶-۲- پیشنهادات ۹۷

مراجع ۱۰۰

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱- مواد متشکله نفت خام ۶

جدول ۱-۲- غلظت روغن و گریس در پساب برخی صنایع ۹

جدول ۲-۱- مشخصات انواع کلکتورهای خورشیدی ۲۷

جدول ۲-۲- مقایسه مشخصات مربوط به تعدادی از فتوکاتالیست‌ها ۳۰

جدول ۲-۳- مقایسه بین راکتورهای فتوکاتالیستی با کاتالیست معلق و چسبیده ۳۲

جدول ۲-۴- مقایسه بین راکتورهای فتوکاتالیستی با لامپ UV و نور خورشید ۳۲

جدول ۴-۱- پارامترهای هیدرولیکی جریان پساب در فتوراکتور خورشیدی ۵۰

جدول ۴-۲- مشخصه‌های فتوراکتور خورشیدی به کار رفته در این تحقیق ۵۳

جدول ۴-۳- مشخصات نانوذرات TiO_2 مورد استفاده در تحقیق ۵۴

جدول ۴-۴- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی گازوئیل ۵۶

جدول ۴-۵- مقادیر نسبت‌های اختلاط مصالح در یک متر مکعب بتن سبک ۶۱

جدول ۴-۶- مشخصات هواشناسی محل استقرار راکتور ۶۵

جدول ۴-۷- استانداردهای مورد استفاده برای آنالیز در این تحقیق ۶۷

جدول ۴-۸- متغیرها و سطوح انتخابی برای طراحی آزمایش ۶۹

جدول ۴-۹- پلان طراحی آزمایش‌های تعیین شده ۷۰

جدول ۵-۱- مقادیر انرژی تجمعی و زمان تابش در ماه‌های مختلف ۷۹

جدول ۵-۲- تحلیل واریانس نتایج داده های مربوط به طراحی ۸۷

جدول ۵-۳- استاندارد مجاز تخلیه پساب نفتی تصفیه شده به آب‌های سطحی ۹۲

جدول ۵-۴- درصد رسیدن به حد استاندارد مجاز در شرایط بهینه ۹۲

جدول ۵-۵- نتایج سایر محققین دراستفاده از فرایند فتوکاتالیستی برای حذف ۹۳

جدول ۵-۶- نتایج سایر محققین در استفاده از سایر روش‌ها برای حذف ۹۴

فهرست نمودارها

عنوان **صفحه**

نمودار ۵-۱- نتایج آزمایش‌های شاهد ۷۳

نمودار ۵-۲- تاثیر pH در راندمان حذف TPH ۷۵

نمودار ۵-۳- نمودار تاثیر میزان TiO_2 بر راندمان حذف TPH ۷۷

نمودار ۵-۴- تغییرات متوسط شدت تابش UV خورشید در ماه‌های مختلف ۷۸

نمودار ۵-۵- تغییرات متوسط شدت تابش مرئی خورشید در ماه‌های مختلف ۷۸

نمودار ۵-۶- تاثیر مدت زمان تابش UV بر راندمان حذف ۸۰

نمودار ۵-۷- مقایسه راندمان سیستم با UV خورشید و لامپ UV-A ۸۱

نمودار ۵-۸- مقایسه راندمان تابش Vis خورشید و لامپ Vis ۸۲

نمودار ۵-۹- راندمان حذف TPH در غلظت‌های ورودی مختلف ۸۳

نمودار ۵-۱۰- مقادیر پاسخ پیش بینی شده و مقادیر واقعی ۸۸

نمودار ۵-۱۱- تاثیر میزان غلظت‌های مختلف H_2O_2 در راندمان حذف ۸۴

نمودار ۵-۱۲- راه‌اندازی سیستم در شرایط بهینه ۹۰

فهرست اشکال

عنوان **صفحه**

شکل ۲-۱- انجام واکنش‌های فتوکاتالیستی در سطح TiO_2 ..... ۱۹

شکل ۲-۲- تقسیم‌بندی بخش‌های مختلف طیف نور خورشید ۲۵

شکل ۲-۳- طیف نور خورشید و کاربرد هر بخش از آن ۲۷

شکل ۲-۴- نقشه تخصیص انرژی خورشیدی در ایران ۳۴

شکل ۳-۱- راکتور حذف آلاینده‌های نفتی از پساب پالایشگاه ۳۷

شکل ۳-۲- فتوراکتور خورشیدی برای حذف هیدروکربن‌های نفتی ۳۹

شکل ۳-۳- پایلوت فتوراکتورخورشیدی برای تصفیه شیرابه ۴۰

شکل ۳-۴- فتوراکتور خورشیدی محققین ژاپنی برای حذف دترجنت‌ها ۴۱

شکل ۳-۵- فتوراکتور محققین تونسی برای تصفیه پساب نساجی ۴۲

شکل ۳-۶- فتوراکتور خورشیدی محققین هندی با بستر سنگریزه‌ای..... ۴۵

شکل ۴-۱- فلوچارت مراحل طراحی و ساخت فتوراکتور خورشیدی ۴۸

شکل ۴-۲- طرح شماتیک فتوراکتور خورشیدی مورد استفاده در این تحقیق ۵۲

شکل ۴-۳- تصاویر واقعی فتوراکتور خورشیدی مورد استفاده در این تحقیق ۵۲

شکل ۴-۴- الگوی XRD نانوذرات TiO_2 مورد استفاده ۵۴

شکل ۴-۵- تصویر SEM از نانوذرات TiO_2 ..... ۵۵

شکل ۴-۶- XRD نانوکامپوزیت ZnO/TiO_2 ..... ۵۵

شکل ۴-۷- قالب‌های چوبی پرشده با پوکه معدنی قبل از تزریق ملات ماسه-سیمان ۶۰

شکل ۴-۸- ساخت بتن سبک به روش پیش آکنده: الف- قبل از بتن‌ریزی- بعد از بتن‌ریزی... ۶۲

شکل ۴-۹- راه‌اندازی فتوراکتور خورشیدی در حضور بتن تثبیت شده با TiO_2 با هوادهی ۶۳

شکل ۴-۱۰- فلوچارت مرحله راه‌اندازی، نمونه‌گیری و آنالیز ۶۵

شکل ۴-۱۱- راه‌اندازی فتوراکتور در حضور بتن تنها با هوادهی در معرض نور خورشید ۶۶

شکل ۵-۱- نمودار دو بعدی و سه بعدی تاثیر اندرکنش‌ها بر راندمان ۸۸

شکل ۵-۲- طیف کروماتوگرام GC-FID ۹۰

پیش‌گفتار

نفت و برش‌های نفتی مجموعه‌ای از هیدروکربن‌هایی است که برخی از آنها جزء ترکیبات پایدار، دیر تجزیه‌پذیر، سمی و البته سرطان‌زا برای انسان می‌باشند. منابع ایجاد آلایندگی‌های نفتی ریزش‌های نفتی، پساب صنایع نفتی چون پالایشگاه‌ها، آب تولیدی در میادین نفتی، آب توازن نفتکش‌ها، پساب تعمیرگاه‌های ماشین‌های سبک و سنگین، کارواش‌ها و حتی رواناب حاصل از بارندگی در اطراف پمپ‌بنزین‌ها را در بر می‌گیرد. ورود این ترکیبات به آب‌های سطحی و یا آب‌های زیرزمینی علاوه بر برجای گذاشتن خسارات فراوان اقتصادی، تهدید بزرگی برای سلامتی انسان‌ها و محیط‌زیست به‌شمار می‌رود. لذا ضمن پیشگیری از ورود این عوامل به محیط، در مواردی که ورود این آلودگی‌ها به محیط آبی اجتناب ناپذیر است باید جریان آلودگی تصفیه گردد. روش‌های مختلفی برای تصفیه آب و پساب آلوده به ترکیبات نفتی وجود دارد که شامل روش‌های فیزیکی مانند جذب، جداساز ثقلی و سیستم‌های غشائی؛ روش‌های شیمیایی مانند انعقاد الکتروشیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته و روش‌های بیولوژیکی مانند برکه تثبیت می‌باشد. یکی از جدیدترین و کاربردی‌ترین فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرایند فتوکاتالیستی ناهمگن[1] است. با توجه به رشد صنعت نانو و توسعه فتوکاتالیست‌ها در مقیاس نانو، تکنولوژی فرایندهای فتوکاتالیستی نیز شکوفا گردیده است. در این فرایند ترکیبات آلی پیچیده و دیرتجزیه‌پذیر در حضور نانوذرات فتوکاتالیست تحت تابش نور ماوراء بنفش[2] (UV) خورشید قرار گرفته و با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل با خاصیت اکسیدکنندگی بالا به ترکیبات ساده‌تر و در نهایت به آب و دی‌اکسیدکربن تجزیه می‌گردند. از میان فتوکاتالیست‌ها، TiO_2 بخاطر ارزان قیمت بودن، عدم سمیت و واکنش پذیری بالا بیشترین کاربرد را دارد. انرژی مورد نیاز برای این فرایند از منبع مصنوعی تابش یعنی لامپ‌های UV تامین می‌گردد. در این تحقیق UV نور خورشید جایگزین لامپ گردید. با توجه به اینکه بخش UV خورشید تنها ۵ درصد تابش رسیده به سطح زمین را تشکیل می‌دهد، لذا محققین به سمت استفاده از بخش مرئی خورشید (۴۵ درصد تابش رسیده به سطح زمین) رفته‌اند. با توجه به اینکه TiO_2 در ناحیه مرئی فعال نیست لذا از روش‌هایی برای اصلاح ساختار آن استفاده می‌گردد. یکی از این روش‌ها ترکیب دو

[1] - Hetrogenous Photocatalytic Process
[2] - Ultra-Violet Irradiation (UV)

فتوکاتالیست با ویژگی‌های مکمل یکدیگر در برابر نور خورشید و تشکیل یک نانوکامپوزیت است. در این پژوهش برای نیل به هدف مذکور، از ترکیب فتوکاتالیست ZnO و فتوکاتالیست TiO_2 جهت تشکیل نانوکامپوزیت ZnO/TiO_2 استفاده گردید.

راکتورهای فتوکاتالیستی برای تصفیه آب یا پساب آلوده به دو صورت با کاتالیست معلق یا تثبیت شده می‌باشد. در فتوراکتورهای معلق، فتوکاتالیست به صورت محلول در آمده و بایستی در پایان فرایند تصفیه از طریق فیلتراسیون جدا گردد که خود هزینه بسیاری را در پی دارد. اما در فتوراکتورهای تثبیت شده این مشکل مرتفع شده، هر چند راندمان تا حدی کاهش می‌یابد، اما راه را برای استفاده از فرایند فتوکاتالیستی در مقیاس صنعتی فراهم می‌سازد. بدین منظور محققین از بسترهای مختلفی مانند کربن فعال، شیشه، فولاد ضدزنگ، سنگ و بتن استفاده نمودند. در تحقیق حاضر بتن سبک ساخته شده به روش پیش‌آکنده با سنگدانه‌های سبک پامیس به عنوان بستر تثبیت انتخاب و با استفاده از چسب بتن دو جزئی اپوکسی، نانوذرات فتوکاتالیست بر آن بستر تثبیت شد. پس از طراحی و ساخت فتوراکتور، صفحات بتنی با سه طرح اختلاط مختلف ساخته و طرح اختلاط منتخب بر اساس رسیدن به تخلخل ۲۰ درصد، مبنای ساخت صفحات بتنی قرار گرفت. کیفیت پوشش صفحات بتنی با نانوذرات TiO_2 و نانوکامپوزیت ZnO/TiO_2 با استفاده از آزمایش SEM[1] بررسی گردید. دوام نانوذرات بر بستر بتنی و چسب بتن در برابر نور خورشید با ۵۰ مرتبه تکرار فرایند در شرایط بهینه و تعیین راندمان حذف بررسی گردید. طراحی آزمایش با انتخاب ۵ پارامتر pH، مقدار بارگذاری جرمی نانوذرات TiO_2، مدت زمان تابش و غلظت آلاینده ورودی و غلظت H_2O_2 به روش سطح پاسخ در ۵ سطح با نرم افزار Design Expert نسخه ۸ انجام گرفت. ۳۲ آزمایش برای بررسی تاثیر عوامل اصلی و اندرکنش آنها بر راندمان سیستم و پیش‌بینی مقادیر بهینه توسط برنامه معرفی گردید. تحلیل واریانس[2] (ANOVA) ترتیب و میزان تاثیر هر یک از پارامترها در راندمان سیستم و ضریب همبستگی میان نتایج واقعی و پیش‌بینی شده را تعیین نمود.

[1]- Scanning Electron Microscopy (SEM)
[2] - Analysis of Variance (ANOVA)