

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی عمران

رشته مهندسی عمران گرایش مهندسی محیط زیست

پایان نامه کارشناسی ارشد

استفاده از میکرو-نانوحباب‌ها و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در پالایش آب‌های آلوده با مشتقات
نفثی

نگارنده: مریم رفعتی

استاد راهنما:

دکتر بهناز دهر آزما

استاد مشاور:

دکتر سید فضل‌الله ساغروانی

بهمن ۱۳۹۵

شماره: ۲۸۵
 تاریخ: ۱۳۷۰/۰۵/۰۵
 ویرایش:

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره ۷: صورتجلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم مریم رفتی به شماره دانشجویی ۹۳۰۸۴۶۴ رشته مهندسی عمران گرایش مهندسی محیط زیست تحت عنوان استفاده از میکرو-نانوحیابها و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در پالایش آبهای آلوده با مشتقات نفتی که در تاریخ ۱۳۹۵/۱۱/۱۱ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

قبول (با درجه: خیلی امتیاز: ۲۵) دفاع مجدد مردود

نوع تحقیق: نظری عملی

- ۱- عالی (۲۰-۱۹) ۲- بسیار خوب (۱۸/۹۹-۱۸)
 ۳- خوب (۱۶/۹۹-۱۶) ۴- قابل قبول (۱۵/۹۹-۱۴)
 ۵- نمره کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول

| امضاء | مرتبه علمی | نام و نام خانوادگی | اعضای هیأت داوران |
|-------|------------|----------------------------|---------------------------------|
| | دانشیار | دکتر بهمنز دهر آزما | ۱- استاد راهنما |
| | دانشیار | دکتر سید فضل الله ساغروانی | ۲- استاد مشاور |
| | استادیار | دکتر ایمان آقاییان | ۲- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی |
| | استادیار | دکتر رمضان واقعی | ۳- استاد ممتحن اول |
| | استادیار | دکتر مهدی عجمی | ۴- استاد ممتحن دوم |

رئیس دانشکده: دکتر احمد احمدی

تعهد نامه

اینجانب مریم رفعتی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی عمران - مهندسی محیط زیست دانشکده عمران دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه استفاده از میکرو-نانوحباب‌ها و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در پالایش آب‌های آلوده با مشتقات نفتی تحت راهنمایی سرکار خانم دکتر بهناز دهرآزما متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « Shahrood University » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاقی انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

تقدیم نامہ

ماحصل آموختہ ہایم را تقدیم میکنم بہ آمان کہ مہر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است

بہ استوارترین تکیہ گاہم، دستان پر مہر پدرم

بہ سبزترین مگاہ زندگیم، چشمان سبز مادرم

کہ ہرچہ آموختم در کتب عشق آمان آموختم و ہرچہ بگو شتم قطرہ ای از دریای بی کران مہربانیشان را پاس نتوانم بگویم.

امروز، سستی ام بہ امید شہاست و فردا کلید باغ بہ شہم رضای شما

پروردگارا:

نہ میتوانم موہایشان را کہ در راہ عزت من سفید شد، سیاہ کنم و نہ برای دست ہای پینہ بستہ شان کہ شمرہ تلاش برای افتخار من است، مہربی دارم.

پس توفیقم دہ کہ ہر لحظہ سگر گزارشان باشم و ثانیہ ہای عمرم را در عصای دست شان بودن بگذرانم.

سگر و پاس خدا را کہ بزرگترین امید و باورد در لحظہ نحطی زندگیمت.

تشکر و قدردانی

سپاس بی کران پروردگار یکتا را، که به من هستی بخشید و به طریق علم و دانش رهنمودم شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرم نمود، بزرگوارانی که درهای علم را بر ما گشودند و فرصتی فراهم ساختند تا وسعت آن را از دریچه اندیشه های ناب آنان به تماشا بنشینیم.

بدین جهت شایسته است به مصداق « من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق » از استاد فرهیخته سرکار خانم دکتر بهناز دهرآزما که با قلب به عظمت دریایش مرا صمیمانه یاری کردند و در به سرانجام رساندن تحصیل همراه دلسوزم بودند قدردانی نمایم.

با امتنان بیکران از راهنمایی های بی شائبه ی جناب آقای دکتر سید فضل الله ساغروانی استاد مشاور محترم بنده، که از محضر پر فیض ایشان بهره بردم.

با تقدیر و درود فراوان از اساتید بزرگوار جناب آقایان دکتر رمضان واقعی و دکتر مهدی عجمی که با لطف بی دریغشان زحمت داوری پایان نامه را تقبل فرمودند.

از کارشناسان محترم دانشکده عمران خانم مهندس کیوانلو، آقای مهندس محمدی و آقای مهندس خسروی به خاطر کمک های بی دریغشان و همه مهربانی هایشان سپاسگزارم.

و با تشکر خالصانه خدمت همه کسانی که به نوعی مرا در به انجام رساندن این مهم یاری نموده اند.

امید دارم که نوشتار حاضر بخشی از زحماتشان را سپاس گوید.

چکیده

مسئله آلودگی نفتی در منابع آبی یکی از بزرگ‌ترین معضلات زیست‌محیطی به‌شمار می‌رود. تحقیق حاضر با هدف حذف بخش محلول گازوئیل در آب توسط میکرو-نانوحباب هوا و نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی انجام گردید. در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل توسط میکرو-نانو حباب هوا تأثیر پارامترهای pH و غلظت اولیه آلاینده و در فرآیند جذب توسط نانوذره آهن صفر ظرفیتی تأثیر پارامترهای pH، زمان تماس، دوز جاذب و غلظت اولیه آلاینده بررسی گردید. حداکثر درصد حذف COD بخش محلول گازوئیل توسط میکرو-نانوحباب هوا در شرایط pH=7، زمان تماس 5 دقیقه و COD اولیه 500 ppm معادل 91٪ بدست آمد. در فرآیند جذب بخش محلول گازوئیل توسط جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در شرایط COD اولیه معادل 100 ppm، pH=3، زمان تماس 60 دقیقه و دوز جاذب 0/1 g/L درصد حذف COD بخش محلول گازوئیل معادل 95٪ بدست آمد. همچنین نتایج بدست آمده از بررسی تأثیر میکرو-نانوحباب هوا و جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی بر پارامتر TDS فاضلاب آلوده به گازوئیل نشان می‌دهد که میکرو-نانوحباب هوا تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر TDS نمونه‌ها ندارد و نانو ذره آهن صفر ظرفیتی توانایی کاهش TDS را به میزان 113 mg/L در شرایط COD اولیه معادل 1500 ppm، pH=3، زمان تماس 120 دقیقه و دوز جاذب 0/1 g/L داشته است. فرآیند جذب انجام شده توسط جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی بیشترین هماهنگی را با ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ داشته و از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. مکانسیم فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی توسط میکرو-نانوحباب هوا و نانو ذره آهن صفر ظرفیتی با استفاده از روش SEM، XRD، DLS، اندازه گیری پتانسیل زتا و تحرک پذیری مورد بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: گازوئیل، نانو ذره آهن صفر ظرفیتی، میکرو-نانوحباب هوا، COD، جذب

لیست مقالات استخراج شده از پایان نامه

رفعتی م، دهرآزما ب، ساغروانی ف، (۱۳۹۵)، "تأثیر میکرو-نانوحباب هوا بر COD و TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی"، دومین کنفرانس علوم، مهندسی و فناوری‌های محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران.

رفعتی م، دهرآزما ب، ساغروانی ف، (۱۳۹۵)، "کاهش COD گازوئیل در محیط آبی با استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی"، دومین همایش ملی مدیریت پایدار منابع خاک و محیط زیست، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان.

فهرست مطالب

| شماره صفحه | عنوان |
|------------|--|
| ۱ | فصل ۱ کلیات..... |
| ۲ | ۱-۱- مقدمه |
| ۴ | ۲-۱- بیان مسأله |
| ۵ | ۳-۱- ضرورت انجام تحقیق |
| ۷ | ۴-۱- اهداف تحقیق |
| ۸ | ۵-۱- روش تحقیق |
| ۹ | ۶-۱- ساختار پایان نامه |
| ۱۱ | فصل ۲ مبانی تئوریک و مروری بر مطالعات پیشین..... |
| ۱۲ | ۱-۲- مقدمه |
| ۱۲ | ۲-۲- آلودگی نفتی |
| ۱۴ | ۳-۲- گازوئیل |
| ۱۴ | ۱-۳-۲- ارزش حرارتی گازوئیل |
| ۱۵ | ۲-۳-۲- خطرات جانی ناشی از مصرف آب آلوده به گازوئیل |
| ۱۶ | ۴-۲- روش های پاکسازی آلودگی های نفتی |
| ۱۷ | ۵-۲- فرآیند جذب |
| ۱۸ | ۱-۵-۲- جذب سطحی |
| ۲۰ | ۲-۵-۲- ظرفیت جذب جاذب |
| ۲۱ | ۶-۲- ایزوترم های جذب |
| ۲۱ | ۱-۶-۲- ایزوترم لانگمویر |
| ۲۳ | ۲-۶-۲- ایزوترم فروندلیچ |

| | |
|---------|--|
| ۲۴..... | ۲-۶-۳- ایزوترم D-R |
| ۲۵..... | ۲-۷- سینتیک های جذب |
| ۲۵..... | ۲-۷-۱- سینتیک مرتبه صفر |
| ۲۶..... | ۲-۷-۲- سینتیک شبه مرتبه اول |
| ۲۷..... | ۲-۷-۳- سینتیک شبه مرتبه دوم |
| ۲۷..... | ۲-۸- حذف آلودگی های نفتی با استفاده از جاذب ها |
| ۳۰..... | ۲-۹- نانو ذره آهن صفر ظرفیتی و استفاده از آن در حذف آلاینده ها |
| ۳۳..... | ۲-۱۰- میکرو-نانوحباب هوا و استفاده از آن در حذف آلاینده ها |
| ۳۷..... | فصل ۳ مواد و روش ها |
| ۳۸..... | ۳-۱- مقدمه |
| ۳۸..... | ۳-۲- مواد |
| ۳۹..... | ۳-۳- روش اندازه گیری پارامتر COD |
| ۴۰..... | ۳-۴- روش اندازه گیری پارامتر TDS |
| ۴۰..... | ۳-۵- روش تهیه نمونه آب آلوده به گازوئیل (بخش محلول گازوئیل) |
| | ۳-۶- روش بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر عملکرد میکرو-نانوحباب هوا جهت کاهش COD و TDS بخش محلول |
| ۴۱..... | گازوئیل در محیط آبی |
| ۴۲..... | ۳-۶-۱- روند کلی آزمایش |
| ۴۲..... | ۳-۶-۲- بررسی تأثیر pH محلول |
| ۴۳..... | ۳-۶-۳- بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده (گازوئیل) |
| | ۳-۷- روش بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر عملکرد نانو ذره آهن صفر ظرفیتی جهت کاهش COD و TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی |
| ۴۳..... | ۳-۷-۱- روند کلی آزمایش |
| ۴۴..... | ۳-۷-۲- بررسی تأثیر pH محلول |

| | | |
|---------|---|----|
| ۳-۷-۳ | بررسی تأثیر مدت زمان تماس بین جاذب و محلول | ۴۵ |
| ۳-۷-۴ | بررسی تأثیر دوز جاذب | ۴۵ |
| ۳-۷-۵ | بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده (گازوئیل) | ۴۵ |
| ۳-۸-۸ | محاسبه درصد کاهش COD و TDS در آب آلوده به گازوئیل | ۴۶ |
| ۳-۹-۹ | محاسبه ظرفیت جذب جاذب (نانو ذره آهن صفر ظرفیتی) | ۴۶ |
| ۳-۱۰-۱۰ | محاسبه ایزوترم ها و سینتیک های جذب | ۴۷ |
| ۳-۱۱-۱۱ | Dynamic Light Scattering (DLS) | ۴۷ |
| ۳-۱۲-۱۲ | اندازه گیری پتانسیل زتا | ۴۷ |
| ۳-۱۳-۱۳ | Scanning Electron Microscopy (SEM) | ۴۸ |
| ۳-۱۴-۱۴ | X-ray powder diffraction (XRD) | ۴۹ |
| ۵۱ | فصل ۴ نتایج و بحث | |
| ۴-۱-۱ | مقدمه | ۵۲ |
| ۴-۲-۲ | نتایج حاصل از بررسی تأثیر پارامترهای مختلف در فرآیند کاهش COD و TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی توسط میکرو-نانوحباب هوا | ۵۲ |
| ۴-۲-۱ | تأثیر pH محلول | ۵۲ |
| ۴-۲-۲ | تأثیر غلظت اولیه آلاینده | ۵۴ |
| ۴-۳-۳ | بررسی مکانیسم فرآیند کاهش COD و TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی توسط میکرو-نانوحباب هوا | ۵۶ |
| ۴-۳-۱ | توزیع اندازه حباب ها | ۵۷ |
| ۴-۳-۲ | پتانسیل زتا حباب ها | ۵۸ |
| ۴-۳-۳ | تحرک حباب ها | ۶۱ |
| ۴-۴-۴ | بررسی خصوصیات نانو ذره آهن صفر ظرفیتی با استفاده از روش SEM و XRD | ۶۳ |
| ۴-۵-۵ | نتایج حاصل از بررسی تأثیر پارامترهای مختلف در فرآیند جذب توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی | ۶۴ |
| ۴-۵-۱ | تأثیر pH محلول | ۶۴ |

| | |
|----|---|
| ۶۶ | ۴-۵-۲- تأثیر زمان تماس |
| ۶۸ | ۴-۵-۳- تأثیر دوز جاذب |
| ۷۱ | ۴-۵-۴- تأثیر غلظت اولیه آلاینده |
| ۷۴ | ۴-۶-۶- بررسی مکانیسم فرآیند کاهش COD و TDS بخش محلول گازوئیل توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی |
| ۷۴ | ۴-۶-۱- توزیع اندازه ذرات |
| ۷۶ | ۴-۶-۲- پتانسیل زتا ذرات |
| ۷۸ | ۴-۶-۳- تحرک ذرات |
| ۷۹ | ۴-۷- بررسی ایزوترم های جذب |
| ۸۳ | ۴-۸- بررسی سینتیک های جذب |
| ۸۵ | ۴-۹- ارزیابی عملکرد جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در حذف مشتقات نفتی در مقایسه با دیگر جاذب ها |
| ۸۷ | فصل ۵ نتیجه گیری و پیشنهادات |
| ۸۸ | ۵-۱- مقدمه |
| | ۵-۲- جمع بندی نتایج تأثیر پارامترهای مختلف در فرآیند کاهش COD و TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی توسط میکرو-نانوحباب هوا |
| | ۵-۳- جمع بندی نتایج تأثیر پارامترهای مختلف در فرآیند کاهش COD و TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی |
| ۹۰ | ۵-۴- جمع بندی نتایج ایزوترم جذب |
| ۹۳ | ۵-۵- جمع بندی نتایج سینتیک جذب |
| ۹۴ | ۵-۶- پیشنهادهایی برای مطالعه آتی |
| ۹۵ | مراجع |

فهرست شکل‌ها

- شکل ۳-۱: مخلوط آب و گازوئیل در قیف جداکننده ۴۱
- شکل ۴-۱: تأثیر pH بر کاهش COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از MNB (COD اولیه نمونه ۱۵۰۰ ppm و زمان اختلاط ۵ دقیقه) ۵۳
- شکل ۴-۲: تأثیر pH بر کاهش TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از MNB (COD اولیه نمونه ۱۵۰۰ ppm و زمان تماس ۵ دقیقه) ۵۴
- شکل ۴-۳: تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر کاهش COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از MNB (pH=۷، زمان اختلاط ۵ دقیقه) ۵۵
- شکل ۴-۴: تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر کاهش TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از MNB (pH=۷، زمان اختلاط ۵ دقیقه) ۵۶
- شکل ۴-۵: توزیع اندازه میکرو-نانوحباب هوا (pH=۷) ۵۷
- شکل ۴-۶: توزیع اندازه حبابها در نمونه نهایی آب آلوده تصفیه شده به وسیله میکرو-نانوحباب هوا (pH اولیه معادل ۷، زمان اختلاط ۵ دقیقه و COD اولیه نمونه معادل ۱۵۰۰ ppm) ۵۸
- شکل ۴-۷: پتانسیل الکتریکی ذره کلئیدی با بار منفی ۵۹
- شکل ۴-۸: تغییرات پتانسیل زتای میکرو-نانو حباب هوا (pH=۷) ۶۰
- شکل ۴-۹: تغییرات پتانسیل زتا نمونه نهایی آب آلوده تصفیه شده به وسیله میکرو-نانوحباب هوا (pH اولیه معادل ۷، زمان اختلاط ۵ دقیقه و COD اولیه نمونه معادل ۱۵۰۰ ppm) ۶۱
- شکل ۴-۱۰: تغییرات تحرک پذیری میکرو-نانو حباب هوا (pH=۷) ۶۲
- شکل ۴-۱۱: تغییرات تحرک پذیری نمونه نهایی آب آلوده تصفیه شده به وسیله میکرو-نانوحباب هوا (pH اولیه معادل ۷، زمان اختلاط ۵ دقیقه و COD اولیه نمونه معادل ۱۵۰۰ ppm) ۶۲
- شکل ۴-۱۲: تصویر SEM نانوذره آهن صفر ظرفیتی ۶۳
- شکل ۴-۱۳: آنالیز XRD بر روی نانو ذره آهن صفر ظرفیتی ۶۴
- شکل ۴-۱۴: تأثیر pH بر کاهش COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از NZVI (COD اولیه نمونه

- ۶۵.....(۰/۱g/L) دوز جاذب و ۶۰ دقیقه و ۱۵۰۰ppm زمان تماس
 شکل ۴-۱۵: تأثیر pH بر کاهش TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از NZVI (COD اولیه نمونه
- ۶۶.....(۰/۱g/L) دوز جاذب و ۶۰ دقیقه و ۱۵۰۰ppm زمان تماس
 شکل ۴-۱۶: تأثیر زمان تماس بر کاهش COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از NZVI (COD اولیه
- ۶۸.....(۰/۱g/L) دوز جاذب و pH=۳، ۱۵۰۰ppm
 شکل ۴-۱۷: تأثیر زمان تماس بر کاهش TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از NZVI (COD اولیه
- ۶۸.....(۰/۱g/L) دوز جاذب و pH=۳، ۱۵۰۰ppm
 شکل ۴-۱۸: تأثیر دوز جاذب بر کاهش COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از NZVI (pH=۳، زمان
- ۷۰..... (۱۵۰۰ppm) COD اولیه نمونه و ۶۰ دقیقه تماس
 شکل ۴-۱۹: تأثیر دوز جاذب بر کاهش TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از NZVI (pH=۳، زمان
- ۷۱..... (۱۵۰۰ppm) COD اولیه نمونه و ۶۰ دقیقه تماس
 شکل ۴-۲۰: تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر کاهش COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از NZVI (pH=۳،
- ۷۲..... (۰/۱g/L) دوز جاذب و ۶۰ دقیقه و زمان تماس
 شکل ۴-۲۱: تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر کاهش TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از NZVI (pH=۳،
- ۷۳..... (۰/۱g/L) دوز جاذب و ۶۰ دقیقه و زمان تماس
 شکل ۴-۲۲: توزیع اندازه NZVI در آب شهری (pH اولیه معادل ۳، COD=۰ اولیه، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب
- ۷۴.....(۰/۱g/L)
 شکل ۴-۲۳: توزیع اندازه NZVI در نمونه آب آلوده به گازوئیل (pH اولیه معادل ۳، COD=۱۵۰۰ppm اولیه، زمان
- ۷۵.....(۰/۱g/L) دوز جاذب و ۶۰ دقیقه و زمان تماس
 شکل ۴-۲۴: پتانسیل زتا NZVI در آب شهری (pH اولیه معادل ۳، COD=۰ اولیه، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب
- ۷۷.....(۰/۱g/L)
 شکل ۴-۲۵: پتانسیل زتا NZVI در آب آلوده به گازوئیل (pH اولیه معادل ۳، COD=۱۵۰۰ppm اولیه، زمان تماس
- ۷۷.....(۰/۱g/L) دوز جاذب و ۶۰ دقیقه و زمان تماس
 شکل ۴-۲۶: تحرک پذیری NZVI در آب شهری (pH اولیه معادل ۳، COD=۰ اولیه، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز

جاذب (0/1 g/L) 78

شکل ۴-۲۷: تحرک پذیری NZVI در آب آلوده به گازوئیل (pH اولیه معادل ۳، COD=۱۵۰۰ ppm اولیه، زمان تماس

۶۰ دقیقه و دوز جاذب (0/1 g/L) 79

شکل ۴-۲۸: تغییرات Ce/qe بر حسب Ce به منظور بررسی ایزوترم لانگمویر در فرآیند کاهش COD بخش محلول

گازوئیل توسط NZVI (pH معادل ۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه، COD اولیه ۱۵۰۰ ppm و دوز جاذب (0/1 g/L) 80

شکل ۴-۲۹: تغییرات $\ln qe$ بر حسب $\ln Ce$ به منظور بررسی ایزوترم فروندلیچ در فرآیند کاهش COD بخش محلول

گازوئیل توسط NZVI (pH معادل ۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه، COD اولیه ۱۵۰۰ ppm و دوز جاذب (0/1 g/L) 81

شکل ۴-۳۰: تغییرات $\ln qe$ بر حسب ε^2 به منظور بررسی ایزوترم D-R در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل

توسط NZVI (pH معادل ۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه، COD اولیه ۱۵۰۰ ppm و دوز جاذب (0/1 g/L) 81

شکل ۴-۳۱: نمودار مدل سینتیکی مرتبه صفر در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل توسط NZVI (pH=۳)

زمان تماس ۶۰ دقیقه، COD اولیه ۱۵۰۰ ppm و دوز جاذب (0/1 g/L) 83

شکل ۴-۳۲: نمودار مدل سینتیکی شبه مرتبه اول در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل توسط NZVI

(pH=۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه، COD اولیه ۱۵۰۰ ppm و دوز جاذب (0/1 g/L) 84

شکل ۴-۳۳: نمودار مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل توسط NZVI

(pH=۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه، COD اولیه ۱۵۰۰ ppm و دوز جاذب (0/1 g/L) 84

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۳: مشخصات گازوئیل ۳۸
- جدول ۲-۳: مشخصات آب شهری ۳۹
- جدول ۱-۴: توزیع اندازه میکرو-نانوحباب های هوا در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب بر حسب nm (pH=۷), زمان اختلاط ۵ دقیقه و COD اولیه نمونه معادل ۱۵۰۰ ppm) ۵۸
- جدول ۲-۴: تغییرات پتانسیل زتا میکرو-نانوحباب های هوا در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب بر حسب mV (pH=۷), زمان اختلاط ۵ دقیقه و COD اولیه نمونه معادل ۱۵۰۰ ppm) ۶۱
- جدول ۳-۴: تغییرات تحرک پذیری میکرو-نانوحباب های هوا در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب بر حسب $\mu\text{m/s/V/cm}$ (pH=۷), زمان اختلاط ۵ دقیقه و COD اولیه نمونه معادل ۱۵۰۰ ppm) ۶۲
- جدول ۴-۴: نتایج آنالیز XRD نمونه نانو ذره آهن صفر ظرفیتی ۶۳
- جدول ۵-۴: توزیع اندازه نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب بر حسب nm (pH اولیه معادل ۳, زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۱ g/L) ۷۵
- جدول ۶-۴: تغییرات پتانسیل زتا NZVI در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب بر حسب mV (pH اولیه معادل ۳, زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۱ g/L) ۷۸
- جدول ۷-۴: تغییرات تحرک پذیری NZVI در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب بر حسب $\mu\text{m/s/V/cm}$ (pH اولیه معادل ۳, زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۱ g/L) ۷۹
- جدول ۸-۴: ضرایب همبستگی و ثابت های مدل های ایزوترم جذب محاسبه شده برای فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل توسط NZVI (pH معادل ۳, زمان تماس ۶۰ دقیقه, COD اولیه ۱۵۰۰ ppm و دوز جاذب ۰/۱ g/L) ۸۰
- جدول ۹-۴: ضرایب همبستگی و ثابت های مدل سینتیکی جذب محاسبه شده در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل توسط NZVI (pH=۳), زمان تماس ۶۰ دقیقه, COD اولیه ۱۵۰۰ ppm و دوز جاذب ۰/۱ g/L) ۸۵
- جدول ۱۰-۴: مقایسه عملکرد جاذب های مختلف در حذف مشتقات نفتی با جاذب مورد استفاده در این پژوهش ۸۶
- جدول ۱-۵: نتایج کلی آزمایشات انجام شده در این تحقیق جهت کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی ۹۳

فصل ۱

کلیات

تولید و انتقال نفت و مشتقات آن سبب ایجاد آلودگی‌های نفتی در دریا به‌عنوان یکی از مهم‌ترین زیستگاه‌های طبیعی و منابع باارزش تأمین مواد غذایی شده است. از جمله راه‌های ورود مواد نفتی به محیط آبی می‌توان به فرآیند تولید نفت و گاز، عملیات نفت‌کش‌ها، تصادف نفت‌کش‌ها، عملیات حمل‌ونقل دریایی، فاضلاب‌های شهری و صنعتی، جنگ و تراوش طبیعی مواد نفتی اشاره کرد (Bayat et al, 2005). حجم بالای پساب تولیدی در اثر فرآیندهای تولید نفت و مشتقات آن، یکی از مهم‌ترین مشکلات زیست‌محیطی در مناطق نفت‌خیز جهان است.

با ورود نفت به داخل آب ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی آب تغییر کرده و از کیفیت آن کاسته می‌شود. مواد نفتی به محض ورود به داخل دریا، تحت تأثیر فرآیندهایی از قبیل تبخیرشدن از سطح آب، انحلال و پراکنده شدن درون آب، تجزیه شدن بوسیله نور خورشید، اکسیداسیون، تجزیه شدن بوسیله باکتری‌های موجود در آب و جذب شدن بر روی مواد جاذب قرار می‌گیرند. اما متأسفانه مقدار آلودگی‌ها به‌حدی زیاد است که روش‌های طبیعی پاسخگوی تصفیه‌ی منابع آبی از مواد نفتی نیستند. فرآیند اکسیداسیون نوری نفت در محیط‌های آبی سبب تولید ترکیبات اکسیژن‌داری همچون هیدروکربن‌های آروماتیک، آلیفاتیک، بنزن، فنول و ... می‌شود (Banerjee et al, 2006).

ترکیبات سنگین نفت خام همچون هیدروکربن‌های آروماتیک پلی‌سیکلیک به علت پایداری بیشتر در محیط‌زیست نسبت به ترکیبات سبکی همچون بنزن و تولوئن، اثرات تخریبی بیشتر و طولانی مدتی را به دنبال خواهند داشت (طاوسی و شاهکویی، ۱۳۹۱). به علت خطرات ناشی از پساب‌های حاوی نفت بر محیط‌زیست، سازمان حفاظت محیط‌زیست ایران (آیین‌نامه جلوگیری از آلودگی آب، ۱۳۷۳) حداکثر میزان مجاز نفت و مشتقات آن در پساب خروجی جهت تخلیه به محیط‌زیست را 10 mg/L و قانون محیط‌زیست

مصر (ELN4^۱, 1994) 15 mg/L اعلام کرده است. مقدار نفت و مشتقات آن حتی در غلظت یک در بیلیون (۱ ppb) نیز بر زندگی جانداران دریایی تأثیرات منفی می‌گذارند، بنابراین پاکسازی آلاینده‌های نفتی از محیط‌های آبی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

روش‌های مختلفی برای پاکسازی آلودگی‌های نفتی و مشتقات آن وجود دارد و در میان فرآیندهایی که برای حذف آلاینده‌های نفتی به کار گرفته شده، جذب توجه زیادی را به خود اختصاص داده است. امروزه استفاده از مواد جاذب جزء به صرفه‌ترین و اقتصادی‌ترین روش‌های حذف آلودگی‌های نفتی در محیط‌های آبی به شمار می‌رود. از جمله جاذب‌های مورد استفاده جهت حذف آلودگی‌های نفتی از آب می‌توان به مواردی از قبیل کربن فعال و بنتونیت (Okiel et al, 2011)، تفاله نیشکر (Brandão et al, 2010)، آبروژل سیلیکا، زئولیت و رس آلی (Adebajo et al, 2003)، ترکیب ماده آلی و خاک رس (Teas et al, 2001)، مونتموریلونیت (Said et al, 2015)، رس آلی (Park et al, 2013)، چوب ذرت (Nwadiogbu et al, 2016) و لاستیک‌های دورریز به شکل پودری (Lin et al, 2008) اشاره کرد.

تحقیقات انجام گرفته در سطح دنیا نشان داده که فناوری نانو یکی از مؤثرترین روش‌ها به منظور حذف آلاینده‌های مختلف در صنعت تصفیه آب و فاضلاب است. با توجه به سطح ویژه، واکنش‌پذیری بالا و سطح نامنظم نانوذرات، ظرفیت جذب نانو مواد در زمینه حذف آلاینده‌ها بسیار بالا است. نانو ذره، ذره‌ای است که حداقل یکی از ابعاد آن در حدود ۱۰۰-۱ نانومتر باشد (Dahneke and Kosakowski, 1994).

در این پروژه تأثیر میکرو-نانوحباب هوا به عنوان عامل اکسیدکننده و نانو ذره آهن صفر ظرفیتی به عنوان جاذب جهت حذف آلودگی‌های ناشی از نفت و مشتقات آن در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفته است. نانو ذره آهن صفر ظرفیتی به علت قیمت مناسب، سطح ویژه و واکنش‌پذیری بالا و در دسترس بودن به طور

^۱ Environment Law number 4

گسترده برای حذف آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفته است (Stefaniuk et al, 2015). میکروحباب‌ها و نانوحباب‌ها نیز به دلیل اندازه کم، سطح ویژه خاص و ایستایی بالا در تجزیه آلاینده‌های آلی، گندزدایی آب و تصفیه پساب به کار گرفته شده‌اند (مظفری نایینی و ساغروانی، ۱۳۹۲؛ Agarwal et al, 2011).

۱-۲- بیان مسأله

با توجه به اهمیت آب و منابع آبی در زندگی بشر، کاهش منابع آبی و افزایش تقاضا برای استفاده از آن، اصلاح سفره‌ها و آب زیرزمینی از اهمیت بسزایی برخوردار شده است. از سویی دیگر عواملی از قبیل رشد سریع اقتصاد، پیشرفت علوم و فناوری در جهان و استفاده از نفت به عنوان ماده اصلی در ساخت محصولاتی همچون پلیمرها، سوخت، پلاستیک، رنگ و غیره سبب افزایش نیاز به نفت به صورت جهانی شده است. بنابراین احیای منابع آبی و جلوگیری از آلودگی آن‌ها امری ضروری است.

نشت نفت به دریا و ایجاد لکه‌های نفتی به علت ایجاد مسائل و مشکلات زیست‌محیطی و اقتصادی به یک نگرانی جهانی تبدیل شده است. برخی از ویژگی‌های نفت و مشتقات آن از قبیل واکنش‌پذیری، تحرک بالا در محیط آبی، سمی بودن و در برخی موارد تأثیرات سرطان‌زایی سبب شده است که سازمان حفاظت محیط‌زیست (EPA^۲) این مواد را در گروه مواد خطرناک قرار دهد (رفیق‌دوست و همکاران، ۱۳۹۰). به‌طوری که سازمان بهداشت جهانی (WHO^۳, 2008) و سازمان استاندارد ملی ایران (استاندارد آب آشامیدنی ۱۰۵۳ ایران) حد مجاز هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای را در آب آشامیدنی ۰/۷ میکروگرم بر لیتر و آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا (EPA, 2009) ۰/۲ میکروگرم بر لیتر اعلام کرده است. هیدروکربن‌های آروماتیک (PAHs^۴) ترکیبات شیمیایی هستند که در نفت خام، زغال سنگ و ... یافت می‌شوند و همچنین

^۲ Environmental Protection Agency

^۳ World Health Organization

^۴ Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

در اثر سوزاندن ناقص نفت، زغال سنگ و برخی از مواد آلی وارد محیط زیست می‌شوند. بیش از ۱۰۰ نوع هیدروکربن‌های آروماتیک وجود دارد، این ترکیبات به راحتی در آب حل نمی‌شوند و به دلیل پایداری در مقابل تجزیه در محیط زیست برای سلامتی انسان مضر می‌باشند. از اثرات بسیار مهم هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای می‌توان به اثرات جهش‌زایی و سرطان‌زایی اشاره کرد (ATSDR, 1995).

تاکنون از روش‌های مختلفی برای پاکسازی آلودگی‌های نفتی و مشتقات آن استفاده شده است. انتخاب روش مناسب برای مقابله با لکه‌های نفتی بستگی به عواملی همچون نوع ماده آلوده کننده، موقعیت آلودگی، هدف از فرآیند تصفیه آب و یا فاضلاب و شرایط آب و هوایی دارد. روش‌های حذف آلودگی‌های نفتی در سه دسته کلی فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم‌بندی می‌شوند. اولین گروه روش‌های فیزیکی شامل اسکیمرها، بوم‌ها، جاذب‌ها، فرو بردن لکه نفتی در اعماق و غیره می‌باشد. از جمله روش‌های شیمیایی می‌توان به پراکنده سازها، سوزاندن در محل، استفاده از جامدسازها و عوامل ژل‌ساز اشاره کرد. در روش‌های بیولوژیکی از باکتری‌ها، قارچ‌ها، جلبک‌ها، پروتوزوئرها و آنزیم‌ها برای تجزیه و تبدیل آلودگی‌های نفتی به اجزای بی‌ضرر استفاده می‌شود (Fernández-Álvarez et al, 2007).

با توجه به اهمیت منابع آبی و تأثیرات سوء ناشی از آلودگی‌های نفتی بر سلامت انسان و محیط زیست، این تحقیق با هدف حذف بخش محلول گازوئیل از محیط‌های آبی توسط میکرو-نانوحباب هوا و نانو ذره آهن صفر ظرفیتی انجام گردید.

۱-۳- ضرورت انجام تحقیق

باتوجه به بزرگ شدن شهرها، افزایش جمعیت و گسترش صنایع و کارخانه‌ها استفاده از منابع آبی به-طور چشمگیری افزایش یافته است. از طرفی عدم رعایت الزامات زیست‌محیطی از سوی صنایع مختلف سبب شده تا در دهه‌های اخیر مقادیر زیادی از آلاینده‌ها به منابع آب‌های زیرزمینی وارد و موجب کاهش کیفیت

آب شوند.

با توجه به افزایش تقاضا برای نفت، افزایش میزان مصرف نفت از ۸۵ میلیون بشکه در سال ۲۰۰۶ به ۱۰۶/۶ میلیون بشکه در سال ۲۰۳۰ پیش‌بینی گردیده است. حدود ۸۰ درصد از پساب تولیدی در فرآیند تولید نفت را آب همراه تشکیل داده که اجزای اصلی آن ترکیبات آلی (همچون نفت و روغن)، ترکیبات معدنی، نمک و ... می‌باشد (مهاجری و همکاران، ۱۳۹۳). بنابراین با توجه به شرایط موجود حفظ و حراست و پاکسازی منابع آبی در مقابل آلاینده‌ها امری ضروری است.

نفت ترکیبی از هیدروکربن‌های بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، زایلن، نفتالین، پلی آروماتیک، فنول‌ها و غیره می‌باشد (نیک‌پرست و منافی، ۱۳۹۰). این آلاینده‌ها می‌توانند صدمات جبران‌ناپذیری را به صورت مستقیم و غیرمستقیم به محیط‌زیست و انسان وارد کنند. نفت و مشتقات آن بدلیل مقاوم و پایدار بودن در برابر نور و گرما به سختی دچار تجزیه بیولوژیکی می‌شوند. بنابراین از جمله اثرات آلودگی‌های نفتی می‌توان به کاهش سطح تماس آب و اتمسفر و در نتیجه جلوگیری از انتقال اکسیژن به آب، آسیب سواحل، تخریب پوشش گیاهی، مرگ پرندگان و پستانداران دریایی، خسارت‌های تجاری به شیلات و صنعت توریسم، سمیت آب آشامیدنی و بوی نامطبوع اشاره کرد (طاوسی و شاهکویی، ۱۳۹۱؛ Brandão et al, 2010). روش‌های مختلفی برای پاکسازی منابع آبی آلوده به آلاینده‌ها وجود دارد که هر کدام از این روش‌ها مزایا و محدودیت‌هایی دارند. از جمله تکنیک‌های مورد استفاده برای تصفیه آب‌های آلوده به مشتقات نفتی می‌توان به تصفیه بوسیله انواع فیلتر (Cumming et al, 1999)، فرآیندهای بیولوژیکی (Campos et al, 2002)، راکتورهای غشایی (Menzie et al, 1992)، فرآیند فنتون (Taha and Ibrahim, 2014)، جذب (Silva et al, 2013) و اولترافیلتراسیون (Said et al, 2013) اشاره کرد. بدلیل تولید حجم بالایی از آب‌های آلوده به مشتقات نفتی، تلاش تعداد زیادی از کشورها بر آن است که اقتصادی‌ترین و مؤثرترین تکنولوژی را برای حذف این آلاینده‌ها پیدا کنند. در میان تمام تکنیک‌های استفاده شده فرآیند جذب بدلیل ارزان، ساده و

مؤثر بودن بیش از سایر روش‌ها مورد توجه قرار گرفته است.

تأثیرات سوء آلودگی‌های نفتی در منابع آبی و افزایش روزافزون حجم پساب‌های آلوده ورودی به منابع آبی، ضرورت انجام تحقیق حاضر را جهت یافتن راهی مناسب به منظور حذف آلودگی‌های نفتی از آب مشخص می‌نماید.

۴-۱- اهداف تحقیق

هدف کلی این تحقیق عبارت است از: " استفاده از میکرو-نانوحباب هوا و نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در پالایش آب‌های آلوده به مشتقات نفتی ".

در این تحقیق اهداف جزئی زیر دنبال می‌گردد:

- امکان‌سنجی حذف گازوئیل از آب و کاهش COD^۵ با استفاده از میکرو-نانوحباب هوا
 - بررسی تأثیر pH محلول بر میزان پارامترهای TDS^۶ و COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی
 - بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر میزان پارامترهای TDS و COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی
- امکان‌سنجی حذف گازوئیل از آب و کاهش COD با استفاده از جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی
 - بررسی تأثیر pH محلول بر میزان پارامترهای TDS و COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی
 - بررسی تأثیر زمان تماس بین جاذب و محلول بر میزان پارامترهای TDS و COD بخش

^۵ Chemical Oxygen Demand

^۶ Total Dissolved Solid

محلول گازوئیل در محیط آبی

- بررسی تأثیر دوز جاذب بر میزان پارامترهای TDS و COD بخش محلول گازوئیل در

محیط آبی

- بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر میزان پارامترهای TDS و COD بخش محلول گازوئیل

در محیط آبی

- مطالعه ایزوترم‌های جذب و محاسبه ثابت‌های ایزوترم‌ها برای فرآیند جذب انجام شده توسط نانو

ذره آهن صفر ظرفیتی در شرایط بهینه

- مطالعه سینتیک‌های جذب و محاسبه ثابت‌های سینتیک‌ها برای فرآیند جذب انجام شده توسط

نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در شرایط بهینه

- بررسی مکانیسم عملکرد میکرو-نانوحباب هوا و نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در کاهش COD بخش

محلول گازوئیل از محیط آبی با استفاده از اندازه‌گیری زتاپتانسیل، تحرک ذرات، XRD^۷، DLS^۸ و

SEM^۹.

۱-۵- روش تحقیق

مراحل انجام تحقیق، به قرار زیر می باشد:

- جمع آوری اطلاعات در مورد تحقیقات مشابه انجام گرفته

- انتخاب ماده مناسب جهت حذف بخش محلول گازوئیل در محیط آبی و تهیه مواد شیمیایی مورد

نیاز

^۷ X-ray diffraction

^۸ Dynamic Light Scattering

^۹ Scanning Electron Microscopy

- انتخاب پارامترهای تأثیرگذار در فرآیند انجام شده با استفاده از مطالعات مشابه انجام گرفته و انجام آزمایشات مربوط به مراحل بهینه‌سازی
- ترسیم گراف‌ها و تجزیه و تحلیل نتایج بدست آمده از مراحل بهینه‌سازی
- مطالعه مدل‌های ایزوترم جذب، محاسبه و تحلیل ثابت‌های بدست آمده در فرآیند جذب
- مطالعه مدل‌های سینتیک در فرآیند جذب انجام شده و تجزیه و تحلیل مقادیر بدست آمده برای ثابت‌های سینتیک جذب
- بررسی نهایی و نگارش پایان نامه

۱-۶- ساختار پایان نامه

تحقیق حاضر به صورت زیر سازمان‌بندی گردیده است:

۱- فصل اول: کلیات

در این قسمت از پایان‌نامه به بیان مسأله آلودگی نفتی در محیط آبی، ضرورت انجام تحقیق، اهداف تحقیق و روند و ساختار کلی تحقیق حاضر اشاره گردیده است.

۲- فصل دوم: مبانی تئوریک و مروری بر مطالعات پیشین

در این فصل به توضیحی مختصر در مورد آلاینده‌ی مورد بررسی، روش‌های مورد استفاده برای پاکسازی این آلاینده و توضیح جاذب و عامل اکسیدکننده مورد استفاده پرداخته شده است. همچنین مطالعات مشابه صورت گرفته پیرامون موضوع مدنظر نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

۳- فصل سوم: مواد و روش‌ها

در این بخش مواد، دستگاه‌ها، روش‌های مورد استفاده جهت انجام آزمایشات، مراحل انجام آن و آنالیزهای انجام گرفته شرح داده شد.

۴- فصل چهارم: نتایج و بحث

این قسمت از تحقیق به بررسی نتایج حاصل از آزمایشات، ترسیم گرافها و نمودارها، تجزیه و تحلیل فرآیندهای انجام شده و آنالیزهای انجام گرفته بر روی نمونه‌ها جهت بررسی تأثیر میکرو-نانوحباب هوا و نانو ذره آهن صفر ظرفیتی بر پارامترهای TDS و COD بخش محلول گازوئیل در آب اختصاص داده شده است.

۵- فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

در این بخش جمع‌بندی کلی از نتایج حاصل از آزمایشات انجام شده و پیشنهاداتی در ارتباط با تکمیل و توسعه تحقیق حاضر ارائه گردیده است.

فصل ۲

مبانی تئوریک و مروری بر

مطالعات پیشین

۲-۱- مقدمه

در چند دهه اخیر مسأله آلودگی منابع آبی به مشتقات نفتی توجه بسیاری از محققین در رشته‌های مختلفی چون مهندسی شیمی، مهندسی پتروشیمی، مهندسی محیط‌زیست و مهندسی دریا را به خود جلب کرده است. از آنجایی که ایران کشوری خشک و نیمه خشک و نفت‌خیز در جهان محسوب می‌شود، بنابراین با مشکلاتی همچون محدودیت شدید منابع آب تجدیدپذیر و پتانسیل بالای آلودگی به نفت و مشتقات نفتی مواجه می‌باشد. منابع آب از طریق نشت از مخازن ذخیره، حوادث و پساب‌های صنعتی بوسیله هیدروکربن‌هایی همچون گازوئیل، بنزین و محصولات پتروشیمی آلوده می‌شوند. در این فصل به معرفی گازوئیل به عنوان آلاینده، نانو ذره آهن صفر ظرفیتی به‌عنوان جاذب، میکرو-نانوحباب هوا به عنوان عامل اکسیدکننده، روش‌های پاکسازی آلاینده‌های نفتی از محیط آبی با استفاده از فرآیند جذب، موارد کاربرد نانو ذره آهن صفر ظرفیتی و میکرو-نانوحباب هوا در حذف آلاینده‌ها، ایزوترم‌های جذب و سینتیک جذب پرداخته شده است.

۲-۲- آلودگی نفتی

در سال‌های ۱۹۴۰-۱۹۳۰ با کشف نفت در خلیج فارس این منطقه از نظر جغرافیایی و کشتیرانی مورد اهمیت قرار گرفت. سالیانه بین ۳۰۰۰-۲۰۰۰ نفتکش که معادل ۴۰ درصد کل نفت جابجا شده در آب‌های جهان می‌باشد، در تنگه هرمز تردد می‌کند و در پی آن از حدود ۱۶۰ میلیون تن نفتی که سالیانه وارد دریا می‌شود ۲۰-۱۵ درصد آن وارد خلیج فارس می‌گردد (رسولی و همکاران، ۱۳۸۹).

پساب‌های حاوی مشتقات نفتی شامل ترکیباتی همچون ترکیبات نفتی محلول و پخش شده در آب، مواد معدنی محلول، گازهای حل شده و ... می‌باشند. میزان نفت محلول و معلق در آب به عواملی از قبیل ترکیب نفت، pH، TDS، دما، نسبت نفت به آب بستگی دارد. نفت خام مایعی است که قسمت عمده آن را

هیدروکربن‌های مختلف تشکیل می‌دهند. آلودگی‌های نفتی عمدتاً شامل آلکان‌های خطی و شاخه‌دار، سیکلو آلکان‌ها و ترکیبات آروماتیک و همچنین مقادیری از ترکیباتی همچون فنول، ایندول، تیوفن و غیره می‌باشند. باتوجه به حالت فیزیکی اجزاء تشکیل‌دهنده هیدروکربن‌های نفتی و تنوع در ساختار آن‌ها، قسمت عمده‌ی هیدروکربن‌ها به صورت دست نخورده در محیط‌زیست باقی می‌مانند و قسمتی از آلودگی‌ها به سرعت در محیط‌زیست تجزیه می‌شوند. زیست تخریب‌پذیری ترکیبات نفتی بصورت زیر است:

آلکان‌های نرمال < آلکان‌های شاخه‌دار < آلکیل آروماتیک‌ها با وزن مولکولی پایین < مونوآروماتیک‌ها < آلکان‌های حلقوی < آسفالتین‌ها (Tyagi et al, 2011).

مهم‌ترین دلیل سمیت آلودگی‌های نفتی برای محیط زیست ترکیبات آروماتیک هستند که به طور مؤثر توسط تکنیک‌های جداسازی نفت از آب حذف نمی‌شوند. از جمله ترکیبات نفتی محلول در آب می‌توان به ایزومرهای زایلین (BTEX)، فنول، هیدروکربن‌های آلیفاتیک، اسید کربوکسیلیک، ترکیبات آروماتیک با وزن مولکولی پایین و بازه وسیعی از کاتیون‌ها و آنیون‌ها اشاره کرد (Fakhru'l-Razi et al, 2009).

ترکیبات مونوآروماتیک شامل بنزن، تولوئن و ایزومرهای زایلین بعنوان یکی از مهم‌ترین شاخص‌های آلودگی منابع آب به مواد نفتی به شمار می‌روند. براساس گزارش EPA حداکثر میزان مجاز برای ترکیبات بنزن، تولوئن و زایلین‌ها در آب شرب به ترتیب برابر $0/005$ ، 1 ، 10 میلی‌گرم در لیتر است (EPA, 2006).

بنزن از جمله خطرناک‌ترین ترکیبات مونوآروماتیک است و بر اساس گزارش EPA حداکثر مقدار مجاز آن در آب آشامیدنی 5ppb و وجود بیش از این مقدار خطر ابتلا به سرطان را افزایش می‌دهد. جهت آشکار شدن خطر ورود آلودگی‌های نفتی به آب می‌توان چنین بیان نمود که به طور مثال بنزن حدود $0/76$ درصد جرمی گازوئیل را تشکیل می‌دهد و چگالی گازوئیل حدود $0/8$ کیلوگرم بر لیتر است در نتیجه در هر 10 گالن گازوئیل حدود 230 گرم بنزن وجود دارد. پس می‌توان گفت بنزن موجود در 10 گالن گازوئیل می‌تواند

حدود ۴۶ میلیون لیتر یا ۱۲ میلیون گالن آب را آلوده کند (Meegoda and Hu, 2011).

۲-۳- گازوئیل

رایج‌ترین سوخت‌ها متشکل از هیدروژن و کربن بوده و با نام سوخت‌های هیدروکربنی شناخته می‌شوند. اکثر سوخت‌های هیدروکربنی مایع با فرمول شیمیایی C_nH_m شامل تعداد بیشماری از هیدروکربن‌ها بوده و از تقطیر مرحله‌ای نفت خام بدست می‌آیند. این سوخت‌ها در تمامی فازها موجود می‌باشند مثل گاز، گازوئیل و زغال سنگ. گازوئیل از جمله مشتقات نفت خام به‌شمار می‌رود که مایعی شفاف و تقریباً بی‌رنگ است. این ماده در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد دارای دانسیته‌ای در محدوده ۰/۷۷-۰/۷۱ Kg/L است (MSDS, 2012). گازوئیل دارای هیدروکربن‌هایی با ۴ تا ۱۲ اتم کربن در هر مولکول و مخلوطی از پارافین‌ها، آلفین‌ها و سیکلو آلکان‌ها می‌باشد (Dabelstein et al, 2015). برای تولید گازوئیل در پالایشگاه نفت، بطور میانگین از هر ۱۵۹ لیتر نفت خام، ۷۲ لیتر گازوئیل تولید می‌شود. گازوئیل بدست آمده از تقطیر نفت خام دارای عدد اکتان ۷۰ است. عدد اکتان پارامتری برای بیان مقاومت گازوئیل در برابر اشتعال است و هرچه عدد اکتان بیشتر باشد یعنی سوخت در برابر احتراق مخرب مقاوم‌تر است. به منظور تنظیم و افزایش عدد اکتان، سرب تترااتیل و سایر ترکیبات سرب مورد استفاده قرار می‌گیرند (ASTM D910-11). با توجه به استفاده از گازوئیل در سطح جهانی به عنوان سوخت در موتورهای احتراق داخلی، صنعت و حمل‌ونقل باید تأثیرات سوء آن بر محیط‌زیست مورد توجه قرار گیرد. از جمله راه‌های ورود گازوئیل به محیط‌زیست می‌توان به فرایند تولید، مخازن ذخیره و نگهداری، حمل و انتقال سوخت و غیره اشاره کرد.

۲-۳-۱- ارزش حرارتی گازوئیل

فرآیندی که طی آن سوخت اکسید شده و انرژی آزاد می‌شود را احتراق گویند. در شرایطی که احتراق در حضور اکسیژن کافی و به‌طور کامل انجام پذیرد تمام کربن موجود در سوخت به دی اکسیدکربن و آب

تبدیل می‌شود در غیر این صورت احتراق به صورت ناقص انجام شده و قسمتی از سوخت به مونو اکسید کربن تبدیل می‌گردد. در اثر سوختن ۱ گالن آمریکایی (۳/۸ L) گازوئیل، ۱۹/۶۴ lb (۸/۹۱ کیلوگرم) گاز گلخانه‌ای دی اکسید کربن تولید می‌گردد (EIA, 2014).

احتراق اکتان طبق واکنش زیر انجام می‌پذیرد:



مقدار حرارت و انرژی آزاد شده از مقدار مشخصی سوخت در طول فرآیند احتراق، ظرفیت حرارتی سوخت نامیده می‌شود. ارزش حرارتی هر ماده یکی از مشخصه‌های آن ماده محسوب می‌شود که با واحد انرژی به ازای هر واحد سوخت (که معمولاً جرم سوخت لحاظ می‌شود) بیان می‌گردد. ارزش حرارتی گازوئیل معادل ۴۲/۴ Mj/Kg است (EIA, 2014).

۲-۳-۲ - خطرات جانی ناشی از مصرف آب آلوده به گازوئیل

گازوئیل سبب ایجاد خطرات و آسیب‌هایی بر انسان و موجودات زنده می‌شود که به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود:

- کاهش کارایی سیستم عصب مرکزی
- قرمزی چشم، خشکی و زبری پوست
- اسهال، حالت تهوع و حالت استفراغ
- سرفه، سردرد، سرگیجه و عدم تعادل
- احتمال ایجاد جهش ژنتیکی
- آسیب رساندن به اندامهایی همچون مغز استخوان، کبد، کلیه و مثانه در صورت تماس بلند مدت و مکرر (MSDS, 2012).

۲-۴- روش‌های پاکسازی آلودگی‌های نفتی

پیامدهای مخرب زیست‌محیطی و زیان‌های اقتصادی بزرگی که در اثر آلودگی‌های نفتی بوجود آمده، محققین را در جهت یافتن راهکارهایی برای ایمنی بیشتر حمل و نقل‌های دریایی و پیشگیری از وقوع حوادثی همچون نشت هیدروکربن‌های نفتی، تصادف و ... متمرکز نموده است.

روش‌های پاکسازی آلودگی‌های نفتی در سه دسته‌ی کلی فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم‌بندی می‌شود (LI et al, 2007). روش‌های فیزیکی شامل استفاده از بوم‌ها و اسکیمرها می‌باشد. بوم‌ها اختصاصاً برای محدود کردن نفت به یک منطقه خاص و جلوگیری از ورود نفت به مناطق دیگر استفاده می‌شوند در حالی که اسکیمرها برای بازیافت و احیای نفت از سطح آب مورد استفاده قرار می‌گیرند. به طور کلی در روش‌های فیزیکی، حرکت لایه‌های سطحی نفت کنترل می‌شود (Banerjee et al, 2006).

استفاده از پراکنده‌سازها نمونه‌ای از روش شیمیایی برای حذف آلودگی‌های نفتی است. در این روش به منظور تسریع فرآیند حذف لکه نفتی از آب، با استفاده از مواد شیمیایی مختلف لکه‌های نفتی به قطرات ریز تبدیل شده و در سطح آب کاملاً پراکنده می‌شوند. بنابراین با رقیق‌تر شدن آلودگی در سطح آب و کاهش غلظت هیدروکربن‌ها، امکان تجزیه طبیعی قطرات ریز نفت با گذشت زمان فراهم می‌گردد. اما باید توجه داشت که هرچند از نظر ظاهری لکه‌های نفتی حذف می‌شوند اما در واقع ترکیبات نفتی هنوز در آب وجود دارند و مشکل اصلی حل نشده است (Adebajo et al, 2003).

در پاکسازی بیولوژیکی، میکروارگانیسم‌ها با استفاده از ترکیبات آلی به عنوان منبع غذایی باعث تغییر در خواص مواد و تجزیه برخی از ترکیبات موجود در پساب‌های نفتی می‌شوند. در روش تجزیه زیستی، میکروب‌ها و باکتری‌ها به قطرات نفتی حمله‌ور شده و سبب تجزیه و هضم ترکیبات نفتی می‌شوند. تجزیه ترکیبات آلی معمولاً به صورت کامل انجام نمی‌گیرد و در نهایت ترکیباتی همچون توده‌های سلولی، دی‌اکسید کربن، آب، هالیدها، نیتروژن، گوگرد و مولکول‌هایی با وزن مولکولی کم مانند الکل، کتون و اسیدهای آلی تشکیل

می‌گردند. از جمله فرآیندهای تصفیه زیستی در صنعت می‌توان به فرآیند لجن فعال، حوضچه‌های هواده و یا تثبیت، راکتورهای فیلمی ثابت و فرآیندهای بی‌هوازی اشاره کرد (طباطبایی قمشه، ۱۳۹۱؛ Efremenko et al, 2005).

۲-۵- فرآیند جذب

در میان فرآیندهایی که برای پاکسازی آلاینده‌های نفتی از محیط آبی به کار گرفته شده است، فرآیند جذب بدلیل سازگاری با محیط‌زیست، صرفه اقتصادی و راندمان مناسب توجه زیادی را به خود اختصاص داده است. فرآیند جذب آلودگی‌های نفتی توسط جاذب‌های مختلف به دو بخش اصلی جذب سطحی^{۱۰} و جذب عمقی^{۱۱} تقسیم می‌گردد که بدلیل انجام همزمان این دو فرآیند، به طور کلی جذب^{۱۲} نامیده می‌شود. در بخش جذب سطحی قطرات نفت در سطح جاذب و به عبارتی فصل مشترک جاذب و آلاینده تجمع می‌یابند، در صورتی که در بخش جذب عمقی قطرات نفت از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌شوند و به داخل جاذب نفوذ می‌کنند. به عبارتی دیگر جاذب قابلیت تبدیل نفت از فرم مایع به نیمه جامد و جامد را میسر می‌گرداند (Karan et al, 2011). فرآیند جذب می‌تواند در هر یک از سیستم‌های مایع-گاز، مایع-مایع، جامد-مایع و جامد-گاز انجام شود. جاذب‌های مورد استفاده جهت جذب مواد نفتی معمولاً در گروه‌های مواد معدنی طبیعی، مواد آلی سنتز شده، مواد غیرآلی و یا ترکیبی از این سه گروه تقسیم‌بندی می‌گردند. در انتخاب مواد جاذب برای پاکسازی ترکیبات نفتی از محیط آبی فاکتورهایی همچون در دسترس بودن، ارزان قیمت بودن، ظرفیت و سرعت بالای جذب آلاینده‌های نفتی، آب‌گریز بودن جاذب، زمان نگهداشت زیاد،

^{۱۰} Adsorption

^{۱۱} Absorption

^{۱۲} sorption

شناورسازی بالا، قابلیت تجزیه زیستی و مقاومت بالای فیزیکی و شیمیایی در مقابل تغییر شکل مؤثر است (Lim and Huang, 2007).

۲-۵-۱- جذب سطحی

فرآیند جذب سطحی با توجه به نوع پیوند بین جاذب و ماده جذب شونده به دو نوع جذب فیزیکی و جذب شیمیایی و از جهت تعداد لایه‌های جذب به دو گروه جذب تک لایه^{۱۳} و جذب چند لایه^{۱۴} تقسیم می‌گردد (Robert and Burwell, 1976). در فرآیند جذب سطحی اتم‌ها، یون‌ها و یا مولکول‌های موجود در محلول، جذب سطح جاذب می‌شوند.

جذب سطحی فیزیکی

در جذب سطحی فیزیکی، جذب بوسیله نیروی الکترواستاتیکی بین جاذب و ماده جذب شونده و نیروی ضعیف واندروالسی ایجاد می‌گردد. نیروی واندروالسی، نیروی فیزیکی بسیار ضعیفی است که سبب جذب دو مولکول به یکدیگر شده اما تبادل الکترونی و تشکیل پیوند شیمیایی را شامل نمی‌شود. زمانی که نیروی جذب مولکولی بین ماده حل شونده و جاذب از نیروی جاذبه بین ماده حل شونده و حلال بیشتر باشد، ماده حل شونده به سطح جاذب جذب خواهد شد. در جذب سطحی فیزیکی ماده جذب شونده در شبکه ساختاری جاذب نفوذ نمی‌کند و در آن حل نمی‌شود بلکه در سطح جاذب باقی می‌ماند و ماهیت شیمیایی ماده جذب شونده به سطح جاذب تغییر نمی‌کند. جذب سطحی فیزیکی معمولاً به صورت چند لایه انجام می‌گیرد. در جذب چند لایه تمامی مولکول‌های جذب شده بر سطح جاذب به طور مستقیم با سطح جاذب در ارتباط نیستند و بیش از یک لایه از مواد جذب شده بر سطح جاذب ایجاد می‌گردد. فرآیند جذب سطحی فیزیکی یک پدیده گرمازا و برگشت پذیر است (Crittenden et al, 2012; Kandasamy et al, 2009).

^{۱۳} monolayer

^{۱۴} multilayer

جذب سطحی شیمیایی

جذب سطحی شیمیایی در اثر فعل و انفعالات شیمیایی که شامل انتقال الکترون و تقسیم آن‌ها در بین جاذب و ماده جذب شونده است رخ می‌دهد و از نوع برگشت ناپذیر است. مولکول‌هایی که با جذب شیمیایی به سطح جاذب متصل شده‌اند دچار تغییر آرایش الکترونی می‌شوند و ماهیت شیمیایی آن‌ها تغییر می‌کند به عبارتی دیگر ترکیبات شیمیایی جدیدی در سطح جاذب ایجاد می‌گردد. در این فرآیند مولکول‌های ماده جذب‌شونده با انرژی بیشتری در مقایسه با جذب فیزیکی به سطح جاذب متصل می‌شوند که این انرژی جذب بسته به نوع واکنش انجام‌شده در محدوده گسترده‌ای تغییر می‌کند. جذب سطحی شیمیایی با توجه به واکنش‌های شیمیایی انجام شده در سطح جاذب می‌تواند گرمازا یا گرماگیر باشد. جذب سطحی شیمیایی عموماً به صورت تک لایه انجام می‌گیرد به عبارتی دیگر هریک از مولکول‌های ماده جذب شونده با یکی از مکان‌های جذب در سطح جاذب اتصال برقرار می‌کند و به طور مستقیم با سطح جاذب در ارتباط است (Crittenden et al, 2012; Kandasamy et al, 2009).

با توجه به توضیحات داده شده، تفاوت جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی را می‌توان در موارد زیر خلاصه کرد:

- در جذب سطحی فیزیکی نیرویی که سبب پیوند ماده جذب شونده به سطح جاذب می‌شود از نوع نیروهای ضعیف و اندروالسی و در جذب سطحی شیمیایی از نوع پیوندهای شیمیایی است. با توجه به مقدار کم انرژی اتصال در جذب فیزیکی، با کاهش دمای سیستم انرژی جنبشی مولکول‌ها کاهش یافته و فرصت برای اتصال بین مولکول‌های ماده جذب‌شونده و سطح جاذب افزایش می‌یابد.
- جذب سطحی فیزیکی عموماً به صورت چندلایه و برگشت‌پذیر و جذب سطحی شیمیایی عموماً به صورت تک لایه و برگشت‌ناپذیر است.

- در جذب سطحی فیزیکی برخلاف جذب سطحی شیمیایی تغییراتی در آرایش الکترونی ماده جذب شونده بوجود نمی‌آید و ماهیت شیمیایی ماده تغییر نمی‌کند.
- ظرفیت جذب در جذب سطحی فیزیکی وابسته به خصوصیات ماده جذب شونده است در حالی که در جذب سطحی شیمیایی به خصوصیات جاذب نیز بستگی دارد.
- فرآیند جذب فیزیکی به طور گسترده در مهندسی محیطزیست بخصوص در فرآیند تصفیه آب کاربرد دارد در حالی که جذب شیمیایی به ندرت مورد استفاده قرار می‌گیرد.

لازم به ذکر است که در اغلب موارد، عملاً پدیده جذب سطحی در نتیجه ترکیبی از جذب فیزیکی و شیمیایی امکان پذیر می‌شود.

۲-۵-۲- ظرفیت جذب جاذب

ظرفیت جذب پارامتری است که به منظور تعیین بیشترین مقدار ماده جذب شونده که جاذب می‌تواند در شرایط آزمایش جذب کند، محاسبه می‌گردد. نتایج نشان می‌دهد که ظرفیت جذب جاذب با چگالی ماده جذب شونده رابطه معکوس دارد به عبارتی دیگر کم بودن چگالی ماده نفتی سبب می‌شود که نفت در عمق کمتری از مایع نفوذ کند و در نتیجه به شکل مطلوب‌تری با جاذب در تماس باشد. همچنین ظرفیت جذب وابسته به سطح جاذب است، هر چه سطح جاذب بزرگتر باشد فضای بیشتری در اختیار ماده جذب شونده قرار می‌گیرد بنابراین ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد (Choi and Cloud, 1992).

پارامتر بازیافت نفت نیز پارامتری برای بیان مقدار وزن نفت بازیابی شده در مقایسه با وزن جاذب است. برخی از جاذب‌های معدنی قابلیت جذب نفت به مقدار دو برابر وزن خود را دارند در حالی که جاذب‌های سنتزی با راندمان بالا ممکن است حتی تا ۳۰ برابر وزن خود نفت جذب کنند. البته باید در نظر داشت که مقدار آب جذب شده نیز مهم است (Wei et al, 2003).

۲-۶- ایزوترم‌های جذب

مدل‌های ایزوترم جذب در حقیقت نشان دهنده مکانیزم جذب و چگونگی واکنش جذب شونده با جاذب می‌باشند.

۲-۶-۱- ایزوترم لانگمویر

ایزوترم لانگمویر در سال ۱۹۱۸ توسط لانگمویر به منظور توصیف و تحلیل فرآیند جذب گازها بر سطوح همگن توسعه یافت. لانگمویر با ترکیب چندین فرضیه این مدل را برای جذب مواد شیمیایی موجود در محلول‌ها بر سطوح جامد به کار گرفت. معادله‌های مدل لانگمویر براساس چندین فرضیه نوشته شده است، این فرضیه‌ها به صورت زیر می‌باشند:

۱. تعداد مکان‌های جذب بر سطوح جاذب ثابت است.

۲. تمامی مکان‌های جذب دارای گروه‌های عاملی مشابه هستند.

۳. این ایزوترم، رفتار نوع L را تشریح می‌کند.

۴. فرآیند جذب به صورت تک لایه انجام می‌پذیرد.

۵. رفتار جذب مستقل از نوع پوشش سطحی جاذب است.

معادلات ریاضی ایزوترم لانگمویر به صورت زیر قابل بیان است:

$$-S + C \leftrightarrow -SC \quad (1-2)$$

$$K_L = \frac{[-SC]}{[-S][C]} \quad (2-2)$$

$$[-SC] = K_L[-S][C] \quad (3-2)$$

$$-S = [S_T] - [-SC] \quad (4-2)$$

$$-SC = \frac{K_L S_T C}{[1 + K_L C]} \quad (5-2)$$

در معادلات (۱-۲) تا (۵-۲) S بیانگر سطح جاذب، C غلظت ماده شیمیایی در محلول $(\frac{mg}{L})$ ، SC بیانگر کمپلکس تشکیل شده از ماده شیمیایی و سطح جاذب $(\frac{mg}{g})$ و S_T بیانگر تمامی مکان‌های جذب موجود بر سطح جاذب است.

در صورتی که پارامترهای SC ، S_T ، K_L و C به ترتیب با پارامترهای q_e ، q_{max} ، b و C_e نمایش داده شوند، معادله (۶-۲) که بیانگر شکل غیرخطی ایزوترم لانگمویر است، حاصل می‌شود:

$$q_e = \frac{b q_{max} C_e}{[1 + b C_e]} \quad (6-2)$$

شکل خطی ایزوترم لانگمویر را می‌توان به صورت معادله (۷-۲) نوشت:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (7-2)$$

با تعریف پارامتر بدون بعد R_L با عنوان ضریب جدایی^{۱۵} می‌توان ایزوترم لانگمویر را بطور دقیق‌تر مورد بررسی و آنالیز قرار داد. ضریب R_L طبق رابطه (۸-۲) تعریف می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (8-2)$$

C_0 بیانگر غلظت اولیه ماده جذب شونده در محلول $(\frac{mg}{L})$ ، q_e مقدار ماده جذب شده بر واحد جرم جاذب در حالت تعادل $(\frac{mg}{g})$ ، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول $(\frac{mg}{L})$ ، q_{max} بیشینه ماده جذب شده بر واحد جرم جاذب در شرایط موجود $(\frac{mg}{g})$ و b ثابت ایزوترم لانگمویر $(\frac{L}{mg})$ است. در صورتی که مقدار ضریب R_L برابر صفر باشد ($R_L = 0$) ایزوترم برگشت‌ناپذیر است، اگر مقدار آن بین صفر و یک باشد

^{۱۵} Separation factor

($0 < R_L < 1$) ایزوترم مطلوب است، مقدار R_L برابر یک ($R_L = 1$) بیانگر خطی بودن ایزوترم و مقدار بزرگتر از یک این ضریب ($R_L > 1$) نشان دهنده نامطلوب بودن ایزوترم است (Evangelou, 1998; Okiel et al, 2011).

۲-۶-۲- ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ با فرض جذب چند لایه‌ای بر روی مکان‌های جذب ناهمگن و دارای انرژی‌های نابرابر به صورت معادلات ریاضی زیر بیان می‌گردد:

$$-S + \frac{1}{n}C \leftrightarrow -SC \quad (۹-۲)$$

$$K_D = \frac{-SC}{\frac{1}{C^n}} \quad (۱۰-۲)$$

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۱۱-۲)$$

در روابط (۹-۲) تا (۱۱-۲) S بیانگر سطح جاذب، $\frac{1}{n}$ ثابت تجربی به منظور خطی‌سازی، C غلظت ماده شیمیایی در محلول ($\frac{mg}{L}$)، SC نشان‌دهنده کمپلکس تشکیل شده از ماده شیمیایی و سطح جاذب ($\frac{mg}{g}$)، K_f و n ثابت‌های فروندلیچ هستند (Evangelou, 1998). K_f نشان دهنده ظرفیت جذب و وابسته به انرژی پیوند و n یک پارامتر تجربی وابسته به شدت جذب و متغیر با توجه به ناهمگنی و غیر یکنواختی سطح جاذب است. شکل خطی ایزوترم فروندلیچ در رابطه (۱۲-۲) نشان داده شده است (Dada et al, 2012).

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (۱۲-۲)$$

شیب خط و عرض از مبدا نمودار $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ ، به ترتیب مقادیر $\frac{1}{n}$ و $\ln K_f$ را نشان می‌دهند. قرار گرفتن مقدار ثابت n در محدوده ۱ تا ۱۰ ($1 < n < 10$) نشان دهنده مناسب بودن فرآیند جذب، نزدیک شدن ثابت n به عدد ۱ به معنای بی اهمیت بودن ناهمگنی سطح جاذب و نزدیک‌تر شدن مقدار این ثابت به

عدد ۱۰، اهمیت بیشتر ناهمگنی سطح جاذب را نشان می‌دهد (Dávila-Jiménez et al, 2005; Goldberg et al, 2005).

۲-۶-۳ - ایزوترم D-R

ایزوترم D-R با فرض جذب بر روی سطوح ناهمگن توسط Dubinin و Radushkevich توسعه یافته است. پارامتر E یا انرژی آزاد جذب در ایزوترم D-R، مستقل از دمای فرآیند، وابسته به طبیعت جاذب و ماده جذب شونده و تعیین کننده نوع فرآیند جذب (فیزیکی و شیمیایی) می‌باشد. در صورتی که مقدار پارامتر E کم‌تر از ۸ کیلوژول بر مول باشد ($E < 8$) فرآیند غالب بر جذب، جذب فیزیکی و اگر مقدار این پارامتر بین ۸ و ۱۶ باشد ($8 < E < 16$) فرآیند جذب، از نوع شیمیایی می‌باشد که به صورت تبادل یونی انجام می‌شود (Chakravarty et al, 2010; Günay et al, 2007). شکل خطی معادله ایزوترم D-R و پارامتر E در روابط (۲-۱۳) تا (۲-۱۵) نشان داده شده است.

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - K_{DR}\varepsilon^2 \quad (2-13)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (2-14)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2-15)$$

q_{\max} بیشینه ماده جذب شده تحت شرایط موجود ($\frac{mg}{g}$)، q_e مقدار ماده جذب شده بر واحد جرم جاذب در غلظت C_e ($\frac{mg}{g}$)، E متوسط انرژی آزاد شده در حین فرآیند جذب ($\frac{J}{mol}$)، K_{DR} ثابت ایزوترم D-R ($\frac{mol^2}{J^2}$)، پارامتر R ثابت جهانی گازها معادل 8.3145 ($J/mol.K$) و T دمای ترمودینامیک بر حسب درجه کلونین ($^{\circ}K$) است (Ding et al, 2012).

۲-۷- سینتیک‌های جذب

سینتیک واکنش بیان کننده‌ی سرعت کاهش غلظت مواد واکنش دهنده، سرعت افزایش غلظت فرآورده‌های آن واکنش و اطلاعاتی در مورد مکانیزم جذب و ثابت‌های سینتیک می‌باشد. سینتیک واکنش به نرخ انجام واکنش و خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد. هر چه نرخ انجام واکنش در یک فرآیند بیش‌تر باشد، زمان مورد نیاز برای تکمیل آن فرآیند کم‌تر است. در این تحقیق برای توصیف سینتیک‌ها، سه مدل مرتبه‌ی صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۷-۱- سینتیک مرتبه صفر

در صورتی که نرخ انجام واکنش مستقل از غلظت ماده واکنش دهنده یا فرآورده باشد، سینتیک واکنش از نوع مرتبه صفر است. طبق روابط زیر در این مدل از سینتیک کاهش غلظت ماده واکنش دهنده با زمان رابطه خطی دارد.



$$-\frac{dC}{dt} = k = -r \quad (۱۷-۲)$$

$$C = C_0 - kt \quad (۱۸-۲)$$

در معادلات (۱۶-۲) تا (۱۸-۲)، $r = \frac{dC}{dt}$ برابر نرخ تغییرات غلظت واکنش دهنده نسبت به زمان t ، $\left(\frac{\text{mg}}{\text{L.hr}}\right)$ ، زمان بر حسب hr و C_0 و C به ترتیب غلظت واکنش دهنده در زمان t و غلظت اولیه واکنش دهنده بر حسب $\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$ و k ثابت واکنش بر حسب $\left(\frac{\text{mg}}{\text{L.hr}}\right)$ می‌باشد.

فرم خطی سینتیک مرتبه صفر به صورت زیر بیان می‌شود.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (۱۹-۲)$$

در رابطه (۱۹-۲)، q_t جرم ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در زمان تماس t بر حسب $(\frac{mg}{g})$ ، α نرخ جذب اولیه $(\frac{g}{mg \cdot min})$ و β ثابت وا جذبی بر حسب $(\frac{g}{mg})$ می‌باشد. با توجه به نمودار q_t بر حسب $\ln(t)$ که به شکل خطی بوده و با استفاده از مقادیر شیب خط و عرض از مبدأ نمودار، ثابت‌های α ، β و ضریب همبستگی R^2 محاسبه می‌گردد (Evangelou, 1998).

۲-۷-۲- سینتیک شبه مرتبه اول

همانطور که در رابطه (۲۰-۲) مشاهده می‌شود در سینتیک شبه مرتبه اول، نرخ انجام واکنش متناسب با غلظت یک واکنش دهنده است و با کاهش غلظت ماده واکنش دهنده، غلظت محصول واکنش افزایش می‌یابد. رابطه (۲۱-۲) و (۲۲-۲) بیانگر آن است که در این مدل سینتیک، $\ln C$ و زمان با یکدیگر رابطه خطی دارند.



$$-\frac{dC}{dt} = kC = -r \quad (21-2)$$

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (22-2)$$

فرم خطی معادله شبه مرتبه اول در رابطه (۲۳-۲) نشان داده شده است.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (23-2)$$

در این رابطه q_e جرم ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه تعادل بر حسب $(\frac{mg}{g})$ ، q_t جرم ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه t بر حسب $(\frac{mg}{g})$ و K_1 ثابت سرعت واکنش شبه مرتبه اول بر حسب (min^{-1}) می‌باشد. با رسم نمودار $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t و استفاده از شیب و عرض از مبدأ نمودار می‌توان مقادیر ثابت سرعت واکنش K_1 و ضریب همبستگی R^2 را محاسبه کرد (Evangelou,)

(1998).

۲-۷-۳ - سینتیک شبه مرتبه دوم

معادلات ارائه شده در روابط (۲-۲۴) تا (۲-۲۶) بیانگر آن است که در مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نرخ انجام واکنش با توان دوم غلظت یک واکنش دهنده متناسب می‌باشد. در این مدل سینتیک، عکس غلظت واکنش دهنده با زمان رابطه خطی دارد.



$$-\frac{dC}{dt} = kC^2 = -r \quad (2-25)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt \quad (2-26)$$

فرم خطی معادله شبه مرتبه دوم در رابطه (۲-۲۷) نشان داده شده است.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2-27)$$

در این رابطه q_e جرم ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه تعادل بر حسب $\left(\frac{mg}{g}\right)$ ، q_t جرم ماده

جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه t بر حسب $\left(\frac{mg}{g}\right)$ و K_2 ثابت سرعت واکنش شبه مرتبه دوم بر

حسب $\left(\frac{g}{mg \cdot min}\right)$ می‌باشد. با رسم نمودار $\frac{t}{q_t}$ بر حسب t ثابت‌های K_2 و R^2 بدست می‌آید (Evangelou,)

(1998; Ho and McKay, 1999).

۲-۸ - حذف آلودگی‌های نفتی با استفاده از جاذب‌ها

در این بخش به برخی از تحقیقات انجام شده در رابطه با حذف آلودگی‌های نفتی توسط جاذب‌ها اشاره شده است.

محققین در سال ۲۰۱۵ به بررسی عملکرد جاذب رس آلی و مونتموریلونیت در خروجی کارخانه روغن خرما (POME)^{۱۶} پرداختند. در این تحقیق سه پارامتر اکسیژن خواهی شیمیایی (COD)، جامدات معلق کل (TSS)^{۱۷} و رنگ مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر بهینه پارامترهای سرعت اختلاط، زمان تماس، دوز جاذب، غلظت اولیه POME و pH به ترتیب ۳۰۰ دور بر دقیقه، ۹۰ دقیقه، ۵ g/L، ۲۵ درصد و pH=۷ بدست آمد. داده‌های بدست آمده از آزمایشات مطابق با مدل ایزوترم جذب لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه اول است. طبق محاسبات انجام گرفته، بیشینه ظرفیت جذب برای COD، TSS و رنگ به ترتیب معادل ۱۴۲۸/۶، ۳۳۳/۳ و ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد (Said et al, 2015).

حذف هیدروکربن‌های نفتی از محلول آبی توسط تفاله نیشکر در سال ۲۰۱۰ توسط براندا^{۱۸} و همکاران انجام گرفت. در شرایطی که غلظت گازوئیل و آن هپتان در محلول ۵٪ باشد، این جاذب قادر به حذف ۹۹٪ از گازوئیل و ۹۰٪ از آن هپتان می‌باشد. در بررسی سینتیک جذب گازوئیل، فرآیند پس از زمان ۵ دقیقه به حالت تعادل رسید و نتایج نشان داد که فرآیند جذب بسیار مطلوب است (Brandão et al, 2010).

در سال ۲۰۰۵ عملکرد سه جاذب پلی‌پروپیلن، پوسته برنج و تفاله نیشکر با دو سایز متفاوت در جذب نفت توسط بیات^{۱۹} و همکاران مورد بررسی قرار گرفت. پلی‌پروپیلن قادر است ۹-۷ برابر وزن خود، نفت را جذب کند. تفاله نیشکر با اندازه مش ۱۸ تا ۴۵، بعد از پلی‌پروپیلن بیشترین ظرفیت جذب را به خود اختصاص داده است و کمترین ظرفیت جذب مربوط به تفاله نیشکر با اندازه مش ۱۴ تا ۱۸ و پوسته برنج می‌باشد. براساس نتایج بدست آمده محققین دریافتند که ویسکوزیته نفت نقش بسیار مهمی در ظرفیت جذب بوسیله جاذب دارد (Bayat et al, 2005).

^{۱۶} Palm Oil mill effluent

^{۱۷} Total Suspended Solids

^{۱۸} Brandao

^{۱۹} Bayat

صیاد امین و همکاران در تحقیقی توانایی جذب سه مشتق نفتی (بنزین، گازوئیل و روغن سوخته) از محیط آبی توسط دو جاذب طبیعی (چوب ممرز و پوسته برنج) و دو جاذب مصنوعی (پودر تایر و الیاف پلی پروپیلن) را مقایسه کردند. از آنجایی که صرفه اقتصادی و توانایی جذب بالا دو پارامتر مهم در انتخاب جاذب است، یک جاذب ترکیبی با نسبت وزنی برابر از مواد مذکور مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که الیاف پلی پروپیلن با جذب ۹۰٪ از آلاینده و پس از آن جاذب ترکیبی دارای بیشترین ظرفیت برای جذب بنزین (ماده دارای بیشترین مقدار جذب) می باشد. با توجه به قیمت بالا و عدم زیست تخریب-پذیری پلی پروپیلن، جاذب ترکیبی به عنوان جاذب مناسب انتخاب گردید. با توجه به نتایج بدست آمده در مرحله بهینه سازی زمان، پس از ۴۰ دقیقه فرآیند جذب بطور کامل انجام گردید و به حالت تعادل رسید. در بررسی عملکرد جاذب ترکیبی، رفتار جذب بیشترین تطابق را با ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۸۳۶ داشت (صیاد امین و همکاران، ۱۳۹۳).

جهت حذف آلودگی های نفتی از محیط آبی سه جاذب بنتونیت، کربن فعال پودری (PAC^{20}) و کربن ته نشین شده (DC^{21}) استفاده گردید. در این تحقیق پارامترهای زمان تماس، وزن جاذب و غلظت ماده جذب شونده مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاکی از آن است که درصد حذف نفت با افزایش زمان تماس و وزن جاذب و کاهش غلظت ماده جذب شونده افزایش می یابد. داده های حاصل از آزمایشات نشان می دهد که بنتونیت و DC نسبت به PAC ظرفیت جذب بالاتری دارند و به ترتیب قادر به حذف ۹۶/۵، ۹۷/۵ و ۸۲/۶ درصد آلاینده می باشند. ایزوترم فروندلیچ مناسب ترین ایزوترم برای فرآیند جذب نفت توسط جاذب های ذکر شده می باشد (Okiel et al, 2011).

طی تحقیقی که توسط رسولی و همکاران انجام گرفت سه جاذب پلی پروپیلن، پودر لاستیک و ترکیب دو

^{۲۰} Powdered Activated Carbon

^{۲۱} Deposited Carbon

جاذب در حذف آلودگی‌های نفتی از محیط آبی مورد بررسی قرار گرفتند. آزمایشات نشان داد که جاذب‌های ذکر شده به ترتیب قادر به جذب ۸/۹، ۳/۱ و ۷/۴ گرم نفت به ازای هر گرم جاذب می‌باشند و بیشترین میزان جذب مربوط به پلی‌پروپیلن است (رسولی و همکاران، ۱۳۸۹).

بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت (SMB^{22}) جهت حذف ۲، ۴ و ۶ تری کلرو فنول (TCP) از خروجی پالایشگاه به کار گرفته شد. آزمایشات نشان داد که میزان جذب TCP توسط جاذب SMB، ۲/۳ برابر بنتونیت سدیک است. آزمایشات انجام شده جهت بررسی سینتیک جذب، نشان داد که پس از ۶ ساعت فرآیند جذب به حالت تعادل رسید. ایزوترم جذب لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه اول بیش‌ترین تطابق را با داده‌های بدست آمده دارند. بیشینه ظرفیت جذب جاذب در دمای ۳۰ درجه سلسیوس، ۷۰/۴۲ میکرومول بر گرم بدست آمد (Anirudhan and Ramachandran, 2014).

۲-۹- نانو ذره آهن صفر ظرفیتی و استفاده از آن در حذف آلاینده‌ها

نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی ($NZVI^{23}$) معمولاً دارای ساختار هسته-پوسته می‌باشند که هسته از جنس آهن صفر ظرفیتی یا همان آهن فلزی و پوسته آن ترکیبی از اکسیدهای آهن (آهن دو و سه ظرفیتی) است (Cook, 2009). هسته نانو ذره از جهت قدرت احیاکنندگی برای واکنش با آلاینده‌های محیط زیستی و پوسته از نظر فراهم کردن مکان برای تشکیل کمپلکس شیمیایی اهمیت دارد. نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به‌خاطر خصوصیات همچون مساحت سطح ویژه بالا، واکنش پذیری بالای سطح و خصوصیات منحصربه‌فرد کاتالیستی در فرآیند حذف آلاینده‌های مختلف در مقایسه با میکرو ذرات آهن کارایی بالاتری دارند.

تاکنون از NZVI به منظور حذف آلاینده‌هایی همچون فسفات (Wen et al, 2014)، کادمیوم (II) (Zhang

²² Surfactant-modified bentonite

²³ Nano Zero-Valent Iron

(Wang et al, 2016) (II) و روی (II) و سرب (II) (Kim et al, 2016) (PCE) تتراکلو اتیلن (et al, 2014)، استفاده گردیده است.

آهن صفر ظرفیتی به دلیل پتانسیل اکسایش-کاهش نسبتاً کم، به عنوان احیاکننده‌ی کم هزینه، مؤثر و دوستدار محیط زیست مورد استفاده قرار گرفته است.



آهن فرور (دوظرفیتی) با به اشتراک گذاشتن الکترون اضافی خود، به آهن فریک (سه ظرفیتی) تبدیل می‌گردد. اکسیژن و آب پذیرندگان معمول الکترون در محیط زیست هستند و موادی همچون بسیاری از آلاینده‌های محیط‌زیستی نیز می‌توانند به عنوان پذیرندگان نهایی الکترون محسوب شوند. برخی از آلاینده‌های آلی از جمله هیدروکربن‌های کلردار با جذب الکترون‌های ناشی از اکسایش، کلرزدایی می‌شوند و به مواد کم خطرتر یا بی‌خطر تبدیل می‌شوند (Zhang, 2003).

تاکنون نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در حذف آلاینده‌های مختلفی از محیط آبی به‌کار رفته است که در زیر به برخی از آن‌ها اشاره شده است.

نورعلی‌وند و همکاران طی تحقیقی از نانو ذره آهن صفر ظرفیتی برای حذف نیترات از محیط آبی استفاده کردند. در این آزمایش پارامترهای pH، زمان تماس و مقدار نانو ذرات به منظور احیاء نیترات در مقیاس پیمانه‌ای بهینه‌سازی گردید و موفولوژی نانو ذره توسط روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف پراش اشعه ایکس (XRD) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. داده‌های بدست آمده از آزمایشات نشان داد که این فرآیند در pH معادل ۲ بهترین درصد حذف را دارد و با گذشت زمان تماس و افزایش نسبت نانو ذرات به نیترات، سرعت احیاء نیترات افزایش می‌یابد بطوریکه پس از ۹۰ دقیقه فرآیند جذب به حالت تعادل می‌رسد و بیش از ۹۰ درصد نیترات احیاء می‌شود (نورعلی‌وند و همکاران، ۱۳۹۱).

محققین در پژوهشی از نانو ذره آهن صفر ظرفیتی به منظور کاهش COD در خروجی کارخانه روغن خرما استفاده کرده‌اند. نانو ذرات استفاده شده، تحت روش‌های مختلفی همچون SEM، XRD و غیره مورد آنالیز قرار گرفتند و نتایج نشان داد که میانگین اندازه ذرات حدود ۴۹ نانومتر و به شکل دولایه می‌باشند. لایه بیرونی پوشیده شده از اکسیدهای آهن و هسته آن شامل عنصر آهن می‌باشد. آزمایشات نشان داد که نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در pH معادل ۲ بهترین عملکرد را داشته است و پس از ۲ ساعت ۸۰ درصد از COD موجود در نمونه حذف شده است (Taha and Ibrahim, 2014).

در تحقیقی دیگر به منظور کاهش COD در پساب پالایشگاه پتروشیمی از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی استفاده گردید. در این تحقیق نانو ذرات مورد استفاده توسط روش‌های SEM، XRD مورد آنالیز قرار گرفته و تأثیر پارامترهای غلظت جاذب و pH بر درصد کاهش COD مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج بدست آمده غلظت جاذب ۰/۱۵g/L و pH معادل ۵ به عنوان شرایط بهینه انتخاب گردید و پس از ۳۰ دقیقه، مقدار COD حدود ۸۰ درصد کاهش یافت. کینتیک فرآیند انجام شده از نوع شبه مرتبه اول می‌باشد (Rasheed et al, 2011).

طی تحقیقی از نانو ذره آهن صفر ظرفیتی جهت حذف کادمیوم از محیط‌های آبی آلوده استفاده شده است. در این تحقیق از نانو ذرات آهن با ابعاد ۸-۱۸ نانومتر و سطح مؤثر $79-59 \text{ m}^2/\text{g}$ با رنگ سیاه و مورفولوژی کروی استفاده گردید. در بررسی پارامترهای میزان نانوذرات، pH محلول، غلظت‌های اولیه مختلف کادمیوم در محلول و زمان آزمایش به ترتیب مقادیر بهینه ۰/۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول، $\text{pH}=7/2$ ، 5 mg/L و زمان تماس ۳۰ دقیقه بدست آمد. نتایج بدست آمده حاکی از تطابق داده‌های حاصل از آزمایش با مدل ایزوترم جذب لانگمویر می‌باشد (مکاری و همکاران، ۱۳۹۳).

۲-۱۰- میکرو-نانوحباب هوا و استفاده از آن در حذف آلاینده‌ها

در سال‌های اخیر تکنولوژی میکرو- و نانوحباب به علت کاربرد گسترده در بسیاری از زمینه‌های علمی بخصوص مهندسی محیط‌زیست توجه زیادی را به خود اختصاص داده است. میکرو- و نانوحباب‌ها (MBs^{۲۴}) و نانوحباب‌ها (NBs^{۲۵}) که به طور مخفف میکرو- و نانوحباب (MNB^{۲۶}) نامیده می‌شوند، حباب‌های ریزی هستند که به ترتیب با قطر ۵۰-۱۰ میکرومتر و کمتر از ۲۰۰ نانومتر، پتانسیل بالایی در پاکسازی محیط-زیست دارند (Agarwal et al, 2011). از خصوصیات میکرو- و نانوحباب‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- اندازه کوچک

لازم به ذکر است که محققین تاکنون در مورد محدوده دقیق اندازه تعریف شده برای میکرو- و نانوحباب‌ها و نانوحباب‌ها به توافق نرسیده‌اند. بلکه بر اساس نوع کاربرد میکرو- و نانوحباب‌ها تعاریف متفاوتی برای آن‌ها ارائه شده است. به عنوان مثال در مطالعات فیزیولوژیکی موجودات زنده، میکرو- و نانوحباب‌ها به حباب‌هایی با قطر ۴۰-۱۰ میکرومتر و در مهندسی مکانیک به حباب‌هایی با قطر ۱۰۰۰-۵۰۰ میکرومتر اطلاق می‌شود. میکرو- و نانوحباب‌ها در مقایسه با میلی-حباب‌ها ویژگی‌های متفاوتی دارند که این موضوع نشأت گرفته از اندازه کوچک آن‌ها است (Li and Tsuge, 2006).

- سطح ویژه بالا

منظور از سطح ویژه، نسبت سطح کل به حجم یا وزن توده می‌باشد. با فرض کروی بودن حباب‌ها، سطح ویژه از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$a = \frac{A}{V} \quad (۲-۲۹)$$

^{۲۴} Microbubbles

^{۲۵} Nanobubbles

^{۲۶} Micro-nano bubble

$$a = \frac{\pi d_b^2}{\left(\frac{1}{6}\right) \pi d_b^3} = \frac{6}{d_b} \quad (۳۰-۲)$$

در روابط (۲۹-۲) و (۳۰-۲) a سطح ویژه (m^{-1})، A مساحت حباب (m^2)، V حجم حباب (m^3) و d قطر حباب بر حسب متر می‌باشد. از آنجایی که سطح ویژه با قطر حباب رابطه معکوس دارد، با کاهش قطر حباب سطح ویژه افزایش می‌یابد، بنابراین میکرو-نانوحباب‌ها با داشتن قطر کم دارای سطح ویژه‌ی بالایی هستند (Li et al, 2013).

- بار سطحی منفی

در هرسلول الکتروفورز میکرووحباب‌ها به سمت الکتروود با بار مخالف حرکت می‌کنند. بار سطحی هر میکرووحباب با توجه به سرعت حرکت آن و مقدار پتانسیل زتا تعیین می‌گردد. در حقیقت به علت ایستایی بالای میکرووحباب‌ها مقدار پتانسیل زتای آن‌ها را می‌توان به راحتی اندازه‌گیری کرد و در آب مقطر مقدار آن حدود ۳۵- میلی ولت است. بنابراین می‌توان گفت که میکرووحباب‌ها در رنج وسیعی از pH بار منفی دارند و در واقع قسمتی از ثبات نانوحباب‌ها به بار الکتریکی سطح حباب مربوط می‌شود (Takahashi, 2005).

- ایستایی بالا و سرعت آهسته بالا آمدن

نانوحباب‌ها به علت ایستایی بالا و سرعت آهسته بالا آمدن ماه‌ها در آب باقی می‌مانند و به یک‌باره منفجر نمی‌شوند که این موضوع بیانگر پیوند هیدروژنی قوی در بین نانوحباب‌ها است. بار سطحی و سرعت بالا آمدن حباب‌ها فاکتورهای اصلی در تشخیص خصوصیات میکرووحباب‌ها و نانوحباب‌ها است (Agarwal et al, 2011).

- فشار داخلی زیاد و انحلال زیاد گازها

با کاهش قطر حباب، فشار داخلی حباب افزایش می‌یابد و با افزایش فشار داخلی، انحلال‌پذیری نانوحباب‌ها

در آب افزایش می‌یابد. بنابراین از آنجایی که با افزایش فشار داخلی انحلال گاز در مایع افزایش می‌یابد، نرخ کوچک شدن میکروحباب‌ها نسبت به ماکروحباب‌ها بیشتر است (Tsuge, 2014).

- افزایش اکسیژن محلول در آب

در حضور میکرو-نانو-حباب‌ها، میزان اکسیژن محلول در آب به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. به علت تأثیر اکسیژن محلول بر فعالیت‌های بیولوژیکی و مواد آلی، میکرو-نانو-حباب‌ها می‌توانند سبب بهبود تصفیه بیولوژیکی هوازی در آب‌های زیرزمینی شوند (Tsuge, 2014).

- تولید رادیکال‌های آزاد

اندازه میکرو-حباب‌ها به علت انحلال گازهای درونی در آب و ایستایی بالا به تدریج کاهش می‌یابد. در اثر انحلال و متلاشی شدن میکرو-حباب‌ها، نانو-حباب‌ها بوجود می‌آیند و در طی این فرآیند رادیکال‌های آزاد تولید می‌گردند که به علت واکنش‌پذیری بالا به عنوان ضد باکتری و ضدبومورد استفاده قرار می‌گیرند (Takahashi, 2009).

با توجه به خصوصیات ذکر شده محققین از میکرو-نانو-حباب‌ها در زمینه‌ی گندزدایی آب (Li and Tsuge, 2006)، تجزیه آلاینده‌های آلی از قبیل فنول (Li et al, 2009)، پرورش صدف‌های خوراکی و حلزون (Nakayama, 2006)، پاکسازی سطح جامدات (Wu et al, 2008) و تصفیه پساب‌ها (Yamasaki et al, 2009) استفاده کرده‌اند.

در این قسمت به تعدادی از مطالعات انجام شده در رابطه با حذف آلاینده‌ها توسط میکرو-نانو-حباب‌ها اشاره می‌گردد.

ژنگ^{۲۷} و همکاران در سال ۲۰۱۵، به بررسی تأثیر میکرو-حباب اوزون بر تصفیه فاضلاب کارخانه لیاف

^{۲۷} Zheng

اکرولیک پرداختند. بر اساس آزمایشات انجام شده، نتایج حاکی از آن است که حذف COD فاضلاب توسط میکروحباب اوزون نسبت به ماکروحباب اوزون ۲۵٪ بیشتر بوده است. محققین دلیل این امر را حلالیت بیشتر میکروحباب اوزون، تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل و زتا پتانسیل بیشتر میکرو حباب‌ها گزارش کردند (Zheng et al, 2015).

لی^{۲۸} و همکاران در سال ۲۰۰۹ به منظور حذف فنول که یکی از متداول‌ترین و فراوان‌ترین آلاینده‌ها در فاضلاب صنعتی است، از تکنولوژی فروپاشی میکروحباب‌ها استفاده کردند. در این تحقیق تأثیر pH محلول و نوع گاز استفاده شده در تولید میکروحباب‌ها بر حذف فنول مورد بررسی قرار گرفت. محققین در این تحقیق توانستند حدود ۶۰٪ از فنول را در مدت زمان ۲ ساعت توسط میکرو حباب هوا کاهش دهند. نتایج نشان داد که رادیکال هیدروکسیل نقش مهمی در تجزیه فنول ایفا کرده و هم‌چنین با کاهش pH محلول از ۴ به ۲، نرخ کاهش فنول به میزان قابل توجهی افزایش یافته است. سینتیک فرآیند حذف فنول از نوع شبه مرتبه اول بوده و ثابت سینتیک (k) بطور خطی با افزایش غلظت H^+ در محلول افزایش می‌یابد. پس از انجام آزمایشات دریافتند که میکرو حباب اکسیژن با مقدار k معادل $1/6 h^{-1}$ ، در مقایسه با میکروحباب هوا و نیتروژن بیشترین مقدار k را به خود اختصاص داده است (Li et al, 2009).

محققین در سال ۲۰۰۸ از تکنولوژی میکروحباب اوزون به منظور افزایش سرعت انتقال جرم اوزون و افزایش بازده اکسیداسیون پساب نساجی استفاده کردند. نتایج حاصل از آزمایشات انجام شده به منظور مقایسه عملکرد میکروحباب و حباب معمولی بیانگر آن است که زمان مورد نیاز برای حذف ۸۰ درصد رنگ توسط میکروحباب و حباب معمولی اوزون به ترتیب ۱۴۰ و ۲۸۰ دقیقه است. هم‌چنین میکروحباب اوزون توانست بیش از ۲۰ درصد از COD پساب نساجی را حذف کند (Chu et al, 2008).

^{۲۸} Li

فصل ۳

مواد و روش‌ها

۳-۱- مقدمه

نانوذرات به علت سطح ویژه و واکنش پذیری بالا و میکرو-نانوحبابها نیز به دلیل خاصیت اکسیدکنندگی بالا در حذف آلایندهها از محیط آبی بسیار پرکاربرد هستند. در این فصل به معرفی مواد مورد استفاده در آزمایشات، پارامترهای مورد بررسی و روش اندازه گیری آنها، آماده سازی نمونهها، مراحل بهینه سازی پارامترهای مورد نظر و شرح آنالیزهای انجام شده بر روی نمونهها پرداخته شده است. به منظور افزایش دقت و کاهش درصد خطا در انجام آزمایشات، تمامی آزمایشها حداقل با سه بار تکرار انجام گردید.

۳-۲- مواد

- گازوئیل استفاده شده در آزمایشات از پالایشگاه شهید محمد منتظری اصفهان تهیه گردید و مشخصات آن در جدول ۳-۱ ارائه گردیده است (ASTM D1298):

جدول ۳-۱: مشخصات گازوئیل

| چگالی در دمای ۱۵/۶ °C (Kg/m ³) | محدوده دمای جوش (°C) | نقطه اشتعال (°C) | رنگ |
|--|----------------------|------------------|-------------|
| ۸۶۰-۸۲۰ | ۱۵۰-۳۹۰ | حداقل ۵۶ | زرد کهربایی |

- میکرو-نانوحباب هوا توسط دستگاه مولد هیدرودینامیکی میکرو-نانوحباب به شماره ثبت اختراع ۸۳۹۹۸ در آزمایشگاه تحقیقاتی نانو سیالات در محیطهای متخلخل دانشگاه صنعتی شاهرود تهیه گردید.

- نانو ذره آهن صفر ظرفیتی خریداری شده از شرکت انستیتو پاستور ایران است.
- HCL و NaOH مورد استفاده جهت تنظیم pH نمونهها از شرکت مرک آلمان خریداری گردید.
- آب شهری مورد استفاده در آزمایشات جهت تولید آب حاوی میکرو-نانوحباب دارای خصوصیات زیر می باشد (جدول ۳-۲):

جدول ۳-۲: مشخصات آب شهری

| pH | کدورت (NTU) | دما (°C) | هدایت الکتریکی (μs) | اکسیژن محلول (ppm) | جامدات محلول کل (ppm) |
|------|----------------|-------------|------------------------|-----------------------|--------------------------|
| ۸/۵۶ | ۰/۴۱ | ۲۲ | ۶۱۷ | ۳/۰۱ | ۴۱۱ |

۳-۳- روش اندازه‌گیری پارامتر COD

از جمله پارامترهایی که برای تخمین میزان مواد آلی موجود در پساب بکار می‌رود، می‌توان به پارامتر COD اشاره کرد. بطور کلی پارامتر COD بیانگر میزان اکسیژن مورد نیاز برای اکسیداسیون شیمیایی مواد آلی قابل تجزیه و غیرقابل تجزیه در محلول است (Metcalf and Eddy, 2003).

برای تعیین میزان COD، از ویال‌های حاوی پتاسیم دی کرومات به عنوان ماده اکسیدکننده استفاده می‌شود. ویال‌های مورد استفاده در سه گروه زیر دسته بندی می‌گردند:

۱. ویال Low: این ویال به منظور تعیین COD نمونه‌هایی به کار می‌رود که COD آن در محدوده

۰-۱۵۰ mg/L قرار دارد. در صورت استفاده از این ویال‌ها ۲ میلی‌لیتر از نمونه مورد نظر در ویال ریخته شده و مخلوط می‌گردد.

۲. ویال Middle: برای تعیین COD نمونه‌هایی با مقدار COD در محدوده ۰-۱۵۰۰ mg/L از ویال

Middle استفاده می‌گردد. در جهت تعیین COD، ۲ میلی‌لیتر از نمونه به ویال اضافه می‌گردد.

۳. ویال High: در صورتی که COD نمونه در محدوده ۰-۱۵۰۰۰ mg/L باشد، ویال High به کار

می‌رود. در ویال High، ۰/۲ میلی‌لیتر نمونه با مایع درون ویال مخلوط می‌گردد.

با توجه به آزمایشات آزمون و خطای انجام شده، برای اندازه‌گیری COD نمونه‌های اولیه آلوده به گازوئیل

از ویال High و پس از انجام فرآیند مورد نظر و آزمایش مربوطه از ویال Middle استفاده گردید. پس از

اضافه کردن حجم مورد نیاز از نمونه‌ها به ویال‌ها توسط سمپلر، ویال‌ها به منظور رسیدن به دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در داخل راکتور COD، (AQUALYTIC مدل AL125) قرار گرفته و در ادامه نمونه به مدت ۱۲۰ دقیقه در راکتور باقی مانده تا واکنش‌های شیمیایی مورد نیاز رخ دهد. پس از خارج کردن ویال‌ها از راکتور و هم دما شدن با محیط، COD نمونه‌ها توسط دستگاه COD متر AQUALYTIC مدل AL100 قرائت گردید.

۳-۴- روش اندازه‌گیری پارامتر TDS

از انحلال جامدات، مایعات و گازها در آب، مواد محلول حاصل می‌شوند که در دو گروه آلی یا معدنی طبقه بندی می‌گردند (پوی و همکاران، ۱۳۸۳). جهت اندازه‌گیری TDS محلول‌های موردنظر از دستگاه TDS متر Lutron مدل YK-2001CT استفاده گردید.

۳-۵- روش تهیه نمونه آب آلوده به گازوئیل (بخش محلول گازوئیل)

در این تحقیق به منظور پایدار شدن و خروج بخش قابل تبخیر و فرار، گازوئیل به مدت ۴۸ ساعت در محیط باز قرار داده شد. برای انجام آزمایش‌ها نمونه‌ی آب آلوده به گازوئیل تهیه گردید. روش تهیه بدین صورت بود که در ابتدا گازوئیل با آب شهری مخلوط شده و سپس به مدت ۲۴ ساعت در محیط آزمایشگاه قرار داده شده است. در انتها ترکیب حاصل به مدت ۳۰ دقیقه بر روی لرزاننده DRAGON LAB مدل SK-330-Pro با سرعت ۴۵۰ دور بردقیقه قرار گرفت. در ادامه به منظور جداسازی بخش محلول و نامحلول گازوئیل در آب، نمونه حاصل از اختلاط کامل گازوئیل و آب شهری را درون قیف جداکننده ریخته و بعد از مدت زمان ۲ ساعت نمونه‌ی حاوی بخش محلول گازوئیل در آب، از قسمت پایین قیف جداکننده جدا گردید (شکل ۳-۱). مقدار COD نمونه حاوی بخش محلول گازوئیل در آب توسط دستگاه COD متر اندازه‌گیری گردید و معادل ۱۱۰۰۰ میلی‌گرم برلیتر بود. لازم به ذکر است که از این نمونه در تمامی

آزمایشات به عنوان آب آلوده به گازوئیل (بخش محلول گازوئیل) استفاده گردید.



شکل ۳-۱: مخلوط آب و گازوئیل در قیف جداکننده

۳-۶- روش بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر عملکرد میکرو-نانوحباب هوا جهت کاهش COD و TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی

مبنای انتخاب میکرو-نانوحباب هوا به عنوان عامل اکسیدکننده به قرار زیر می‌باشد:

- از جمله ویژگی میکرو-نانوحباب‌ها که آن‌ها را از حباب‌های معمولی متمایز کرده است می‌توان به اندازه کم، سطح ویژه خاص و ایستایی بالا اشاره کرد.
- میکرو-نانوحباب‌ها در زمینه معلق سازی نانو ذرات در سیالات و تصفیه پساب‌ها، تجزیه آلاینده‌های آلی از قبیل فنول، گندزدایی آب، پاکسازی سطح جامدات و به عنوان ضد باکتری و ضدبو استفاده شده‌اند.
- آزمایشات اولیه جهت اطمینان از مناسب بودن میکرو-نانوحباب هوا در جهت کاهش COD بخش

محلول گازوئیل در محیط آبی انجام گردید.

۳-۶-۱- روند کلی آزمایش

در تمامی آزمایشات به منظور بررسی تأثیر میکرو-نانوحباب هوا بر پارامترهای COD و TDS، نمونه آب آلوده به گازوئیل (نمونه تهیه شده در بخش ۳-۵) با نسبت مشخص و برابر از آب شهری و آب حاوی میکرو-نانوحباب هوا مخلوط گردیده است. به عبارتی دیگر در هر مرحله از آزمایش دو نوع نمونه تهیه گردید که نمونه اول از اختلاط نمونه آب آلوده و آب شهری (نمونه شاهد با COD معادل ۱۵۰۰ ppm) و نمونه دیگر از اختلاط نمونه آب آلوده و آب حاوی میکرو-نانوحباب هوا تهیه گردیده است. در ادامه نمونه‌ها در مدت زمان‌های مشخص به منظور اختلاط بر روی لرزاننده با سرعت ۴۰۰ دوربردقیقه قرار گرفتند. پس از اتمام زمان مورد نظر و پایان آزمایش، COD و TDS نمونه‌ها اندازه‌گیری و درصد کاهش COD و TDS بخش محلول گازوئیل در آب محاسبه گردید.

۳-۶-۲- بررسی تأثیر pH محلول

در بررسی تأثیر pH، در ابتدا pH آب شهری و آب حاوی میکرو-نانوحباب هوا با استفاده از HCL ۱ درصد و NaOH، ۰/۱ مولار تنظیم و با دستگاه pH متر Lutron مدل YK-2001CT اندازه‌گیری گردید و سپس با نسبت مشخص و یکسان با نمونه آب آلوده به گازوئیل (با COD اولیه ۱۱۰۰۰ ppm) مخلوط شدند، به طوری که نمونه شاهد با COD معادل ۱۵۰۰ ppm تهیه گردید. جهت بررسی تأثیر pH محلول بر پارامترهای COD و TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی، آب شهری و آب حاوی میکرو-نانو حباب هوا در pH های ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ مورد بررسی قرار گرفتند. در ادامه نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه بر روی لرزاننده قرار گرفتند. در انتهای آزمایش پس از خواندن COD و TDS نهایی نمونه، میزان تغییرات COD و TDS بخش محلول گازوئیل در آب محاسبه گردید.

۳-۶-۳- بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده (گازوئیل)

در دومین مرحله از آزمایشات به بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر پارامترهای TDS و COD بخش محلول گازوئیل در آب پرداخته شد. در این مرحله آزمایشات تحت شرایط pH بهینه بدست آمده از مرحله قبل، COD اولیه نمونه ۱۱۰۰۰ ppm و مدت زمان اختلاط ۵ دقیقه بر روی لرزاننده با سرعت ۴۰۰ دور بردقیقه انجام گرفت. از اختلاط نمونه آب آلوده به گازوئیل با آب شهری و آب حاوی میکرو-نانوحباب هوا نمونه‌های شاهد با COD اولیه ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه گردید. پس از انجام آزمایش بر اساس روش ذکر شده، COD و TDS نمونه‌های مخلوط شده با آب حاوی میکرو-نانوحباب هوا اندازه‌گیری گردید و براساس محاسبه میزان تغییرات این دو پارامتر، درصد حذف دو پارامتر مذکور محاسبه گردید.

۳-۷-۷- روش بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر عملکرد نانو ذره آهن صفر ظرفیتی جهت کاهش COD و TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی

مبنای انتخاب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی به عنوان جاذب به قرار زیر می‌باشد:

- در دسترس بودن، قیمت مناسب برای تولید، سطح ویژه و واکنش پذیری بالا از جمله دلایل اصلی در انتخاب این ماده به عنوان جاذب است.
- نانو ذره آهن صفر ظرفیتی تاکنون در حذف آلاینده‌هایی همچون ترکیبات آلی کلردار، آفت‌کش‌ها، نیترات و یون‌های فلزی مثل کروم شش ظرفیتی و آرسنیک سه ظرفیتی به کار گرفته شده است.
- آزمایشات اولیه جهت اطمینان در استفاده از این نانو ذره به منظور کاهش COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی انجام گردید.

۳-۷-۱- روند کلی آزمایش

با توجه به غلیظ بودن نمونه آب آلوده به گازوئیل تهیه شده موضوع بخش ۳-۵، نمونه مورد نظر توسط آب

شهری رقیق گردیده و نمونه‌ای با COD اولیه ۱۵۰۰ ppm بدست آمده و از این نمونه در تمامی آزمایشات استفاده گردید. در شروع آزمایشات، براساس مطالعات پیشین انجام گرفته توسط محققین، دوز نانو ذره آهن صفر ظرفیتی به عنوان جاذب ۰/۱ گرم برلیتر در نظر گرفته شد. به عبارتی دیگر به هر ۲۰ میلی لیتر از نمونه اولیه، مقدار ۲ میلی گرم جاذب اضافه گردید. در بررسی دو پارامتر COD و TDS بخش محلول گازوئیل در آب، آزمایشات اولیه مربوط به مراحل بهینه‌سازی تحت شرایط pH معادل ۸/۵ (pH اولیه نمونه)، غلظت جاذب ۰/۱ گرم برلیتر و اختلاط به مدت ۶۰ دقیقه بر روی لرزاننده با سرعت ۵۵۰ دور بردقیقه انجام گرفت. در ادامه، بهینه‌سازی پارامترهای pH، زمان تماس، دوز جاذب و غلظت اولیه آلاینده مورد بررسی قرار گرفت. در انتها پس از اتمام آزمایش به منظور جداسازی نانو ذره آهن صفر ظرفیتی به مدت ۳۰ دقیقه از سانتریفیوژ Centurion Scientific مدل K2042 با سرعت ۶۰۰۰ دور بردقیقه استفاده گردید. pH نمونه‌ها با استفاده از HCL ۱ درصد و NaOH، ۰/۱ مولار تنظیم و بوسیله دستگاه pH متر اندازه‌گیری گردید. پس از انجام آزمایشات، با قرائت مقدار COD و TDS نمونه‌ها تغییرات دو پارامتر مذکور مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۷-۲ - بررسی تأثیر pH محلول

با توجه به تأثیر قابل توجه پارامتر pH بر فرآیند جذب، در اکثر تحقیقات انجام شده در مرحله اول به بهینه‌سازی پارامتر pH پرداخته شده است. تمامی آزمایشات مربوط به بررسی تأثیر پارامتر pH در شرایط COD اولیه معادل ۱۵۰۰ ppm، دوز ۰/۱ g/L و زمان تماس ۶۰ دقیقه انجام گردید. در این مرحله تأثیر pH های ۳، ۵، ۷ و ۹ محلول مورد بررسی قرار گرفت. پس از تنظیم pH اولیه نمونه‌ها، در هر ظرف، ۲۰ میلی لیتر آب آلوده و ۲ میلی گرم جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی ریخته شد و به مدت ۶۰ دقیقه بر روی لرزاننده با سرعت ۵۵۰ دور بردقیقه قرار گرفت. پس از اتمام زمان تماس مورد نظر و جداسازی جاذب از نمونه توسط سانتریفیوژ، میزان COD و TDS نهایی نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید.

۳-۷-۳- بررسی تأثیر مدت زمان تماس بین جاذب و محلول

دومین پارامتر که در مراحل بهینه‌سازی مورد بررسی قرار گرفت، پارامتر زمان تماس بین جاذب و محلول است. بهینه‌سازی پارامتر زمان تماس بین جاذب و محلول در شرایط COD اولیه نمونه ۱۵۰ ppm، pH بهینه بدست آمده از مرحله قبل و دوز جاذب ۰/۱ g/L انجام گردید. زمان‌های تماس ۱، ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در انتها نانو ذره آهن صفر ظرفیتی از نمونه‌ها جدا گردید و نمونه به دست آمده جهت تعیین مقادیر COD و TDS مورد آنالیز قرار گرفت. شایان ذکر است در بهینه‌سازی پارامتر زمان، برای جلوگیری از ایجاد خطا در آزمایشات و افزایش دقت، سرعت عمل در انجام آزمایشات از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

۳-۷-۴- بررسی تأثیر دوز جاذب

پس از بهینه‌سازی پارامتر pH و زمان تماس، به بررسی پارامتر دوز جاذب پرداخته شد. در این مرحله به منظور بررسی تأثیر دوز جاذب بر پارامترهای COD و TDS بخش محلول گازوئیل در آب، آزمایشات تحت شرایط COD اولیه نمونه ۱۵۰ ppm، سرعت اختلاط ۵۵۰ دور بر دقیقه، pH و زمان تماس بهینه بدست آمده از مراحل قبل انجام گردید. جاذب در دوزهای ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. پس از اتمام زمان آزمایش و جدا کردن جاذب از نمونه، مقادیر پارامترهای مذکور اندازه‌گیری گردید.

۳-۷-۵- بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده (گازوئیل)

در آخرین مرحله از آزمایشات به بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر COD و TDS بخش محلول گازوئیل در آب پرداخته شد. آزمایشات در شرایط بهینه pH، زمان تماس و دوز جاذب که در مراحل قبل بدست آمده انجام گردید. در این مرحله با رقیق‌سازی نمونه آب آلوده به گازوئیل با COD اولیه معادل ۱۱۰۰۰ ppm

توسط آب شهری، نمونه‌هایی با CODهای اولیه متفاوت ۱۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی-گرم بر لیتر تهیه و مورد بررسی قرار گرفت. تمامی نمونه‌ها در مدت زمان بهینه بدست آمده با سرعت ۵۵۰ دور بر دقیقه بر روی لرزاننده قرار گرفتند. پس از اتمام زمان آزمایش به منظور جداسازی نانو ذره از محلول، نمونه‌ها در سانتریفیوژ قرار گرفتند و در پایان مقدار COD و TDS آن‌ها قرائت گردید.

۳-۸- محاسبه درصد کاهش COD و TDS در آب آلوده به گازوئیل

میزان کاهش COD و TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی به ترتیب با استفاده از روابط (۱-۳) و (۲-۳) محاسبه گردید.

$$R(\%) = \left(\frac{COD_i - COD_f}{COD_i} \right) * 100 \quad (1-3)$$

$$A = TDS_i - TDS_f \quad (2-3)$$

R درصد کاهش COD، COD_i و COD_f به ترتیب COD اولیه و نهایی نمونه‌ها برحسب ppm، A میزان کاهش TDS برحسب ppm، TDS_i و TDS_f مقادیر TDS اولیه و نهایی نمونه‌ها برحسب ppm می‌باشند.

۳-۹- محاسبه ظرفیت جذب جاذب (نانو ذره آهن صفر ظرفیتی)

به منظور محاسبه ظرفیت جذب جاذب که بیانگر مقدار گازوئیل جذب شده به ازای واحد جرم جاذب می‌باشد، از رابطه (۳-۳) استفاده گردید.

$$q = \frac{(COD_i - COD_f) * V}{m} \quad (3-3)$$

در این رابطه q بیانگر ظرفیت جذب جاذب برحسب $\frac{\text{جرم آلاینده (mg)}}{\text{جرم جاذب (g)}}$ ، m جرم جاذب بر حسب g و V حجم

نمونه بر حسب L می‌باشد.

۳-۱۰- محاسبه ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب

پس از اتمام آزمایشات مربوط به مراحل بهینه سازی پارامترها در فرآیند جذب، سه مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و D-R مورد بررسی قرار گرفت و ثابت‌های مربوط به هر ایزوترم محاسبه گردید. در ادامه سه مدل سینتیکی مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی و ثابت‌های آنها نیز محاسبه گردید. با توجه به ضریب همبستگی بدست آمده در محاسبات مربوط به ایزوترم‌ها و مدل‌های سینتیکی مشخص گردید که فرآیند جذب مورد بررسی با کدام ایزوترم و مدل سینتیکی تطابق بیشتری دارد.

۳-۱۱- Dynamic Light Scattering (DLS)

انجام آزمون‌های DLS به علت توسعه چشم‌گیر کاربرد نانو مواد در محصولات و محلول‌های مختلف و اهمیت شناخت اندازه، پراکندگی و پایداری محصولات امری اجتناب‌ناپذیر است. روش DLS، روشی فیزیکی به منظور اندازه‌گیری نانو ذرات پخش شده در یک حلال با غلظت مشخص می‌باشد.

در این تحقیق توسط دستگاه Particle Size Analyzer ساخت شرکت Cordouan فرانسه مدل Vasco3 با دقت اندازه‌گیری ۰/۵ نانومتر تا ۱ میکرومتر توزیع اندازه نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و میکرو-نانوحباب هوا در دو مرحله قبل و پس از آزمایش بر حسب تعداد، حجم و شدت پراکندگی ذرات در آزمایشگاه مرکزی فردوسی مشهد اندازه‌گیری گردید.

۳-۱۲- اندازه گیری پتانسیل زتا

در این تحقیق به منظور بررسی پایداری و تحرک پذیری حباب‌ها و نانو ذرات، پتانسیل زتا و تحرک پذیری میکرو-نانوحباب‌ها و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در دو مرحله قبل و پس از آزمایش اندازه‌گیری گردید. پتانسیل زتا و تحرک پذیری نمونه‌ها توسط دستگاه زتا پتانسیل متر ساخت شرکت CAD فرانسه مدل Zeta Compact در آزمایشگاه مرکزی فردوسی مشهد مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱۳ - SEM) Scanning Electron Microscopy

میکروسکوپ الکترونی، میکروسکوپی است که در آن به جای نور از پرتوی الکترونی تولید شده توسط تفنگ الکترونی یا کائنده الکترونی و به جای عدسی نوری از لنز مغناطیسی که قادر به تغییر و جابجایی پرتو الکترونی است، استفاده می‌شود.

میکروسکوپ الکترونی روبشی یا SEM، قابلیت عکس‌برداری از سطوح با بزرگنمایی ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰ برابر و بسته به نوع نمونه قدرت تفکیکی در حد ۳ تا ۱۰۰ نانومتر را دارا می‌باشد. اساس کار میکروسکوپ الکترونی روبشی بر اساس روبش سطح نمونه توسط پرتو الکترونی در سه بخش زیر خلاصه می‌شود:

- اندرکنش یا تأثیر متقابل پرتوی الکترونی و مواد
- تولید و کنترل مشخصه‌های پرتو الکترونی در میدان‌های الکتریکی و الکترومغناطیسی
- آشکار سازی پرتوهای ساطع شده از سوی ماده در اثر اندرکنش آن با پرتوی الکترونی ورودی

کائنده الکترونی با قطرناچیز و الکترون‌هایی با انرژی‌های در محدوده چند صد الکترون ولت تا ده‌ها هزار الکترون ولت در سطح نمونه کائونی شده و سطح را به صورت خطوط موازی می‌روبد. در اثر برخورد الکترون‌های کائنده با سطح نمونه پدیده‌های فیزیکی گوناگونی از جمله پدید آمدن الکترون‌های ثانویه، الکترون‌های برگشتی و پرتوی X ایجاد می‌گردد. در این دستگاه، تصویر نقاط مختلف سطح روبش شده نمونه و یا تعیین طیف عنصرهای موجود در آن، با جمع آوری هر دسته از این الکترون‌ها و یا پرتو X تابیده شده و استفاده از آشکارسازهای مناسب تهیه می‌گردد. در اثر برخورد الکترون‌هایی با انرژی بالا به یک نمونه جامد، اشعه X (مشخصه اتم‌های موجود در نمونه) تولید می‌گردد. تشخیص عناصر حاضر در نمونه با اندازه‌گیری طول موج (یا انرژی) هر پرتو X مشخصه منتشر شده و تعیین مقدار حضور عنصر در نمونه با اندازه‌گیری تعداد هر نوع پرتو X منتشر شده در هر ثانیه امکان پذیر است.

دلایل برتری میکروسکوپ الکترونی روبشی نسبت به میکروسکوپ‌های نوری عبارتند از:

۱. بزرگنمایی بسیار بیشتر و قدرت تفکیک پذیری بهتر

قدرت تفکیک پذیری در دستگاه SEM وابسته به طول موج پرتو به کار رفته در آن است.

۲. عمق میدان بیشتر در شرایط یکسان بزرگنمایی و تفکیک پذیری

با استفاده از این ویژگی سطح ناهموار نمونه و یا توپوگرافی آن مورد بررسی قرار می‌گیرد. عمق میدان تصویر به دست آمده از SEM حدود ۳۰۰ برابر عمق میدان یک تصویر به دست آمده از میکروسکوپ نوری است.

۳. اطلاع از ترکیبات شیمیایی سطح نمونه

با استفاده از سخت افزارهای مناسب اطلاعات مفیدی از ترکیبات شیمیایی سطح نمونه در هنگام مشاهده بدست می‌آید.

بنابر توضیحات داده شده در مورد روش SEM، در پژوهش حاضر این روش به منظور آنالیز سطح جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی مورد استفاده قرار گرفت. در این روش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Hitachi Su3500 ساخت کشور ژاپن، سطح و توزیع اندازه نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در آزمایشگاه شهید بهشتی تهران مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱۴- XRD) X-ray powder diffraction

روش XRD بر پایه‌ی خاصیت موجی اشعه X استوار است. با توجه به فاصله کم (در حدود چند آنگستروم) بین هسته اتم‌ها در یک شبکه کریستالی، بازتاب اشعه ایکس از این صفحات متوالی سبب تداخل سازنده یا ویرانگر امواج X می‌شود. با استفاده از فرمول براگ می‌توان فاصله صفحات کریستالی، اندازه و نوع سلول واحد را بدست آورد. قانون براگ به صورت $n\lambda = 2d\sin\theta$ است و پارامترهای d ، θ ، λ و n به ترتیب بیانگر

فاصله بین صفحات کریستالی، زاویه برخورد پرتو تابشی به صفحه اتمی، طول موج اشعه ایکس تابشی و یک عدد صحیح (معمولاً ۱ در نظر گرفته می‌شود) می‌باشند. شدت پرتو X بازتابیده شده بر اساس تابعی از زاویه پراش 2θ و جهت نمونه، اندازه‌گیری می‌شود.

از جمله کاربردهای روش XRD می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- تعیین خصوصیات کریستالی مواد
- شناسایی مواد معدنی که با روش‌های نوری قابل تشخیص نیستند.
- اندازه‌گیری میزان خلوص ماده
- اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌های نازک و چندلایه

با استفاده از دستگاه پراش X (XRD) ساخت شرکت Philips هلند مدل PW1730 در آزمایشگاه بیم گستر تابان تهران ترکیبات موجود در نانو ذره آهن صفر ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفت.

فصل ۴

نتایج و بحث

۴-۱- مقدمه

در این تحقیق، امکان حذف بخش محلول گازوئیل در آب و کاهش COD و TDS آن توسط میکرو-نانوحباب هوا و نانو ذره آهن صفر ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه بهینه‌سازی پارامترهای pH و غلظت اولیه آلاینده در صورت استفاده از میکرو-نانوحباب هوا و بهینه‌سازی پارامترهای pH، زمان تماس، دوز جاذب و غلظت اولیه آلاینده در صورت استفاده از جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی با هدف کاهش COD و TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی انجام گردید. در این بخش تمامی نتایج به دست آمده از آزمایشات، تحلیل نتایج، محاسبات مربوط به مدل‌های ایزوترم و سینتیک جذب و نتایج حاصل از آنالیزها گزارش گردیده است.

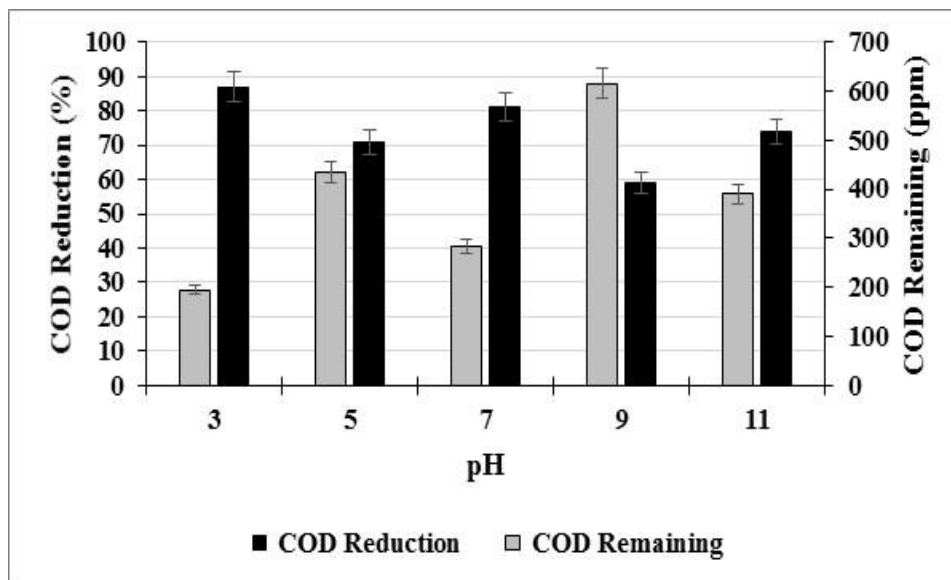
۴-۲- نتایج حاصل از بررسی تأثیر پارامترهای مختلف در فرآیند کاهش COD و TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی توسط میکرو-نانوحباب هوا

۴-۲-۱- تأثیر pH محلول

pH محلول یکی از مهم‌ترین فاکتورها در تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی محلول است. در این قسمت به بررسی تأثیر pH اولیه محلول (pHهای معادل ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) بر پارامترهای COD و TDS بخش محلول گازوئیل در آب توسط میکرو-نانوحباب هوا پرداخته شده است.

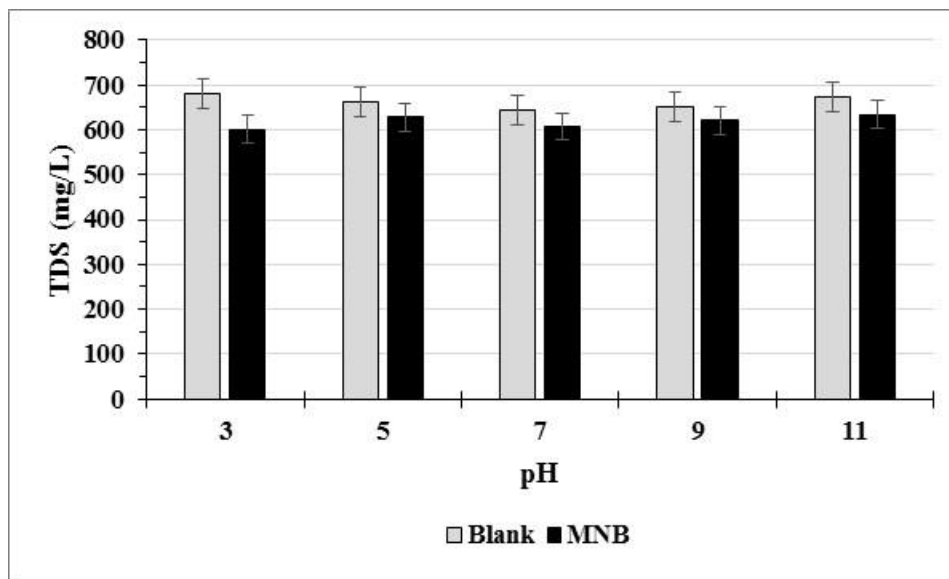
همانطور که در شکل ۴-۱ مشاهده می‌شود، تغییرات دو پارامتر درصد حذف COD و مقدار COD نهایی نمونه نسبت به pH محلول ترسیم گردیده است. با توجه به داده‌های بدست آمده مشاهده می‌شود که میکرو-نانوحباب هوا با ۵۹٪ حذف COD، کمترین بازده را در pH=۹ داشته و توانسته COD نمونه را حدود ۹۰۰ ppm کاهش دهد. هرچند در pH=۳ بیشترین درصد حذف COD (۸۷٪) اتفاق افتاده اما بطور کلی بین درصد حذف‌های بدست آمده در تمامی pHها بجز pH=۹ تفاوت چشمگیری وجود ندارد و تمامی این مقادیر در محدوده ۷۱-۸۷ درصد قرار می‌گیرند. براساس مطالعات پیشین انجام گرفته، پارامتر pH تأثیر

قابل ملاحظه‌ای بر نرخ تجزیه و حذف هیدروکربن‌ها ندارد (Wang and Zhang, 2009). در نتیجه به دلایل نزدیک بودن $\text{pH}=7$ به شرایط معمول آب، اضافه کردن کمترین مقدار اسید به نمونه و درصد حذفی نزدیک به بیش‌ترین درصد حذف، $\text{pH}=7$ با راندمان حذف ۸۱٪ و COD نهایی ۲۸۵ppm به عنوان pH بهینه انتخاب گردید.



شکل ۴-۱: تأثیر pH بر کاهش COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از MNB (COD اولیه نمونه ۱۵۰۰ppm و زمان اختلاط ۵ دقیقه)

همانطور که در شکل ۴-۲ مشاهده می‌شود نمودار مربوط به تأثیر pH بر TDS نمونه‌ها در دو حالت حضور و عدم حضور میکرو-نانوحباب هوا ترسیم گردیده است. با توجه به میزان اسید و باز اضافه شده به نمونه‌ها و قدرت انحلال‌پذیری متفاوت یون‌ها در pH های مختلف، TDS نمونه‌ها تغییر کرده است و بیشینه آن مربوط به pH های معادل ۳ و ۱۱ می‌باشد. همچنین در بررسی تأثیر pH اولیه بر پارامتر TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی نتایج بدست آمده بیانگر آن است که بطور کلی حضور میکرو-نانوحباب هوا سبب کاهش TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی شده اما این میزان کاهش، بسیار کم بوده و قابل چشم-پوشی است. بنابراین می‌توان گفت میکرو-نانوحباب هوا تأثیری بر مقدار یون‌های موجود در محلول ندارد.



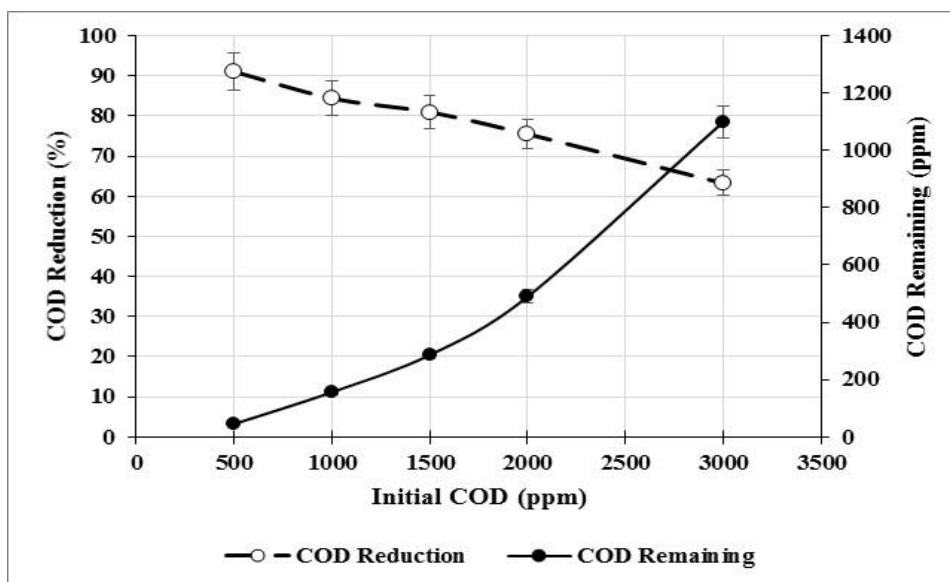
شکل ۴-۲: تأثیر pH بر کاهش TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از MNB (COD اولیه نمونه ۱۵۰۰ ppm و زمان تماس ۵ دقیقه)

۴-۲-۲- تأثیر غلظت اولیه آلاینده

در دومین گام از مراحل بهینه‌سازی، به بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر پارامترهای COD و TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی در حضور میکرو-نانوحباب هوا پرداخته شده است. روند آزمایش در بخش ۳-۶-۳ شرح داده شده است. در این بخش نمونه آب آلوده به گازوئیل با COD اولیه ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در شرایط بهینه pH=۷ (بدست آمده از مرحله قبل) و مدت زمان اختلاط ۵ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفت.

با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل ۴-۳ مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه آلاینده، درصد حذف COD بخش محلول گازوئیل در آب توسط میکرو-نانوحباب هوا کاهش می‌یابد. میکرو-نانوحباب‌ها و رادیکال‌های آزاد تولید شده در اثر متلاشی شدن میکرو-حباب‌ها، سبب اکسید شدن هیدروکربن‌های نفتی شده و COD نمونه آب آلوده به گازوئیل را کاهش می‌دهند. با افزایش غلظت اولیه آلاینده، مقدار هیدروکربن‌های نفتی افزایش می‌یابد و به عبارتی دیگر نسبت مقدار هیدروکربن‌های نفتی به میکرو-

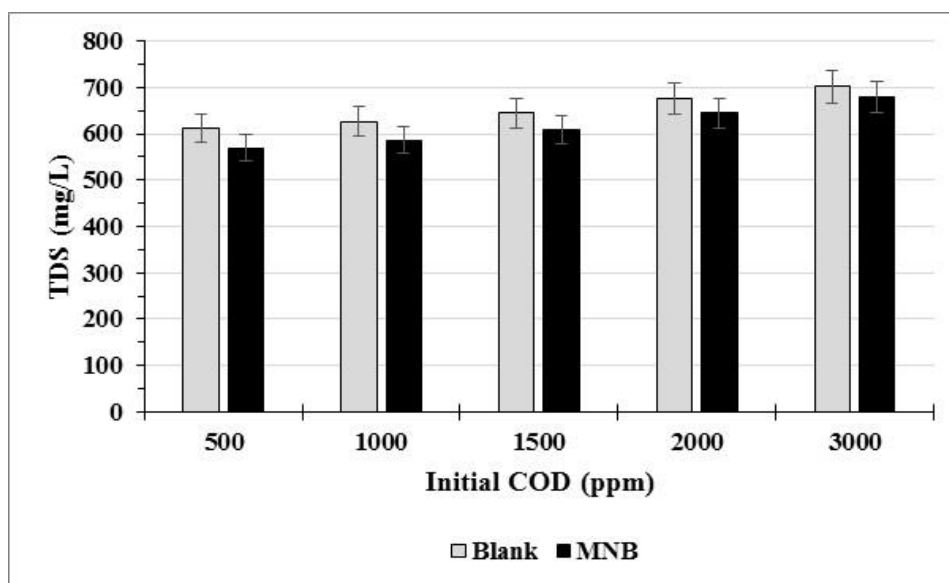
نانوحباب‌ها و رادیکال‌های آزاد موجود در نمونه افزایش یافته و در نتیجه توانایی میکرو-نانوحباب‌ها در کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب کاهش می‌یابد. بنابراین همانطور که مشاهده می‌شود بیش‌ترین درصد حذف COD مربوط به پایین‌ترین غلظت اولیه (۵۰۰ ppm) و معادل ۹۱ درصد است و میکرو-نانوحباب هوا توانسته COD نهایی را به مقدار ۴۵ ppm برساند. در بالاترین غلظت اولیه آلاینده (۳۰۰۰ ppm) کمترین درصد حذف (معادل ۶۳٪) اتفاق افتاده و میکرو-نانوحباب هوا قابلیت کاهش COD به مقدار ۱۹۰۰ ppm را داشته است. نتایج بدست آمده در این مرحله، مطابق نتایج بدست آمده توسط محققین دیگر (کاهش درصد حذف آلاینده با افزایش غلظت اولیه آلاینده) می‌باشد (Ebrahimi et al, 2016).



شکل ۳-۴: تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر کاهش COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از MNB (pH=۷)، زمان اختلاط ۵ دقیقه

نتایج به دست آمده در طول آزمایش بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر پارامتر TDS بخش محلول گازوئیل در آب در شکل ۴-۴ ترسیم گردید. در هر دو ستون مربوط به حضور و عدم حضور میکرو-نانوحباب هوا، با افزایش غلظت اولیه آلاینده و در نتیجه افزایش غلظت یون‌ها و هیدروکربن‌های نفتی محلول، TDS نمونه‌ها افزایش یافته است. همانطور که مشاهده می‌شود حضور میکرو-نانوحباب هوا سبب کاهش TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی شده اما به علت اختلاف بسیار کم بین مقادیر، این اختلاف قابل چشم‌پوشی

است.



شکل ۴-۴: تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر کاهش TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از MNB (pH=7).
زمان اختلاط ۵ دقیقه)

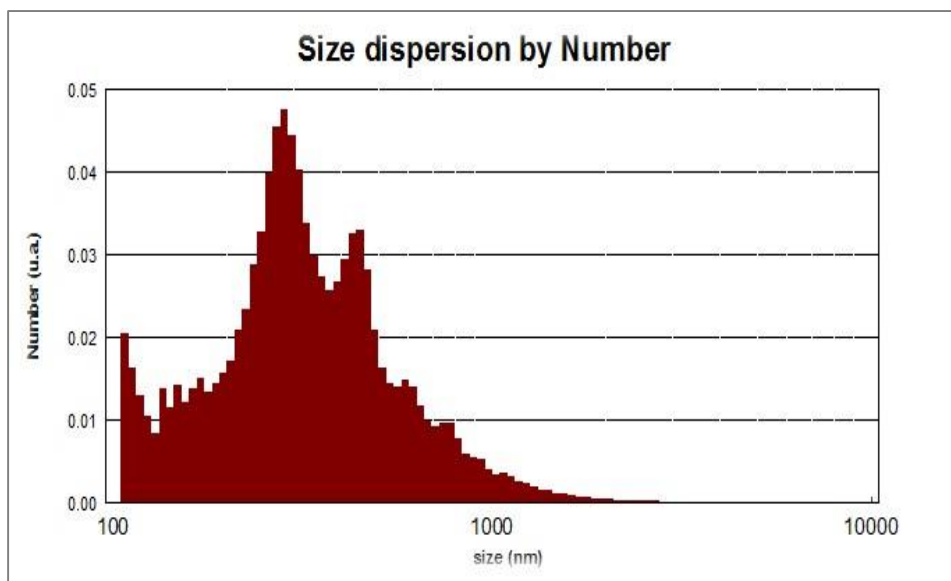
با توجه به نتایج بدست آمده در مراحل بهینه‌سازی فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی، میکرو-نانوحباب هوا در نمونه‌ای تحت شرایط pH=7، COD اولیه نمونه شاهد ۵۰۰ ppm و زمان تماس ۵ دقیقه توانسته ۹۱ درصد از COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی را حذف کند اما بر پارامتر TDS نمونه‌ها تأثیر قابل ملاحظه‌ای نداشته است.

۴-۳- بررسی مکانیسم فرآیند کاهش COD و TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی توسط میکرو-نانوحباب هوا

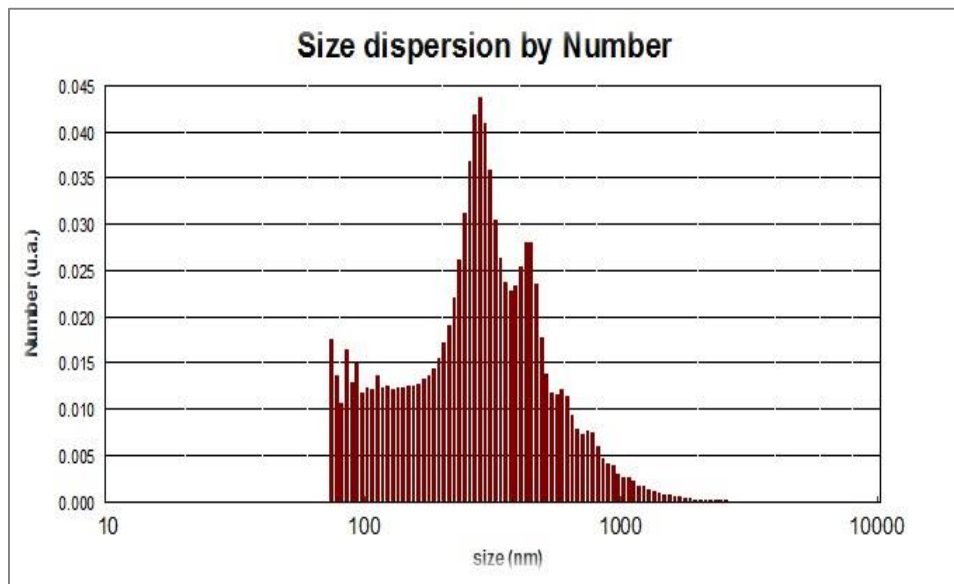
پس از انجام آزمون DLS و پتانسیل زتا، نتایج توزیع اندازه حباب‌ها، پتانسیل زتا و تحرک پذیری حباب‌ها در آب حاوی میکرو-نانوحباب هوا و نمونه نهایی آب آلوده تصفیه شده به وسیله میکرو-نانوحباب هوا مورد بررسی قرار گرفت.

۴-۳-۱- توزیع اندازه حباب‌ها

نتایج حاصل از توزیع اندازه حباب‌ها در دو حالت قبل و پس از آزمایش در جدول ۴-۱ آورده شده است. به منظور کاهش درصد خطا، آنالیزها با حداقل ۳ بار تکرار انجام شده‌اند. همانطور که در شکل ۴-۵ مشاهده می‌شود اندازه میکرو-نانوحباب‌ها در $pH=7$ به طور کلی در محدوده ۱۰۰-۱۰۰۰ نانومتر قرار دارد و قطر قسمت عمده حباب‌ها با توجه به قطر میانگین اندازه‌گیری شده بر حسب تعداد ۴۲۷/۶۹ نانومتر گزارش شده است. همچنین اندازه حباب‌ها در نمونه نهایی آب آلوده تصفیه شده به وسیله میکرو-نانوحباب هوا در pH معادل ۸/۵ (نهایی محلول پس از آزمایش) نیز همانند آب حاوی میکرو-نانو حباب هوا در محدوده ۱۰۰-۱۰۰۰ نانومتر قرار دارد (شکل ۴-۶). اما نکته حائز اهمیت آن است که میانگین قطر حباب‌ها بر اساس تعداد معادل ۳۷۸/۸۹۴ نانومتر می‌باشد به عبارتی دیگر میانگین قطر حباب‌ها کاهش یافته است. دلیل این امر را می‌توان این‌گونه توجیه نمود که میکرو حباب‌ها در فرآیند تصفیه بخش محلول گازوئیل از آب نقش مهم‌تری را ایفا کرده‌اند و با کاسته شدن از تعداد میکرو حباب‌ها میانگین قطر حباب‌ها کاهش یافته است.



شکل ۴-۵: توزیع اندازه میکرو-نانوحباب هوا ($pH=7$)



شکل ۴-۶: توزیع اندازه حباب‌ها در نمونه نهایی آب آلوده تصفیه شده به وسیله میکرو-نانوحباب هوا (pH اولیه معادل ۷، زمان اختلاط ۵ دقیقه و COD اولیه نمونه معادل ۱۵۰۰ ppm)

جدول ۴-۱: توزیع اندازه میکرو-نانوحباب‌های هوا در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب بر حسب nm (pH=۷، زمان اختلاط ۵ دقیقه و COD اولیه نمونه معادل ۱۵۰۰ ppm)

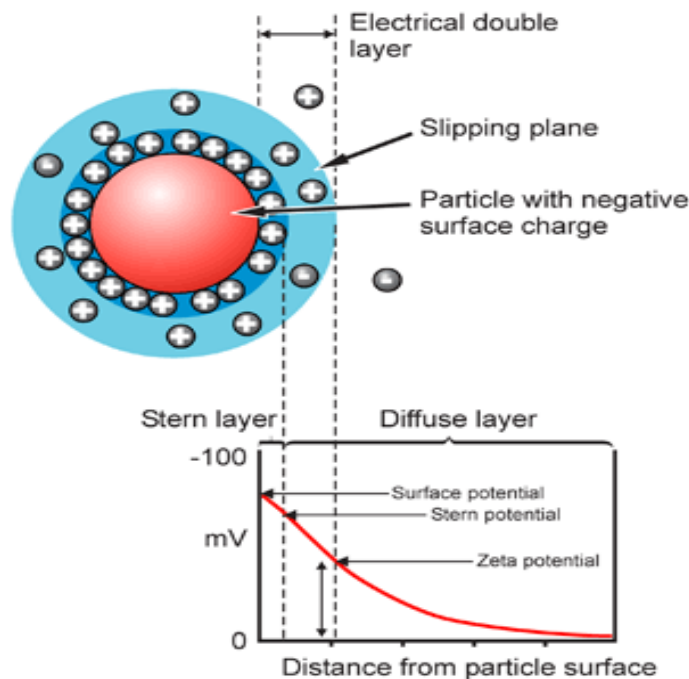
| میانگین | ۵ | ۴ | ۳ | ۲ | ۱ | |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| قبل از آزمایش | - | - | ۴۳۳/۶۳ | ۳۷۵/۱۴ | ۴۷۴/۳۰ | |
| پس از آزمایش | ۴۲۸/۴۷ | ۳۷۴/۶۶ | ۳۲۷/۹۳ | ۴۱۱/۱۰ | ۳۵۲/۵۷ | |

۴-۳-۲ - پتانسیل زتا حباب‌ها

پتانسیل زتا

هر ذره در داخل سیال دارای بار سطحی است و همواره در اطراف سطح ذرات باردار، غلظت یون‌های با بار مخالف افزایش می‌یابد. این امر منجر به احاطه شدن سطح ذره توسط یک لایه اضافی از یون‌ها در دور ذره می‌شود که لایه بوجود آمده در دور ذره را می‌توان به دو قسمت تقسیم نمود. در لایه درونی که لایه استرن نامیده می‌شود، یون‌ها به شکل کاملاً متراکم در کنار یکدیگر جای گرفته‌اند و امکان جابجایی و آزادی یون‌ها در لایه بیرونی نسبت به این لایه بیشتر است. هنگامی که ذره درون سیال حرکت می‌کند، لایه‌های تشکیل

شده نیز به همراه آن جابجا می‌شوند و می‌توان یک فاصله فرضی که اصطلاحاً فاصله هیدرودینامیکی نامیده می‌شود، بین ذره و محیط سیال تصور کرد. این لایه فرضی تشکیل شده در اطراف ذره را لایه‌ی مضاعف و پتانسیل موجود در فاصله هیدرودینامیکی را پتانسیل زتا می‌نامند (شکل ۴-۷). مهم‌ترین فاکتور در تعیین اندازه پتانسیل زتا، pH است؛ تا جایی که اعلام مقدار پتانسیل زتا در صورت مشخص نبودن مقدار pH معنی ندارد (قرایلو و مرادده، ۱۳۹۴).

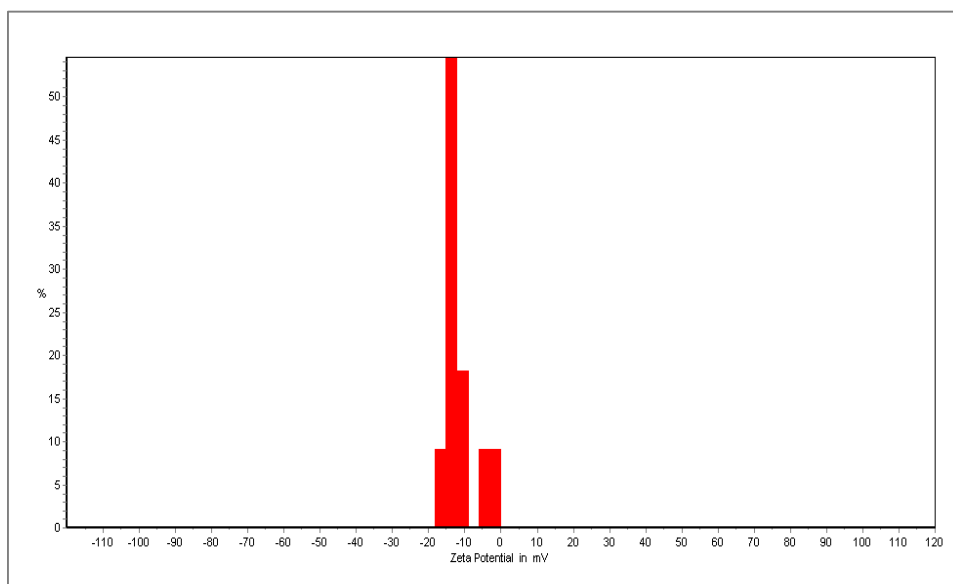


شکل ۴-۷: پتانسیل الکتریکی ذره کلئیدی با بار منفی (Takahashi, 2005)

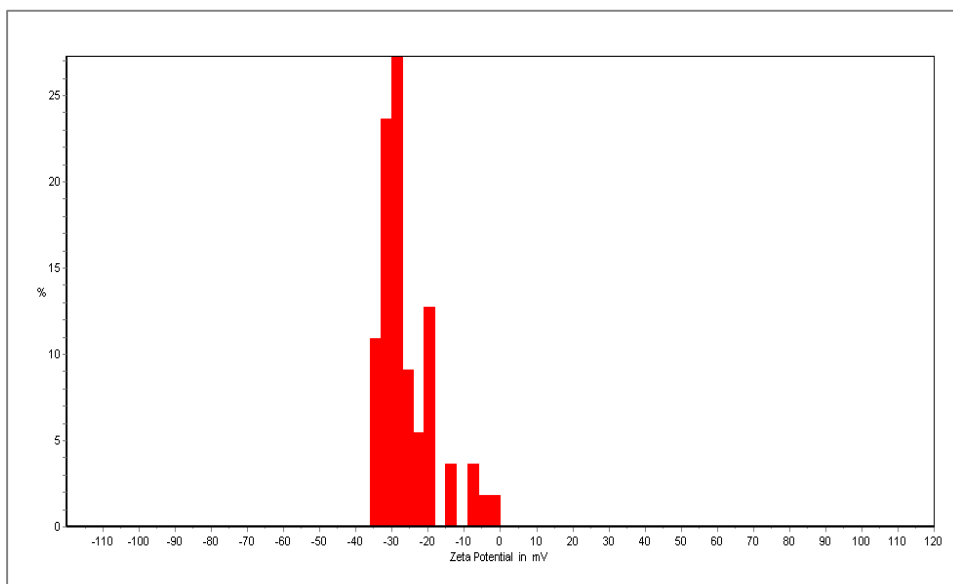
با توجه به مقدار پتانسیل زتا می‌توان پایداری ذرات کلئیدی را مشخص نمود. پایداری ذرات را می‌توان در چهار گروه ناپایداری در سطح وسیع، به‌طور نسبی پایدار، تقریباً پایدار و بسیار پایدار طبقه بندی کرد که به ترتیب دارای پتانسیل زتا در محدوده $0 - \pm 10 \text{ mV}$ ، $\pm 20 - \pm 10 \text{ mV}$ ، $\pm 30 - \pm 20 \text{ mV}$ و بیشتر از 30 mV + و کمتر از 30 mV - می‌باشند (Patel and Agrawal, 2011).

نتایج حاصل از آزمون زتاپتانسیل در دو مرحله قبل و پس از آزمایش در جدول ۴-۲ گزارش گردیده است. همانطور که در شکل ۴-۸ مشاهده می‌شود میانگین پتانسیل زتا برای آب حاوی میکرو-نانوحباب هوا در

pH معادل ۷ برابر ۸/۶۳- میلی‌ولت است. مقدار پتانسیل زتا در نمونه نهایی آب آلوده تصفیه شده به وسیله میکرو-نانوحباب هوا در pH معادل ۸/۵ (pH نهایی محلول پس از آزمایش) برابر ۲۴/۳۶۵- میلی‌ولت می‌باشد (شکل ۴-۹). به منظور افزایش دقت آزمایش و کاهش خطا، آزمون پتانسیل زتا با حداقل سه مرتبه تکرار انجام گردید. نتایج بدست آمده در دو مرحله قبل و بعد از آزمایش بیانگر آن است که پس از آزمایش پتانسیل زتا افزایش یافته و نمونه نسبت به حالت اولیه پایدارتر شده است و در محدوده تقریباً پایدار قرار گرفته است. با توجه به اینکه پتانسیل زتا به بار سطحی حباب و مقدار یون‌های OH^- و H^+ بستگی دارد و با افزایش pH زتاپتانسیل نمونه افزایش می‌یابد (Takahashi, 2005) بنابراین دلیل افزایش زتا پتانسیل در نمونه پس از آزمایش را می‌توان مکانیسم حاکم در حذف COD توسط میکرو-نانوحباب هوا که منجر به افزایش pH محلول می‌شود، اعلام کرد.



شکل ۴-۸: تغییرات پتانسیل زتای میکرو-نانو حباب هوا (pH=۷)



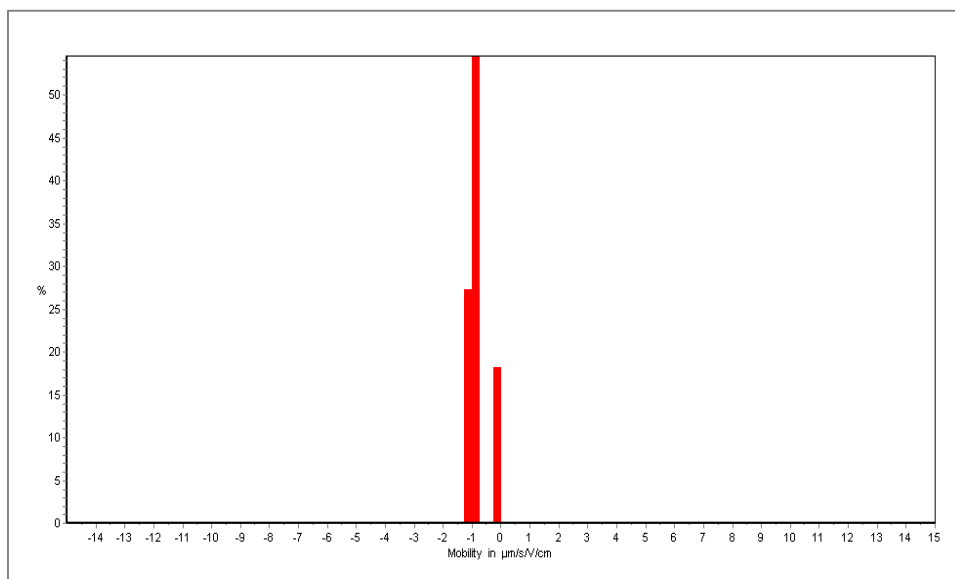
شکل ۴-۹: تغییرات پتانسیل زتا نمونه نهایی آب آلوده تصفیه شده به وسیله میکرو-نانوحباب هوا (pH اولیه معادل ۷، زمان اختلاط ۵ دقیقه و COD اولیه نمونه معادل ۱۵۰۰ ppm)

جدول ۴-۲: تغییرات پتانسیل زتا میکرو-نانوحباب‌های هوا در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب بر حسب mV (pH=۷، زمان اختلاط ۵ دقیقه و COD اولیه نمونه معادل ۱۵۰۰ ppm)

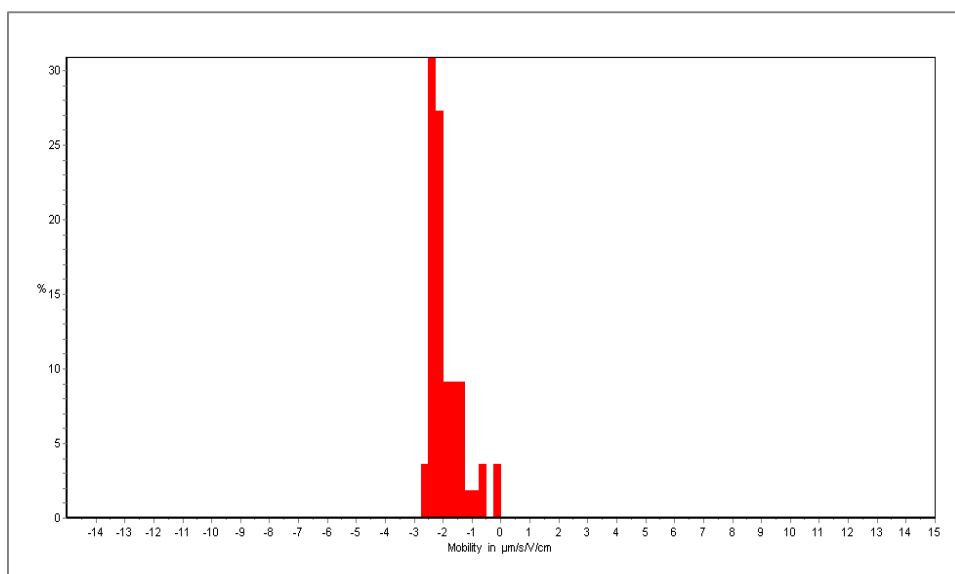
| میانگین | ۴ | ۳ | ۲ | ۱ | |
|---------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| -۸/۶۳ | - | -۵/۹۵ | -۱۱/۰۷ | -۸/۸۵ | قبل از آزمایش |
| -۲۴/۳۶۵ | -۲۲/۹۸ | -۲۳/۵۱ | -۲۵/۹۹ | -۲۴/۹۸ | پس از آزمایش |

۴-۳-۳- تحرک حباب‌ها

متوسط تحرک حباب‌ها در آب حاوی میکرو-نانوحباب هوا (شکل ۴-۱۰) و نمونه نهایی آب آلوده تصفیه شده به وسیله میکرو-نانوحباب هوا (شکل ۴-۱۱) به ترتیب برابر مقادیر $-۰/۶۴۶$ و $-۱/۸۱۲۵ \mu\text{m/s/V/cm}$ می‌باشد که این نتایج نشان‌دهنده آن است که با توجه به کاهش اندازه حباب‌ها در نمونه نهایی آب آلوده تصفیه شده به وسیله میکرو-نانوحباب هوا (جدول ۴-۱) و باقی ماندن میکرو-نانوحباب‌های با اندازه کوچکتر پس از آزمایش، تحرک‌پذیری حباب‌ها افزایش یافته است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری تحرک حباب‌ها در دو حالت قبل و پس از آزمایش در جدول ۴-۳ ارائه گردیده است.



شکل ۴-۱۰: تغییرات تحرک پذیری میکرو-نانو حباب هوا (pH=۷)



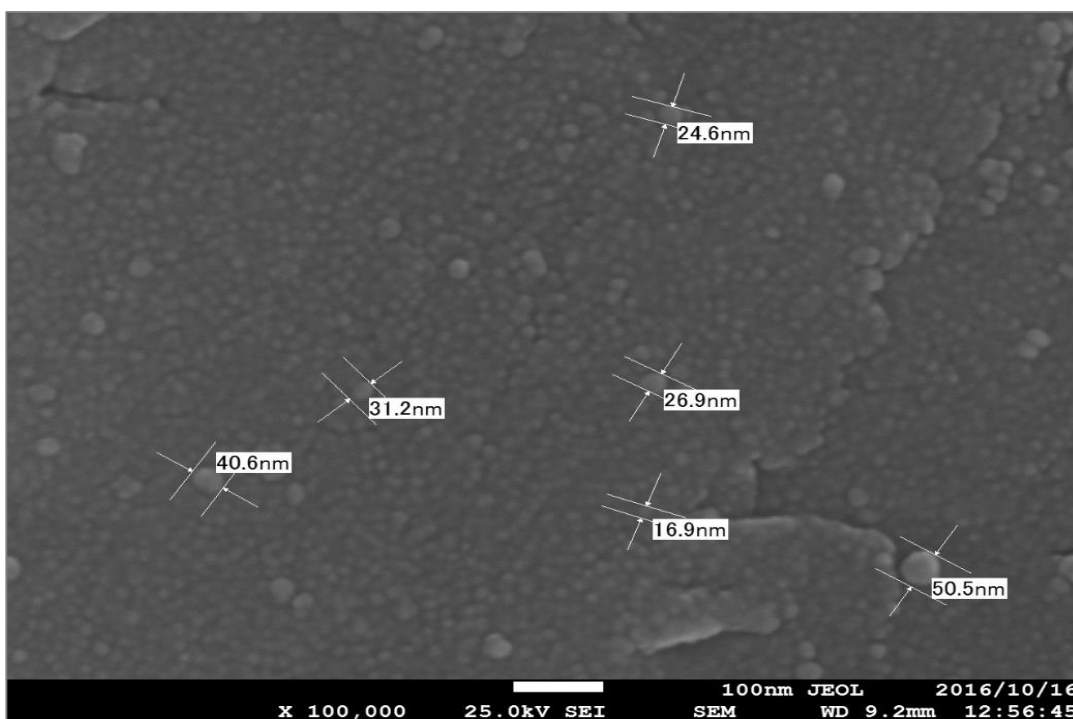
شکل ۴-۱۱: تغییرات تحرک پذیری نمونه نهایی آب آلوده تصفیه شده به وسیله میکرو-نانوحباب هوا (pH اولیه معادل ۷، زمان اختلاط ۵ دقیقه و COD اولیه نمونه معادل ۱۵۰ ppm)

جدول ۴-۳: تغییرات تحرک پذیری میکرو-نانوحباب‌های هوا در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب بر حسب $\mu\text{m/s/V/cm}$ (pH=۷، زمان اختلاط ۵ دقیقه و COD اولیه نمونه معادل ۱۵۰ ppm)

| میانگین | ۴ | ۳ | ۲ | ۱ | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|--|
| قبل از آزمایش | - | -۰/۴۵ | -۰/۸۳ | -۰/۶۶ | |
| پس از آزمایش | -۱/۷۱ | -۱/۷۵ | -۱/۹۳ | -۱/۸۶ | |

۴-۴- بررسی خصوصیات نانو ذره آهن صفر ظرفیتی با استفاده از روش SEM و XRD

تصویر حاصل از SEM (شکل ۴-۱۲) نشان می‌دهد که نانوذره آهن صفر ظرفیتی مورد استفاده در آزمایشات در مقیاس نانو می‌باشد و دارای قطر میانگین ۳۲ نانومتر است.

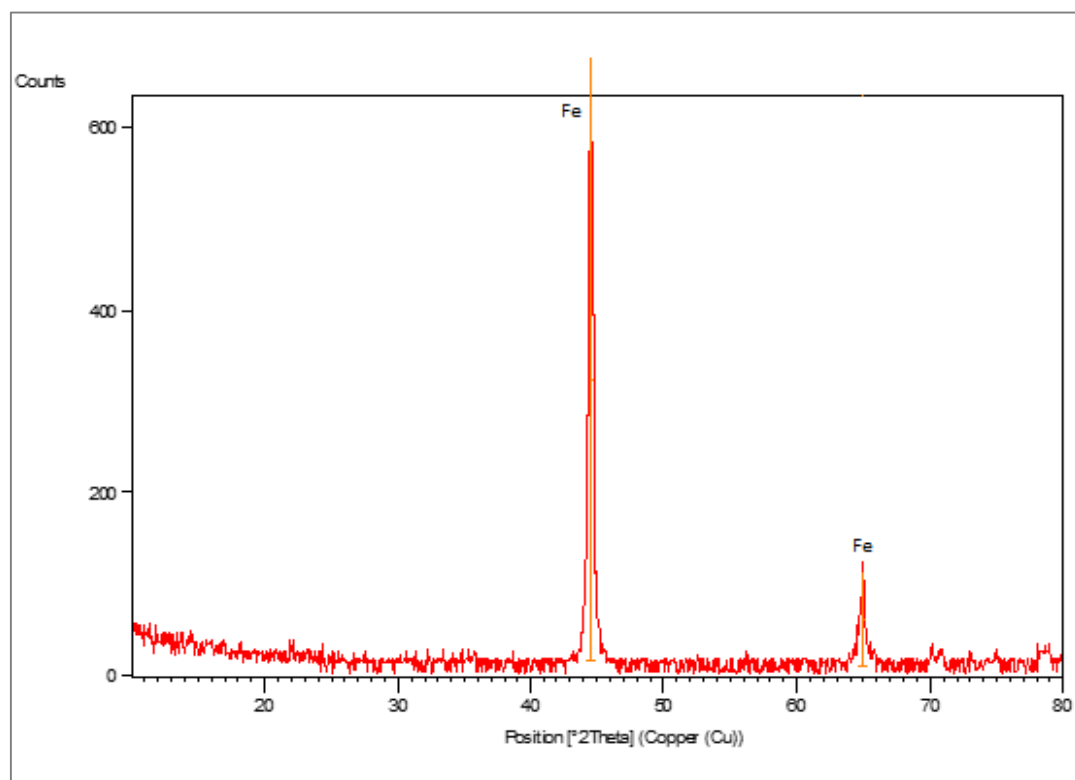


شکل ۴-۱۲: تصویر SEM نانوذره آهن صفر ظرفیتی

همانطور که در شکل ۴-۱۳ و جدول ۴-۴ مشاهده می‌شود با توجه به نتایج حاصل از آنالیز XRD، وجود نقاط پیک در زوایای 45° و 65° در محور 2θ نشان‌دهنده حضور عنصر آهن (Fe) در نانوذره مورد استفاده می‌باشد. نتایج بدست آمده از انجام XRD از نانو ذره آهن صفر ظرفیتی توسط محققین دیگر نیز تأییدی بر نتیجه بدست آمده می‌باشد (Taha and Ibrahim, 2014; Giasuddin et al, 2007).

جدول ۴-۴: نتایج آنالیز XRD نمونه نانو ذره آهن صفر ظرفیتی

| Pos. [2θ .] | Height [cts] | Compound Name | Chemical Formula |
|---------------------|--------------|---------------|------------------|
| 44.529200 | 620.772800 | Iron | Fe |
| 64.984130 | 103.959400 | | |



شکل ۴-۱۳: آنالیز XRD بر روی نانو ذره آهن صفر ظرفیتی

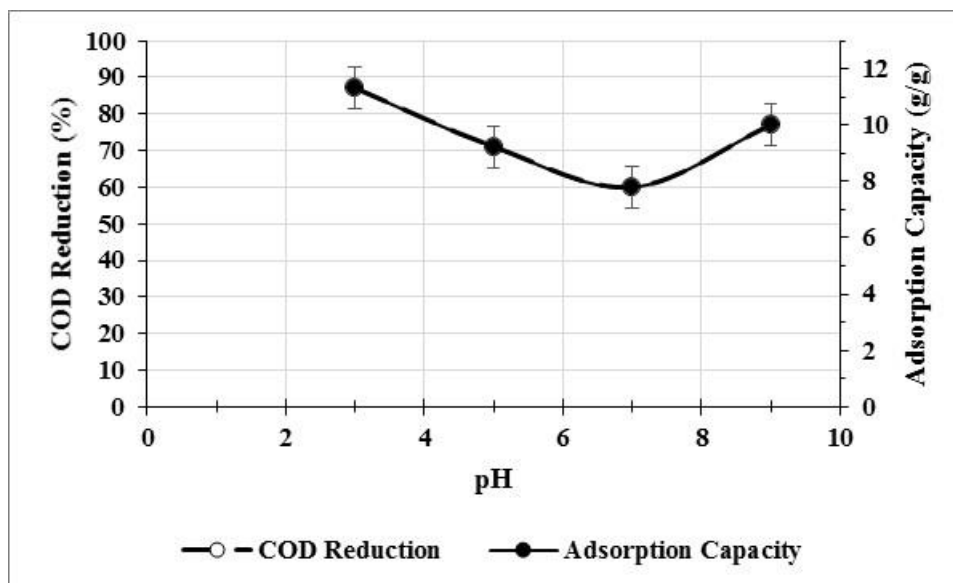
۴-۵- نتایج حاصل از بررسی تأثیر پارامترهای مختلف در فرآیند جذب توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی

۴-۵-۱- تأثیر pH محلول

پارامتر pH به دلیل تأثیر بر بار سطحی جاذب و درجه یونیزه شدن، به عنوان اولین پارامتر مورد بررسی قرار گرفت (Said et al, 2015). آزمایشات بر اساس روند توضیح داده شد در بخش ۳-۷-۲ انجام گردید. در این بخش تأثیر pH (pHهای معادل ۳، ۵، ۷ و ۹) بر پارامترهای TDS و COD بخش محلول گازوئیل در آب بررسی گردید.

همانطور که در شکل ۴-۱۴ مشاهده می شود در محدوده اسیدی با کاهش pH، درصد حذف COD افزایش می یابد. کاهش pH در شرایط کاملاً اسیدی باعث افزایش درجه احیاء شدگی مشتقات نفتی می شود

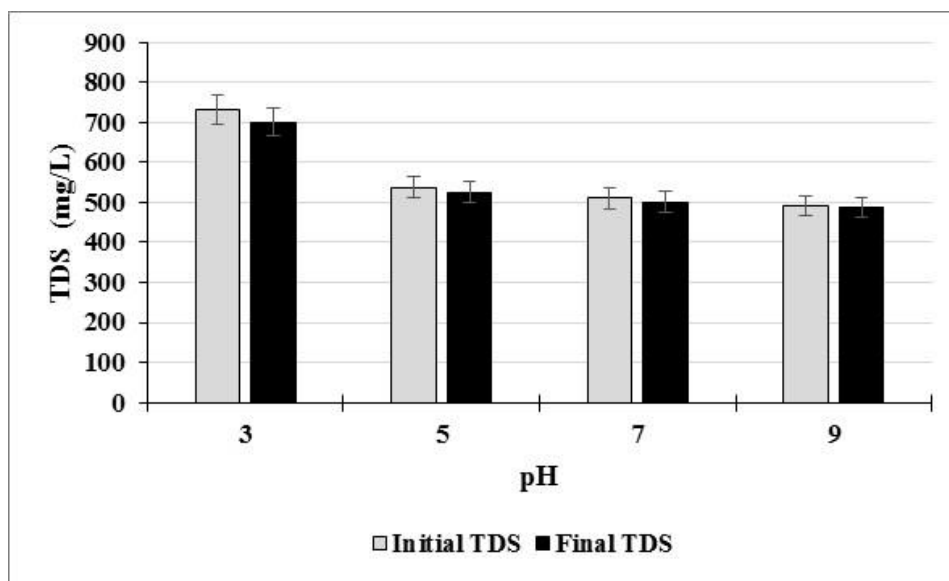
(Rasheed et al, 2011) که این امر می‌تواند افزایش جذب مشتقات نفتی و در نتیجه درصد حذف بیشتر COD را در pH معادل ۳ توجیه نماید. نمودار رسم شده در جهت کاهش COD بخش محلول گازوئیل در این تحقیق نیز تأییدی بر این گفته می‌باشد. بنابراین نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در pH=۳ و تحت شرایط آزمایشی COD اولیه نمونه معادل ۱۵۰۰ ppm، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۱ g/L، با ۸۷٪ کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب بهترین عملکرد را داشته و در pH=۷ با ۶۰٪ کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب کمترین بازده را داشته است. با توجه به ثابت بودن غلظت اولیه آلاینده و جرم جاذب، نمودار ظرفیت جذب جاذب روندی همانند روند کاهش COD را طی کرده و جاذب به ترتیب در pHهای معادل ۳ و ۷ بیشترین (معادل ۱۱/۳ g/g) و کمترین (معادل ۷/۸ g/g) ظرفیت جذب را داشته است. لازم به ذکر است که در تمامی مراحل بهینه سازی بعدی، نمونه‌ها با pH بهینه (معادل ۳) مورد بررسی قرار گرفتند.



شکل ۴-۱۴: تأثیر pH بر کاهش COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از NZVI (COD اولیه نمونه ۱۵۰۰ ppm، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۱ g/L)

شکل ۴-۱۵ بیانگر تأثیر جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی بر TDS بخش محلول گازوئیل در آب در pHهای مختلف می‌باشد. انحلال پذیری بیشتر ترکیبات در pHهای پایین تر را می‌توان دلیل بالا بودن TDS

محلول در pH=۳ (۷۳۱ ppm) نسبت به pHهای بالاتر (۹ و ۷، ۵) دانست. از سویی دیگر همانطور که مشاهده می‌شود در تمامی pHها TDS نمونه پس از فرآیند جذب تغییر محسوسی نداشته است. این امر عدم تأثیرگذاری نانو ذره آهن صفر ظرفیتی را بر جذب کاتیون‌ها و آنیون‌ها معلوم می‌سازد.



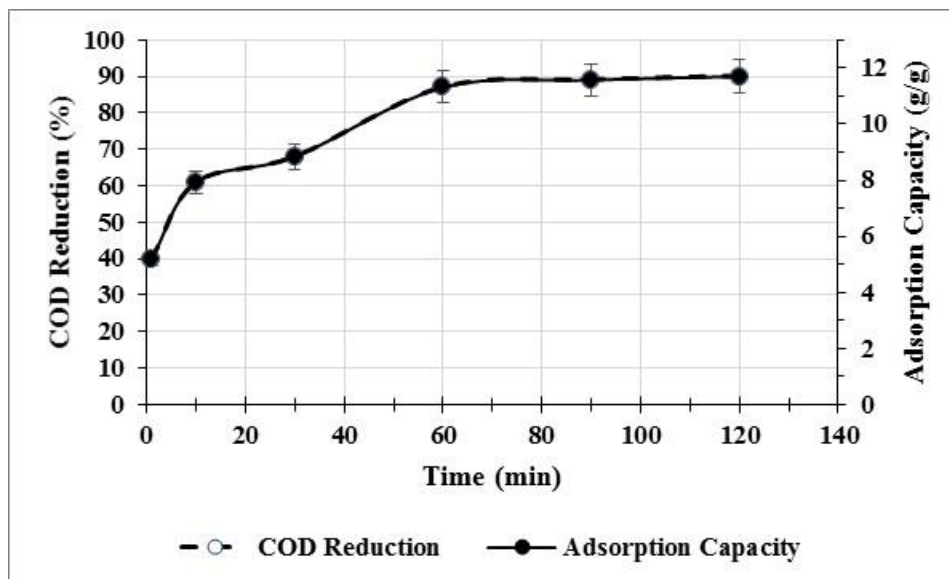
شکل ۴-۱۵: تأثیر pH بر کاهش TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از NZVI (COD اولیه نمونه ۱۵۰۰ ppm، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۱ g/L)

۴-۵-۲- تأثیر زمان تماس

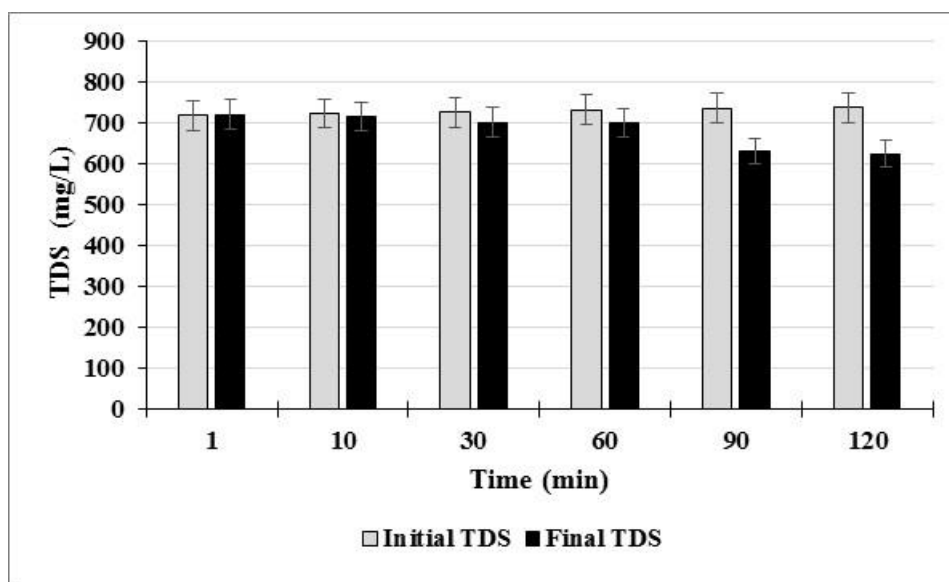
دومین گام از مراحل بهینه‌سازی مربوط به بررسی تأثیر پارامتر زمان تماس بین جاذب و محلول جذب شونده بر جذب بخش محلول گازوئیل در آب می‌باشد. با توجه به روند انجام آزمایش که در بخش ۳-۷-۳ شرح داده شد، در این بخش تأثیر زمان تماس بین جاذب و ماده جذب شونده (زمان‌های ۱، ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) بر پارامترهای TDS و COD بخش محلول گازوئیل در آب بررسی گردید. نمونه‌ها تحت شرایط pH بهینه معادل ۳، غلظت جاذب ۰/۱ g/L، COD اولیه نمونه معادل ۱۵۰۰ ppm مورد بررسی قرار گرفتند. لازم به ذکر است که با توجه به اهمیت زمان تماس در فرآیند جذب، گام‌های زمانی نزدیک به هم در نظر گرفته شده‌اند.

شکل ۴-۱۶ نشان می‌دهد که در دقایق ابتدایی با گذشت زمان، ظرفیت جذب جاذب با شیب تندی افزایش یافته تا اینکه در زمان ۶۰ دقیقه به حداکثر میزان جذب خود رسیده و پس از آن میزان جذب تقریباً ثابت باقی مانده است. روند سریع فرآیند جذب در ابتدای آزمایش می‌تواند به دلیل وجود مکان‌های خالی جذب در سطح جاذب و سطح در دسترس بیشتر برای فرآیند جذب باشد (Torab-Mostaedi et al, 2013). ثابت شدن شیب نمودار و کند شدن سرعت جذب از زمان ۶۰ دقیقه به بعد نیز به دلیل اشغال شدن و اشباع شدن مکان‌های جذب می‌باشد، در حقیقت در زمان ۶۰ دقیقه فرآیند جذب به حالت تعادل رسیده است. نتیجه بدست آمده از این مرحله، با نتایج بدست آمده توسط محققین دیگر تطابق دارد (Ismael et al, 2012). در زمان‌های مختلف درصد حذف COD بخش محلول گازوئیل در آب در محدوده ۹۰-۴۰ درصد تغییر کرد و زمان تماس ۶۰ دقیقه با درصد حذف COD معادل ۸۷٪ و ظرفیت جذب $11/3 \text{ g/g}$ به عنوان زمان بهینه انتخاب گردید.

نتایج حاصل از بررسی تأثیر زمان تماس بین جاذب و ماده جذب شونده بر کاهش TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی در شکل ۴-۱۷ نمایش داده شده است. نتایج حاصل از آزمایشات نشان می‌دهد که در ۶۰ دقیقه ابتدایی میزان TDS نمونه‌ها پس از فرآیند جذب ثابت باقی مانده و تغییری نکرده است. به تدریج با گذشت زمان و رسیدن جاذب به حداکثر ظرفیت جذب هیدروکربن‌های محلول یعنی ۶۰ دقیقه (شکل ۴-۱۶) خصوصیات سطح جاذب تغییر کرده و جاذب قابلیت بیشتری را نسبت به جذب یون‌های ایجاد شده در محلول نشان داده است. بطوریکه افزایش زمان اختلاط تا ۱۲۰ دقیقه این قابلیت را افزایش داده و به مرور زمان به سطح جاذب جذب شده‌اند بنابراین TDS نمونه‌ها کاهش یافته است و پس از گذشت زمان ۱۲۰ دقیقه 113 mg/L از TDS اولیه نمونه کاهش یافته است.



شکل ۴-۱۶: تأثیر زمان تماس بر کاهش COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از NZVI (COD اولیه ۱۵۰۰ ppm، pH=۳ و دوز جاذب ۰/۱ g/L)

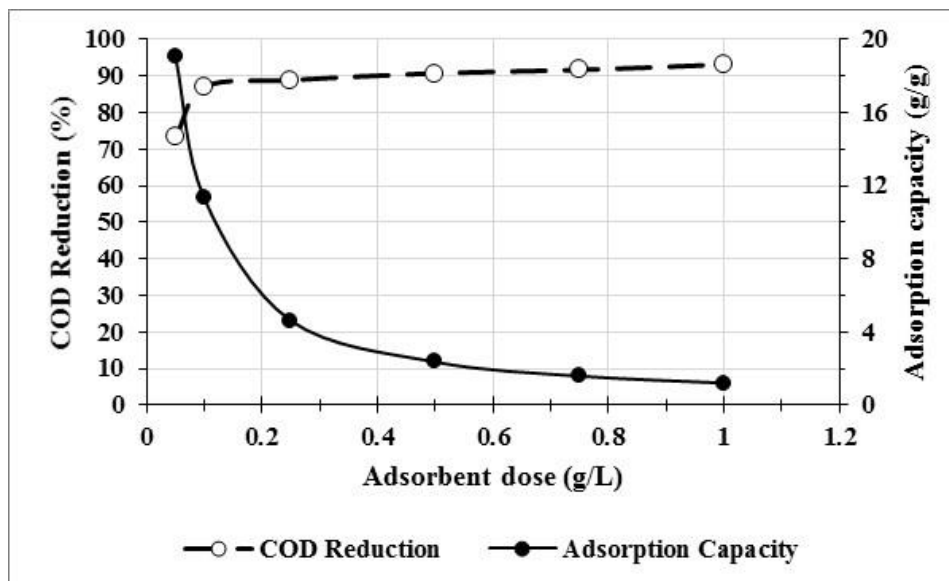


شکل ۴-۱۷: تأثیر زمان تماس بر کاهش TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از NZVI (COD اولیه ۱۵۰۰ ppm، pH=۳ و دوز جاذب ۰/۱ g/L)

۴-۵-۳- تأثیر دوز جاذب

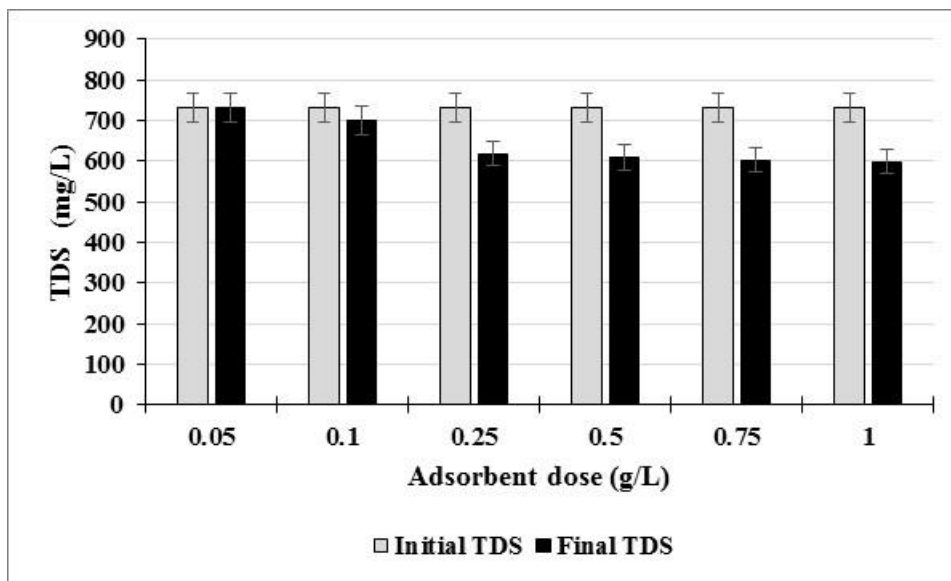
سومین گام از مراحل بهینه‌سازی، مربوط به بررسی تأثیر دوز جاذب بر پارامترهای COD و TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی می‌باشد. آزمایش مطابق مراحل ذکر شده در بخش ۳-۷-۴ و تحت شرایط

pH بهینه معادل ۳، زمان اختلاط بهینه ۶۰ دقیقه و COD اولیه نمونه معادل ۱۵۰۰ ppm انجام گردید. در این بخش جاذب در دوزهای ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ گرم برلیتر مورد بررسی قرار گرفت. با استناد به تحقیقات انجام گرفته توسط محققین انتظار می‌رود که با افزایش دوز جاذب میزان جذب افزایش یابد و همانطور که در شکل ۴-۱۸ دیده می‌شود نتایج بدست آمده در این مرحله نیز مطابق نتایج ذکر شده توسط محققین دیگر می‌باشد (Ding et al, 2012). نتایج بدست آمده حاکی از آن است که با افزایش دوز جاذب، درصد حذف COD بخش محلول گازوئیل در آب افزایش می‌یابد اما افزایش جذب توسط جاذب همواره روند صعودی ندارد و پس از رسیدن به دوز جاذب معادل ۰/۱ g/L، روند تغییرات جذب و مقادیر COD ثابت شده و در دوزهای بالاتر جاذب، تغییرات قابل ملاحظه‌ای در فرآیند جذب مشاهده نمی‌شود. نتایج را چنین می‌توان توجیه نمود که با افزایش نسبت جرم جاذب به حجم محلول، سطح در دسترس برای فرآیند جذب و در نتیجه تعداد مکان‌های جذب در سطح جاذب افزایش می‌یابد. به عبارتی دیگر افزایش تعداد مکان‌های جذب، سبب افزایش تعداد گروه‌های عاملی فعال در سطح جاذب و در نتیجه افزایش راندمان فرآیند جذب می‌شود (Yang et al, 2010). از آنجایی که در دوزهای بالای جاذب، تعداد مکان‌های جذب بیشتر می‌شود بنابراین هیدروکربن‌های موجود، قادر به پرکردن و اشغال کردن تمام مکانهای فعال موجود در سطح جاذب نیستند. در نتیجه روند تغییرات جذب در دوزهای بیشتر از ۰/۱ g/L ثابت شده و ظرفیت جذب جاذب (نسبت مقدار هیدروکربن جذب شده به کل جرم جاذب) کاهش می‌یابد. در این مرحله دوز جاذب ۰/۱ g/L به عنوان دوز بهینه انتخاب گردید. شایان ذکر است که دوز بهینه انتخاب شده در این بخش، به عنوان شرط اولیه انجام آزمایش در مراحل قبلی بوده، بنابراین نتایج بدست آمده در این مرحله تأییدی بر انتخاب اولیه می‌باشد.



شکل ۴-۱۸: تأثیر دوز جاذب بر کاهش COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از NZVI (pH=۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه و COD اولیه نمونه ۱۵۰۰ ppm)

همانطور که در شکل ۴-۱۹ مشاهده می‌شود با افزایش دوز جاذب نانوذره آهن صفر ظرفیتی از ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ گرم بر لیتر در واقع تعداد مکان‌های فعال به منظور جذب کاتیون‌ها، آنیون‌ها و ترکیبات آلی محلول افزایش یافته و TDS نمونه پس از فرآیند جذب کاهش یافته است. در ادامه با افزایش دوز جاذب تا ۱ gr/L دیگر تغییری در درصد کاهش TDS ایجاد نشده است. این بدان دلیل است که جاذب در دوز ۰/۲۵ gr/L حداکثر ظرفیت جذب TDS را داشته است. همچنین دلیل عدم تغییر مقدار TDS محلول در دوز ۰/۰۵ gr/L از جاذب را می‌توان چنین توجیه نمود که در این دوز، مکان‌های جذب جاذب تا حد زیادی با هیدروکربن‌های نفتی اشغال شده‌اند و در واقع محل خالی جهت جذب یون‌ها در جاذب باقی نمانده است و TDS محلول نهایی پس از فرآیند جذب تغییری نکرده است.



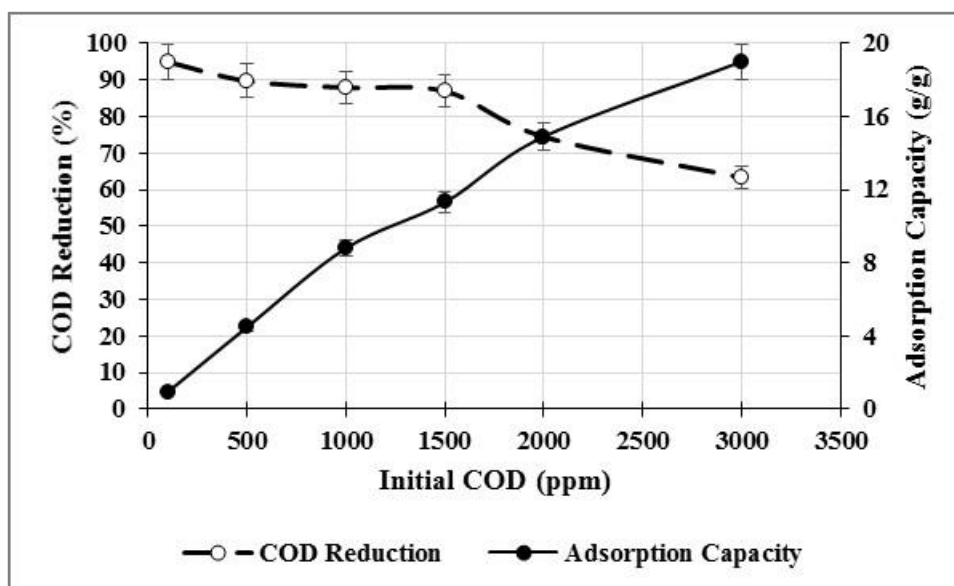
شکل ۴-۱۹: تأثیر دوز جاذب بر کاهش TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از NZVI (pH=۳), زمان تماس ۶۰ دقیقه و COD اولیه نمونه (۱۵۰۰ ppm)

۴-۵-۴ - تأثیر غلظت اولیه آلاینده

در آخرین مرحله از مراحل بهینه سازی، به بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر پارامترهای TDS و COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی پرداخته شد. این مرحله تحت شرایط بهینه بدست آمده از سه مرحله قبل یعنی pH=۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۱ g/L و روند آزمایش ذکر شده در بخش ۳-۷-۵ انجام گردید. در بهینه سازی این پارامتر، غلظت‌های اولیه ۱۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی گرم برلیتر از آلاینده مورد بررسی قرار گرفت.

غلظت اولیه آلاینده یک پارامتر بسیار مهم در فرآیند جذب می باشد. نتایج حاصل از آزمایشات بیانگر این موضوع است که غلظت اولیه آلاینده و درصد حذف COD با یکدیگر رابطه معکوس دارند (شکل ۴-۲۰). نتایج را چنین می توان توجیه نمود که با توجه به ثابت بودن تعداد مکان‌های جذب در سطح جاذب، با کاهش غلظت اولیه آلاینده نسبت مقدار هیدروکربن به تعداد مکان‌های جذب کاهش می یابد و در نتیجه

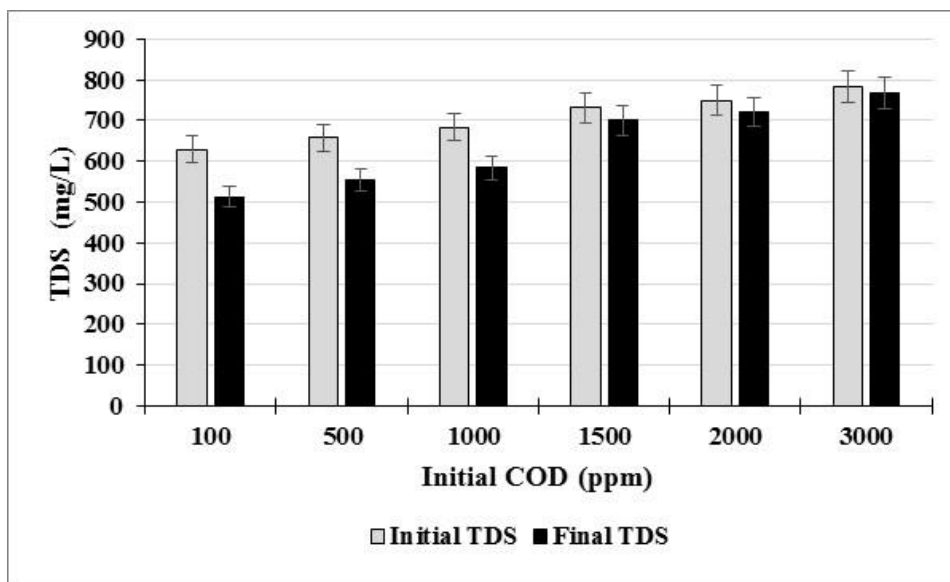
درصد حذف COD افزایش و ظرفیت جذب جاذب کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج بدست آمده در غلظت‌های پایین آلاینده (۵۰۰ ppm و ۱۰۰) درصد حذف COD در محدوده ۹۵-۹۰ درصد و ظرفیت جذب جاذب در محدوده ۴/۵-۰/۹۵ g/g تغییر می‌کند. در غلظت‌های بالای آلاینده، تعداد مکان‌های جذب در سطح جاذب نسبت به هیدروکربن‌های موجود در محلول ناکافی می‌باشد، بنابراین با افزایش غلظت اولیه آلاینده نسبت مقدار هیدروکربن به تعداد مکان‌های جذب در سطح جاذب افزایش می‌یابد و وابستگی میزان جذب به غلظت اولیه آلاینده نیز بیشتر می‌شود. با افزایش غلظت اولیه آلاینده تا ۳۰۰ ppm میزان جذب و در نتیجه درصد حذف COD تا ۶۳٪ کاهش و ظرفیت جذب به مقدار ۱۹ g/g افزایش می‌یابد. نتایج بدست آمده در این مرحله، مطابق نتایج بدست آمده توسط محققین دیگر می‌باشد (Chakravarty et al, 2010).



شکل ۴-۲۰: تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر کاهش COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از NZVI (pH=۳)، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۱ g/L

بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر میزان کاهش TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی توسط جاذب (شکل ۴-۲۱) نشان می‌دهد که مقدار TDS نمونه‌ها در غلظت‌های بالا نسبت به غلظت‌های پایین‌تر به دلیل وجود یون‌ها و ترکیبات محلول بیشتر بطور کلی بزرگ‌تر است. با کاهش غلظت اولیه آلاینده به تدریج اختلاف

TDS نمونه قبل و بعد از فرآیند جذب بیشتر می‌شود. دلیل این امر را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که در غلظت‌های بالای آلاینده به دلیل کاهش نسبت تعداد مکان‌های جذب در سطح جاذب به هیدروکربن‌ها و یون‌های موجود در محلول و کاهش درصد حذف COD، TDS نمونه‌ها به میزان کمتری کاهش می‌یابد. در حقیقت در غلظت‌های پایین‌تر آلاینده، به سبب وجود مکان‌های جذب بیشتر برای هیدروکربن‌ها و یون‌های محلول در آب مقدار TDS نمونه‌ها به میزان بیشتری کاهش می‌یابد.



شکل ۴-۲۱: تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر کاهش TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از NZVI (pH=۳)، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۱ g/L

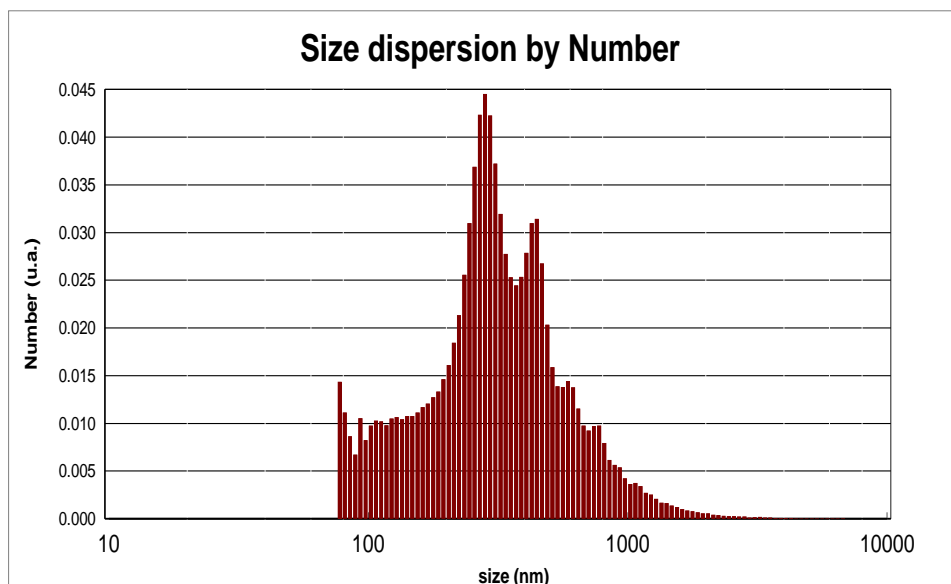
با توجه به نتایج بدست آمده در مرحله بهینه‌سازی تحت شرایط pH=۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۱ g/L درصد حذف COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی به ترتیب برای کمترین (۱۰۰ ppm) و بیشترین غلظت اولیه آلاینده (۳۰۰۰ ppm) معادل ۹۵ و ۶۳ درصد و ظرفیت جذب معادل ۰/۹۵ و ۱۹ g/g بدست آمد.

۴-۶- بررسی مکانیسم فرآیند کاهش COD و TDS بخش محلول گازوئیل توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی

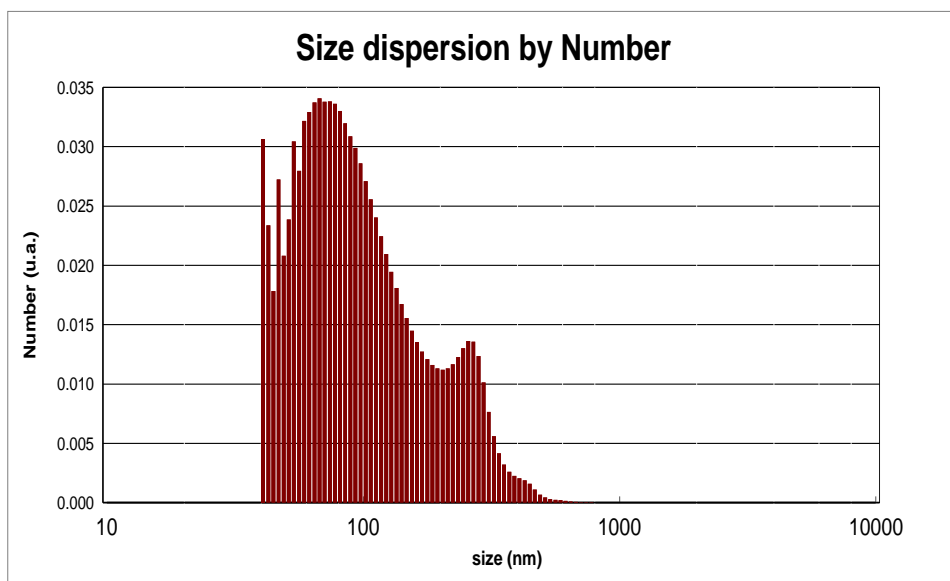
در این بخش به بررسی نتایج آزمون تحرک ذرات، توزیع اندازه ذرات و پتانسیل زتا نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در دو نمونه پرداخته شده است. نمونه اول مخلوط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در آب شهری (نمونه شاهد) و نمونه دوم مخلوط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در آب آلوده به گازوئیل در شرایط بهینه می باشد.

۴-۶-۱- توزیع اندازه ذرات

همانطور که در شکل ۴-۲۲ مشاهده می شود قطر نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در مخلوط اول ($COD=0$) اولیه) در محدوده ۱۰۰-۱۰۰۰ نانومتر قرار دارد و میانگین قطر ذرات معادل $404/322$ نانومتر می باشد در حالی که در مخلوط دوم ($COD=1500$ ppm اولیه) ذرات با قطر میانگین $127/413$ نانومتر در محدوده ۶۰-۸۰۰ نانومتر قرار دارند (شکل ۴-۲۳).



شکل ۴-۲۲: توزیع اندازه NZVI در آب شهری (pH اولیه معادل ۳، $COD=0$ اولیه، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب 0.1 g/L)



شکل ۴-۲۳: توزیع اندازه NZVI در نمونه آب آلوده به گازوئیل (pH اولیه معادل ۳، COD=۱۵۰۰ ppm اولیه، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۱ g/L)

در جدول ۴-۵ نتایج حاصل از توزیع اندازه نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در دو نمونه مخلوط مورد آزمایش آورده شده است.

جدول ۴-۵: توزیع اندازه نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب برحسب nm (pH اولیه معادل ۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۱ g/L)

| میانگین | ۴ | ۳ | ۲ | ۱ | |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------------------------------|
| ۴۰۴/۳۲۲ | ۳۷۳/۵۵ | ۳۲۴/۸۴ | ۴۵۹/۴۰ | ۴۵۹/۵۰ | مخلوط اول (COD=۰ اولیه) |
| ۱۲۷/۴۱۳ | - | ۱۱۵/۳۷ | ۱۱۳/۵۶ | ۱۵۳/۳۱ | مخلوط دوم (COD=۱۵۰۰ ppm اولیه) |

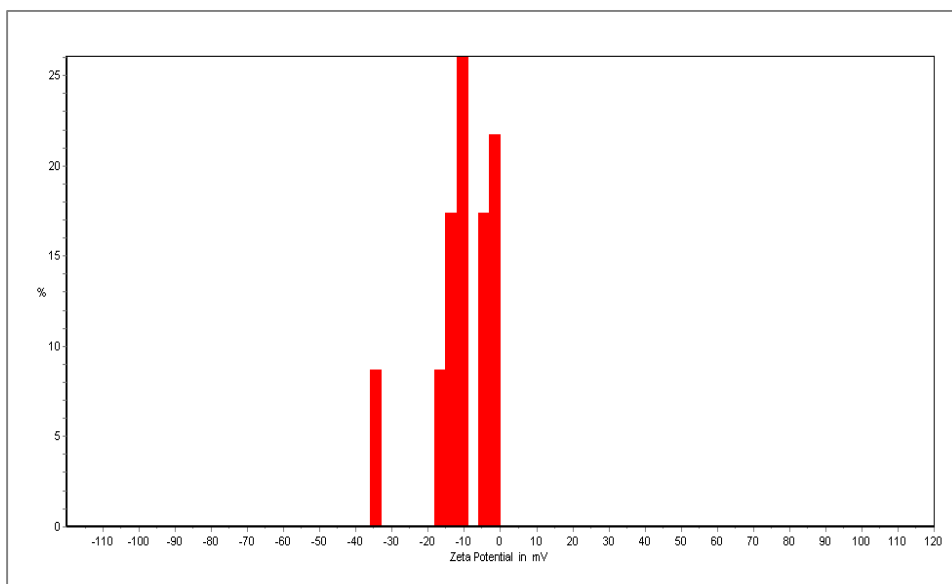
همانطور که در بخش ۴-۴ اشاره شد با توجه به روش SEM و قطر میانگین ذرات آهن صفر ظرفیتی مورد استفاده در آزمایشات، این ماده در گروه نانو مواد قرار گرفته و دارای قطری در حدود ۳۲ نانومتر می باشد بنابراین می توان گفت قطر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در هر دو مخلوط نسبت به حالت اولیه بیشتر شده است. افزایش قطر ذرات در مخلوط نانوذره آهن صفر ظرفیتی در آب آلوده به گازوئیل را چنین می توان توجیه نمود که با انجام فرآیند جذب، نانو ذرات توسط لایه ای از ترکیبات آلی پوشانده شده اند و این لایه

سبب افزایش قطر نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی شده است. از طرفی افزایش بیش از ده برابری میانگین قطر ذرات در مخلوط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در آب شهری می‌تواند به دلیل کلوخه شدن و چسبیدن ذرات به یکدیگر باشد.

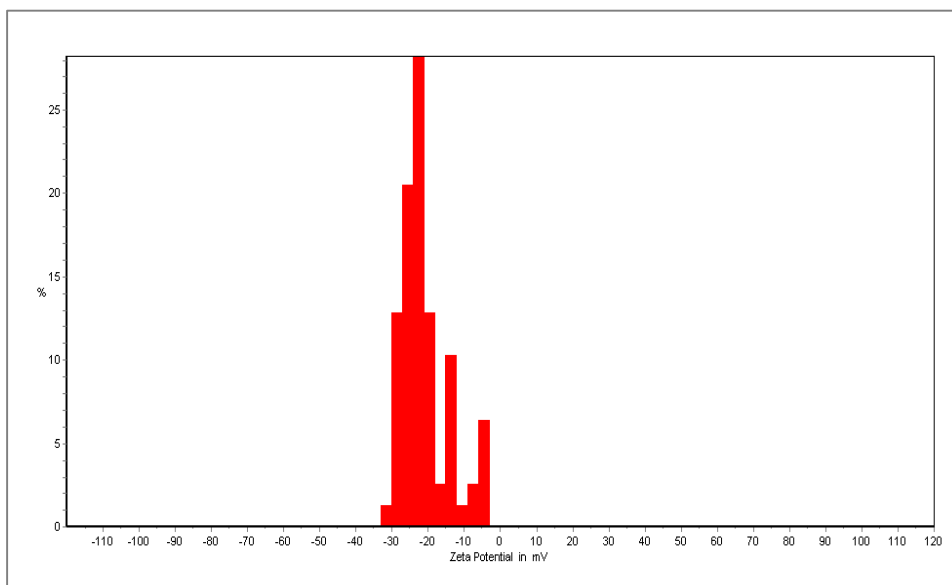
۴-۶-۲- پتانسیل زتا ذرات

نتایج اندازه‌گیری پتانسیل زتا در جدول ۴-۶ نشان می‌دهد که مقدار میانگین پتانسیل زتا ذرات در مخلوط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در آب شهری معادل $-9/445$ و در مخلوط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در آب آلوده به گازوئیل برابر $-20/165$ میلی‌ولت می‌باشد. پتانسیل زتا در هر دو مخلوط در pH اولیه معادل ۳ اندازه‌گیری گردید. قدر مطلق پتانسیل زتای نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در مخلوط آب آلوده به گازوئیل (شکل ۴-۲۴) نسبت به مخلوط آب شهری (شکل ۴-۲۵) بیشتر است و ذرات در حالت تقریباً پایدار قرار دارند. به طور کلی پایداری نانوذرات کلوئیدی به تعامل دو نیروی واندروالسی و الکترواستاتیکی بستگی دارد (Xu et al, 2012). در واقع احیاءشدگی هیدروکربن‌های نفتی در pH اسیدی معادل ۳ (Rasheed et al, 2011)، باعث جذب هیدروکربن‌ها بر سطح جاذب و ایجاد لایه‌ای از هیدروکربن‌ها در اطراف نانو ذره آهن صفر ظرفیتی گردیده است. پایداری نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در آب آلوده به گازوئیل را می‌توان اینگونه توجیه نمود که باتوجه به زنجیره کربنی بلند هیدروکربن‌ها نیروی جاذبه بین مولکولی واندروالسی بر نیروی دافعه الکترواستاتیکی غالب بوده (Kim et al, 2014) و این نیروی جاذبه بین ذرات مانع از ته نشینی و تجمع ذرات و به عبارتی دیگر باعث پایداری نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی شده است. از طرفی با توجه به جدول ۴-۵ مشاهده می‌شود که قطر نانوذرات در آب شهری افزایش یافته و ذرات به یکدیگر متصل شده و به شکل کلوخه در آمده‌اند که این موضوع تأییدی بر ناپایداری مخلوط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در آب شهری می‌باشد. همچنین ناپایداری نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در آب شهری را می‌توان اینگونه توجیه نمود که با توجه به کلوخه شدن ذرات در این مخلوط نیروی جاذبه ثقل بر برآیند نیروی دافعه الکترواستاتیکی و

نیروی جاذبه بین مولکولی غلبه کرده و سبب ته نشینی ذرات شده است.



شکل ۴-۲۴: پتانسیل زتا NZVI در آب شهری (pH اولیه معادل ۳، COD=۰ اولیه، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۱g/L)



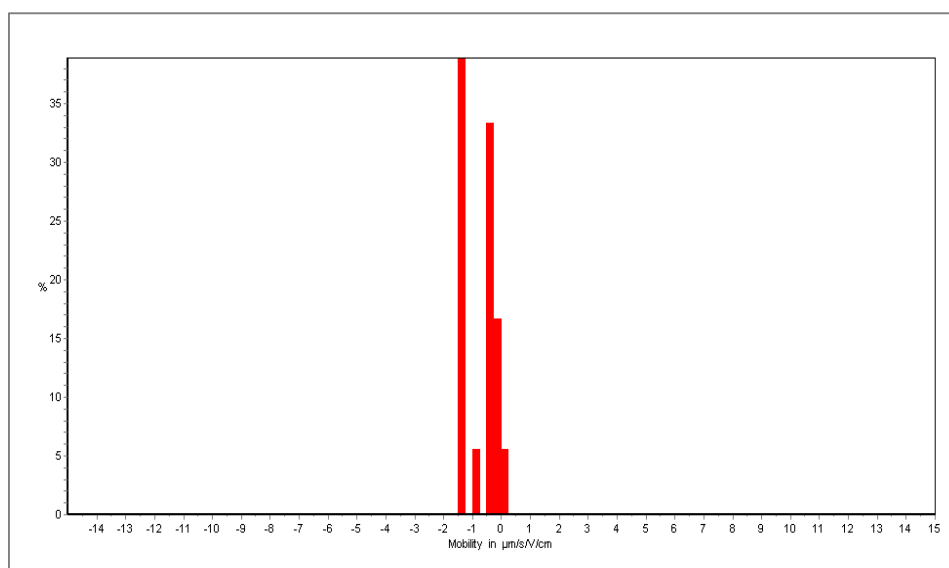
شکل ۴-۲۵: پتانسیل زتا NZVI در آب آلوده به گازوئیل (pH اولیه معادل ۳، COD=۱۵۰۰ ppm اولیه، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۱g/L)

جدول ۴-۶: تغییرات پتانسیل زتا NZVI در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب بر حسب mV (pH اولیه معادل ۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۱ g/L)

| میانگین | ۴ | ۳ | ۲ | ۱ | |
|--------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|
| مخلوط اول (COD=۰ اولیه) | -۹/۴۴۵ | -۱۰/۷۲ | -۸/۵۱ | -۹/۰۹ | -۹/۴۶ |
| مخلوط دوم (COD=۱۵۰۰ ppm اولیه) | -۲۰/۱۶۵ | -۱۸/۶۲ | -۱۸/۰۹ | -۲۲/۳۴ | -۲۱/۶۱ |

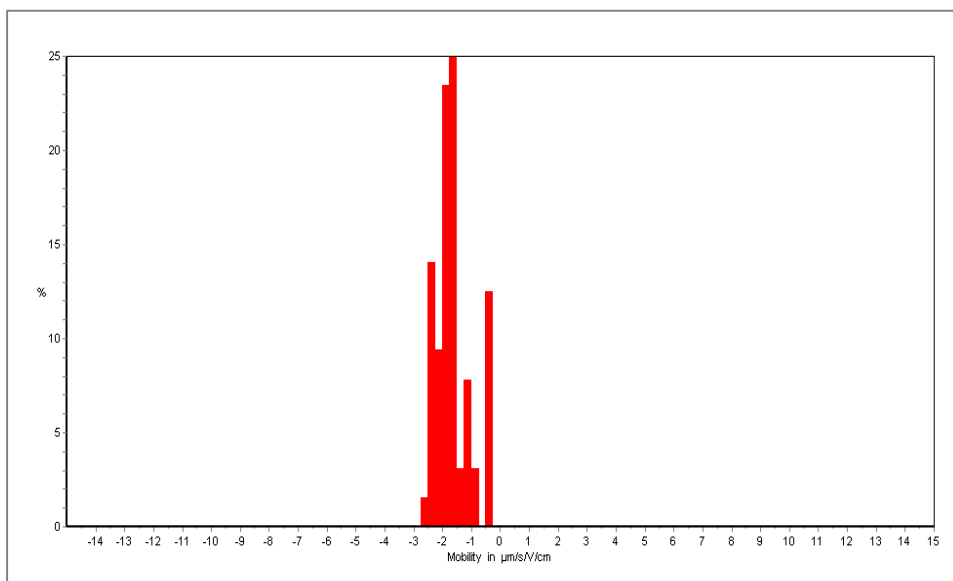
۴-۶-۳- تحرک ذرات

نتایج حاصل از آزمون تحرک پذیری ذرات در دو مخلوط مورد آزمایش در جدول ۴-۷ گزارش گردیده است. همانطور که در شکل ۴-۲۶ مشاهده می شود مقدار متوسط تحرک پذیری نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در مخلوط اول (نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در آب شهری) معادل $0.71 \mu\text{m/s/V/cm}$ و در مخلوط دوم (نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در آب آلوده به گازوئیل) معادل $1.525 \mu\text{m/s/V/cm}$ می باشد (شکل ۴-۲۷). قدر مطلق مقدار تحرک پذیری نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در مخلوط حاوی آب آلوده به گازوئیل نسبت به آب شهری بیشتر است. در واقع قطر کمتر و پایداری بیشتر ذرات آهن صفر ظرفیتی در مخلوط حاوی آب آلوده به گازوئیل سبب گردیده که این ذرات نسبت به مخلوط اول تحرک پذیری بیشتری داشته باشند.



شکل ۴-۲۶: تحرک پذیری NZVI در آب شهری (pH اولیه معادل ۳، COD=۰ اولیه، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب

۰/۱ g/L)



شکل ۴-۲۷: تحرک پذیری NZVI در آب آلوده به گازوئیل (pH اولیه معادل ۳، COD=۱۵۰۰ ppm اولیه، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جذب ۰/۱ g/L)

جدول ۴-۷: تغییرات تحرک پذیری NZVI در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب برحسب $\mu\text{m/s/V/cm}$ (pH اولیه معادل ۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جذب ۰/۱ g/L)

| میانگین | ۴ | ۳ | ۲ | ۱ | |
|---------|-------|-------|-------|-------|--------------------------------|
| -۰/۷۱ | -۰/۸۱ | -۰/۶۴ | -۰/۶۸ | -۰/۷۱ | مخلوط اول (COD=۰ اولیه) |
| -۱/۵۲۵ | -۱/۴۱ | -۱/۳۷ | -۱/۶۹ | -۱/۶۳ | مخلوط دوم (COD=۱۵۰۰ ppm اولیه) |

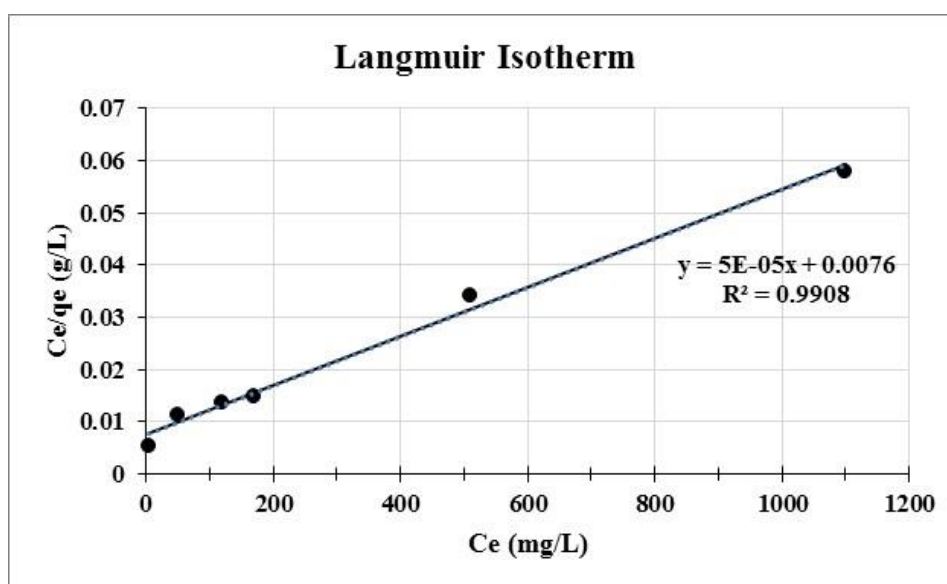
۴-۷- بررسی ایزوترم‌های جذب

با استفاده از نتایج بدست آمده از آزمایشات انجام گرفته در مرحله بهینه‌سازی پارامتر غلظت اولیه گازوئیل در محلول و معادلات ذکر شده در بخش ۲-۶، تطابق سه مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و D_R با فرآیند جذب بخش محلول گازوئیل در آب توسط NZVI مورد بررسی قرار گرفت. ضرایب همبستگی و ثابت‌های محاسبه شده برای هر ایزوترم نیز در جدول ۴-۸ آورده شده است.

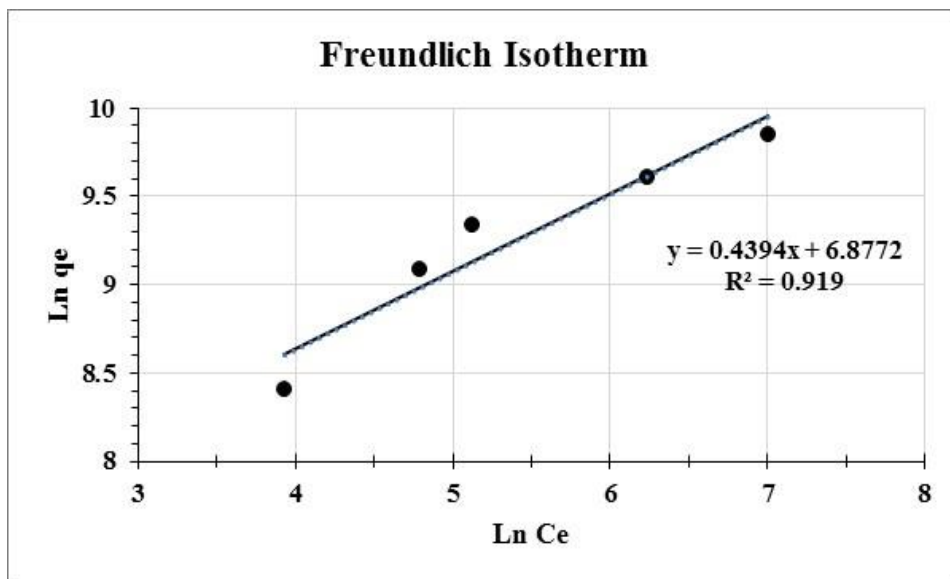
جدول ۴-۸: ضرایب همبستگی و ثابت‌های مدل‌های ایزوترم جذب محاسبه شده برای فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل توسط NZVI (pH معادل ۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه، COD اولیه ۱۵۰۰ ppm و دوز جاذب ۰/۱ g/L)

| تجربی q_e (g/g) | ایزوترم لانگمویر | | ایزوترم فروندلیچ | | ایزوترم D-R | |
|-------------------|------------------|-----------|---|--------|----------------------------------|--------|
| | R^2 | ۰/۹۹۱ | R^2 | ۰/۹۱۹ | R^2 | ۰/۸۶ |
| ۱۱/۳۱ | q_{max} (g/g) | ۲۰ | n | ۲/۲۸ | q_{max} (g/g) | ۱۴/۳۵ |
| | b (L/mg) | ۰/۰۰۶۵ | $K_f ((\frac{mg}{g}) / (\frac{mg}{L})^{\frac{1}{n}})$ | ۹۶۹/۹۱ | K_{DR} ($\frac{mol^2}{J^2}$) | ۰/۰۰۰۵ |
| | R_L | ۰/۰۴۸-۰/۶ | | | E (Kj/mol) | ۰/۰۳۲ |

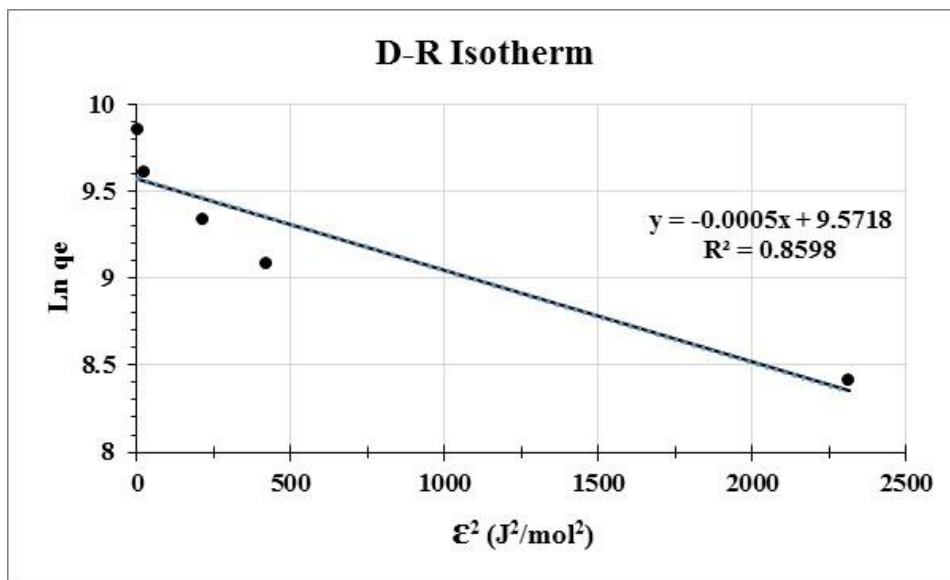
در این بخش نمودارهای مربوط به نتایج بدست آمده برای سه مدل ایزوترم در رابطه با فرآیند جذب بخش محلول گازوئیل در آب توسط NZVI ترسیم گردید (شکل ۴-۲۸ تا شکل ۴-۳۰).



شکل ۴-۲۸: تغییرات Ce/qe بر حسب Ce به منظور بررسی ایزوترم لانگمویر در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل توسط NZVI (pH معادل ۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه، COD اولیه ۱۵۰۰ ppm و دوز جاذب ۰/۱ g/L)



شکل ۴-۲۹: تغییرات $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ به منظور بررسی ایزوترم فروندلیچ در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل توسط NZVI (pH معادل ۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه، COD اولیه ۱۵۰۰ ppm و دوز جاذب ۰/۱ g/L)



شکل ۴-۳۰: تغییرات $\ln q_e$ بر حسب E^2 به منظور بررسی ایزوترم D-R در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل توسط NZVI (pH معادل ۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه، COD اولیه ۱۵۰۰ ppm و دوز جاذب ۰/۱ g/L)

در مورد نتایج بدست آمده در این بخش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. فرآیند جذب توسط جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی با ضرایب همبستگی ۰/۹۹۱ بیش‌ترین

انطباق را با ایزوترم لانگمویر داشته است. با توجه به فرضیه‌های ذکر شده در مورد ایزوترم

جذب لانگمویر این فرآیند به صورت تک لایه، بر روی سطح همگن جاذب و تعداد محدود مکان‌های فعال انجام شده و رفتار جذب مستقل از نوع پوشش سطحی است (Shafique et al, 2012). همچنین تطابق مناسب فرآیند با ایزوترم جذب فروندلیچ ($R^2=0/919$) می‌تواند چند مرحله‌ای بودن فرآیند جذب به صورت جذب تک لایه در ابتدای فرآیند و متعاقب آن جذب چند لایه بر سطح جاذب را که می‌تواند در هنگام جذب هیدروکربن‌های نفتی بر سطح جاذب اتفاق افتد (Brandão et al, 2010) را روشن سازد.

۲. در ایزوترم فروندلیچ پارامتر شدت جذب (n) برای جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی محاسبه گردید و مقدار آن $2/28$ بدست آمد. با توجه به اینکه مقدار n بین ۱ تا ۱۰ بوده و نزدیک به عدد ۱ است می‌توان با توجه به نظر دیگر محققین (Dávila-Jiménez et al, 2005) نتیجه گرفت که فرآیند جذب گازوئیل بر جاذب قابل قبول بوده و ناهمگن بودن سطح جاذب تأثیر زیادی بر فرآیند جذب نداشته است.

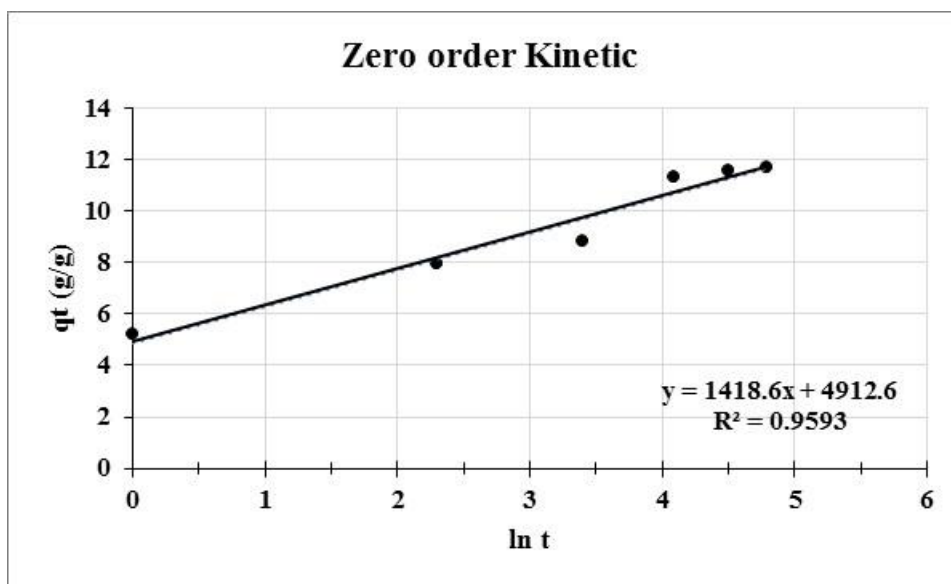
۳. پارامتر E بیانگر مقدار متوسط انرژی است که در مدل ایزوترم $D-R$ محاسبه می‌گردد. براساس محاسبات انجام گرفته مقدار این پارامتر برای جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی $0/032$ KJ/mol بدست آمده و با توجه به اینکه این مقدار در محدوده $E < 8$ KJ/mol قرار دارد، بنابراین فرآیند غالب در جذب از نوع فیزیکی است (Chakravarty et al, 2010). با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان گفت که نیروی اتصال دهنده هیدروکربن‌ها و سطح جاذب از نوع نیروهای ضعیف جاذبه بین مولکولی و اندروالسی و نیروی الکتروستاتیکی بوده و به همین دلیل فرآیند مذکور از نوع برگشت پذیر است.

۴. در غلظت‌های اولیه متفاوت آلاینده، در ایزوترم لانگمویر ضریب جدایی یا پارامتر R_L محاسبه گردید و مقدار آن در محدوده $0/048-0/6$ بدست آمد. قرار گرفتن اعداد مذکور در بازه ۰ تا ۱

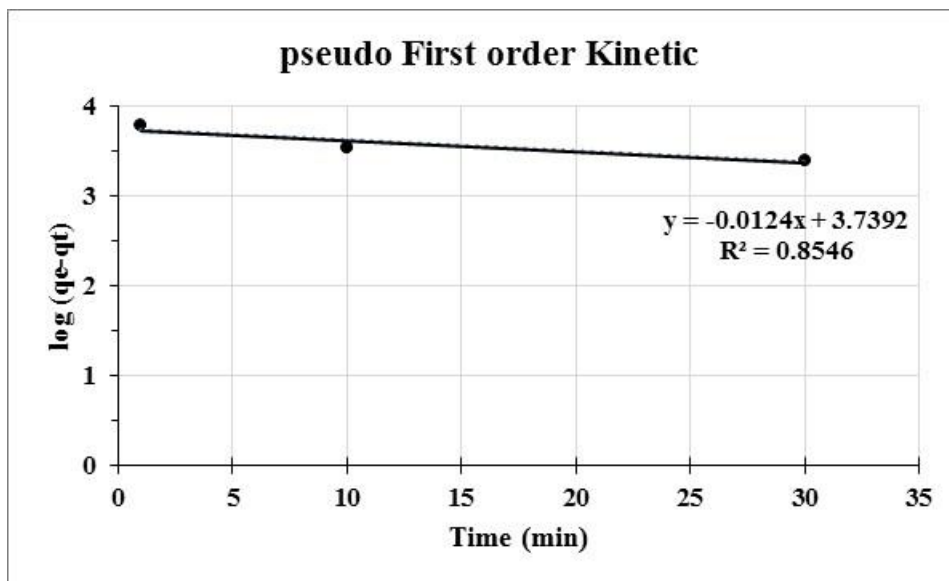
با توجه به نظردیگر محققین (Gupta and Babu, 2009) بیانگر مناسب بودن فرآیند جذب هیدروکربن‌های موجود در گازوئیل با استفاده از جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی است.

۸-۴- بررسی سینتیک‌های جذب

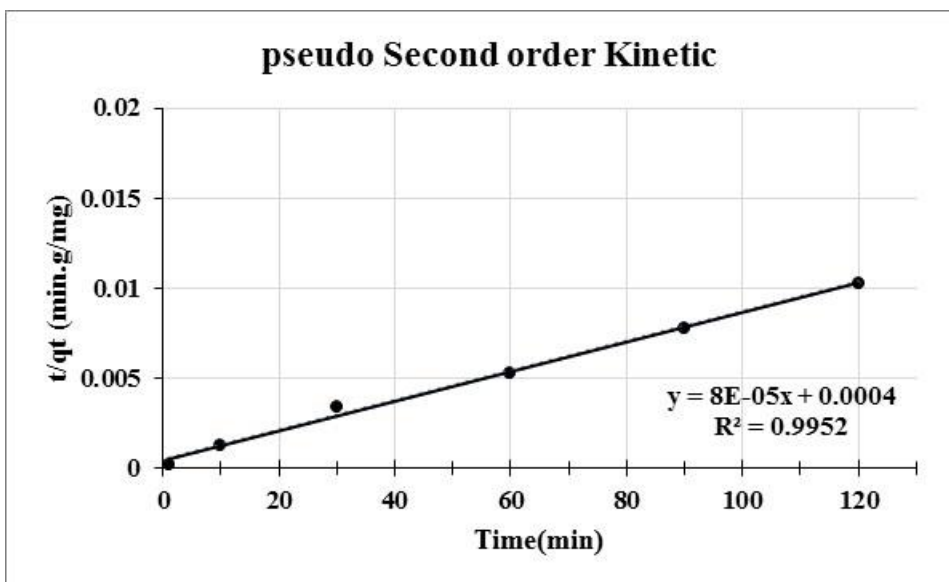
در این بخش به بررسی سینتیک جذب بدست آمده از مرحله بهینه سازی پارامتر زمان تماس بین جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی و محلول در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی پرداخته شده است. با توجه به روابط ذکر شده در بخش ۲-۷ سه مدل سینتیکی مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت. پس از رسم نمودارهای مربوط به مدل‌های سینتیکی (شکل ۴-۳۱ تا شکل ۴-۳۳)، ثابت‌های مدل‌های سینتیکی و ضرایب همبستگی محاسبه گردید و در جدول ۴-۹ ارائه گردید.



شکل ۴-۳۱: نمودار مدل سینتیکی مرتبه صفر در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل توسط NZVI (pH=۳)، زمان تماس ۶۰ دقیقه، COD اولیه ۱۵۰۰ ppm و دوز جاذب ۰/۱ g/L



شکل ۴-۳: نمودار مدل سینتیکی شبه مرتبه اول در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل توسط NZVI (pH=۳). زمان تماس ۶۰ دقیقه، COD اولیه ۱۵۰۰ ppm و دوز جاذب ۰/۱ g/L



شکل ۴-۳: نمودار مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل توسط NZVI (pH=۳). زمان تماس ۶۰ دقیقه، COD اولیه ۱۵۰۰ ppm و دوز جاذب ۰/۱ g/L

جدول ۴-۹: ضرایب همبستگی و ثابت‌های مدل سینتیکی جذب محاسبه شده در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل توسط NZVI (pH=۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه، COD اولیه ۱۵۰۰ ppm و دوز جاذب ۰/۱ g/L)

| تجربی q_e ($\frac{g}{g}$) | سینتیک مرتبه صفر | | سینتیک شبه مرتبه اول | | سینتیک شبه مرتبه دوم | |
|-------------------------------|---------------------------------------|----------|---------------------------|----------|------------------------------------|----------|
| | R^2 | ۰/۹۵۹ | R^2 | ۰/۸۵۵ | R^2 | ۰/۹۹۵ |
| ۱۱/۳۱ | β ($\frac{g}{mg}$) | ۰/۰۰۰۷۰۵ | q_e ($\frac{g}{g}$) | ۵/۴۸۵ | q_e ($\frac{g}{g}$) | ۱۲/۵ |
| | α ($\frac{g}{mg \cdot min}$) | ۴۵۲۷۰/۸ | K_1 ($\frac{1}{min}$) | ۰/۰۲۸۵۵۷ | K_2 ($\frac{g}{mg \cdot min}$) | ۰/۰۰۰۰۱۶ |

نتایج بدست آمده از محاسبات مربوط به مدل‌های سینتیکی نشان می‌دهد که جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی و جذب هیدروکربن‌های محلول، با ضریب همبستگی ۰/۹۹۵ از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. همچنین از نزدیکی q_e تئوری (۱۲/۵ g/g) با q_e بدست آمده از آزمایشات (۱۱/۳ g/g)، می‌توان نتیجه گرفت که جذب گازوئیل توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی تطابق زیادی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم دارد بنابراین نرخ انجام واکنش با توان دوم غلظت آلاینده متناسب است.

۴-۹- ارزیابی عملکرد جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در حذف مشتقات نفتی در مقایسه با دیگر جاذب‌ها

در این بخش به منظور ارزیابی عملکرد جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی، ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف در حذف مشتقات نفتی مورد بررسی قرار گرفته است.

جدول ۴-۱۰: مقایسه عملکرد جاذب‌های مختلف در حذف مشتقات نفتی با جاذب مورد استفاده در این پژوهش

| جاذب مورد استفاده | ظرفیت جذب ($\frac{g}{g}$) | مرجع |
|--|-----------------------------|------------------------------------|
| Organoclay | ۴-۱۰ | (Sharafi Masooleh et al, 2010) |
| silk-floss fiber | ۸۵/۸ | (Annunciado et al, 2005) |
| acetylated rice straw | ۱۶/۸-۲۴ | (Adebajo et al, 2003) |
| Tea bag nanocomposite system | ۲/۵-۴۰ | (Avila et al, 2014) |
| Natural wool fibres | ۳۳-۴۳ | (Rajaković-Ognjanović et al, 2008) |
| Nano Zero-Valent Iron particles (NZVI) | ۰/۹۵-۱۹ | This Study |

فصل ۵

نتیجه گیری و پیشنهادات

۵-۱- مقدمه

رساله حاضر با هدف ارزیابی امکان حذف بخش محلول گازوئیل در آب و کاهش COD و TDS آن توسط میکرو-نانوحباب هوا و نانو ذره آهن صفر ظرفیتی انجام گردید. در این فصل خلاصه‌ای از نتایج به‌دست آمده از آزمایشات و مدل ایزوترم و سینتیک جذب مطلوب بیان می‌گردد. در انتها نیز پیشنهاداتی پیرامون تکمیل مطالعه‌ی انجام شده ارائه می‌گردد.

۵-۲- جمع بندی نتایج تأثیر پارامترهای مختلف در فرآیند کاهش COD و TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی توسط میکرو-نانوحباب هوا

تأثیر پارامتر pH

با توجه به نتایج بدست آمده مشاهده گردید که حذف بخش محلول گازوئیل در محیط آبی با استفاده از میکرو-نانوحباب هوا به pH محلول بستگی دارد ولی تغییرات COD بخش محلول گازوئیل در pHهای مختلف از روند خاصی پیروی نمی‌کند. بیشترین و کمترین درصد حذف COD بخش محلول گازوئیل توسط میکرو-نانوحباب هوا در شرایط COD اولیه نمونه شاهد ۱۵۰۰ppm و زمان تماس ۵ دقیقه به ترتیب در pHهای ۷ و ۹ اتفاق افتاده است. بنابراین $pH=7$ با راندمان حذف ۸۱ درصد به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد.

در بررسی تأثیر pH اولیه بر پارامتر TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی مشخص گردید که در حضور میکرو-نانوحباب هوا، TDS نمونه‌ها کاهش یافته است. اما به علت ناچیز بودن مقدار کاهش پارامتر مذکور، به طور کلی می‌توان گفت که حضور میکرو-نانوحباب هوا در pHهای مختلف تأثیری در کاهش TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی نداشته است.

تأثیر پارامتر غلظت اولیه آلاینده

نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که با افزایش غلظت اولیه آلاینده درصد حذف COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی توسط میکرو-نانوحباب هوا کاهش یافته است. با افزایش غلظت اولیه آلاینده در حقیقت نسبت مقدار هیدروکربن‌های نفتی به میکرو-نانوحباب‌ها و رادیکال‌های آزاد تولید شده افزایش و در نتیجه درصد حذف COD کاهش یافته است. بنابراین میکرو-نانوحباب هوا در $\text{pH}=7$ و مدت زمان تماس ۵ دقیقه به ترتیب در پایین‌ترین (500 ppm) و بالاترین غلظت اولیه آلاینده (3000 ppm) قابلیت حذف ۹۱٪ و ۶۳٪ از COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی را داشته است.

هم‌چنین نتایج حاصل از بررسی پارامتر TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی نشان داد که با افزایش غلظت اولیه آلاینده، TDS نمونه‌ها افزایش می‌یابد. پس از انجام فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل توسط میکرو-نانوحباب هوا، TDS نمونه‌ها کاهش یافته، اما میزان اختلاف ناچیز و قابل چشم‌پوشی است.

جمع‌بندی نتایج حاصل از آزمون DLS و اندازه‌گیری پتانسیل زتا

انجام آزمون DLS بر روی نمونه آب حاوی میکرو-نانوحباب هوا و نمونه نهایی آب آلوده تصفیه شده بوسیله میکرو-نانوحباب هوا در شرایط بهینه بدست آمده از مراحل قبل نشان داد که در نمونه آب آلوده به علت تأثیر بیشتر میکرو-نانوحباب‌ها در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب، میانگین قطر میکرو-نانوحباب‌ها کاهش یافته و در نتیجه تحرک‌پذیری حباب‌ها افزایش یافته است. هم‌چنین به دلیل مکانیسم حاکم در حذف COD و افزایش pH نمونه نهایی آب آلوده، پتانسیل زتا افزایش یافته ($-24/365 \text{ mV}$) و میکرو-نانوحباب‌ها نسبت به حالت اولیه پایدارتر شده‌اند.

۵-۳- جمع بندی نتایج تأثیر پارامترهای مختلف در فرآیند کاهش COD و TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی

تأثیر پارامتر pH

نتایج بدست آمده در بررسی پارامتر pH بر کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب حاکی از آن است که در شرایط اسیدی میزان احیاءشدگی مشتقات نفتی افزایش می‌یابد. بنابراین نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در $pH=3$ با درصد حذف COD معادل ۸۷٪ و ظرفیت جذب $11/3 \text{ g/g}$ بهترین عملکرد را داشته و کمترین درصد حذف COD (معادل ۶۰٪) و ظرفیت جذب ($7/8 \text{ g/g}$) مربوط به $pH=7$ می‌باشد. در نتیجه در شرایط COD اولیه نمونه 1500 ppm ، دوز جاذب $0/1 \text{ g/L}$ و زمان تماس ۶۰ دقیقه، $pH=3$ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید.

نتایج بدست آمده از بررسی تأثیر pH بر پارامتر TDS بخش محلول گازوئیل در آب در فرآیند جذب توسط جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی بیانگر آن است که این جاذب در pHهای مختلف بر جذب کاتیون‌ها و آنیون‌ها تأثیری ندارد.

تأثیر پارامتر زمان تماس

نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که فرآیند جذب بخش محلول گازوئیل در آب توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در مدت زمان ۶۰ دقیقه به حالت تعادل رسیده و افزایش بیشتر زمان تماس تأثیری بر میزان حذف COD بخش محلول گازوئیل نداشته است. جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در pH بهینه معادل ۳، COD اولیه نمونه 1500 ppm ، دوز جاذب $0/1 \text{ g/L}$ و زمان تماس ۶۰ دقیقه قابلیت حذف ۸۷ درصد از COD نمونه حاوی بخش محلول گازوئیل را داشته است.

در بررسی روند تغییرات TDS نمونه با توجه به متغیر زمان، نتایج نشان داد که در بازه زمانی ۶۰ دقیقه اول

TDS نمونه‌ها پس از فرآیند جذب تغییری نکرده است. اما پس از زمان ۶۰ دقیقه و رسیدن جاذب به حداکثر ظرفیت جذب هیدروکربن‌ها، با تغییر خصوصیات سطح جاذب TDS نمونه‌ها پس از فرآیند جذب کاهش یافته تا جایی که در زمان ۱۲۰ دقیقه ۱۱۳ppm از TDS اولیه نمونه کم شده است.

تأثیر پارامتر دوز جاذب

نتایج بدست آمده در بررسی تأثیر پارامتر دوز جاذب در فرآیند کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب توسط جاذب نانوذره آهن صفر ظرفیتی نشان داد که با افزایش دوز جاذب، درصد حذف COD بخش محلول گازوئیل در آب همواره روند صعودی ندارد. در دوزهای بالاتر از دوز ۰/۱g/L به علت اشغال نشدن تمامی مکان‌های جذب توسط هیدروکربن‌های نفتی، روند تغییرات حذف COD ثابت باقی مانده و تغییری نکرده است. بنابراین دوز جاذب ۰/۱g/L با ۸۷ درصد کاهش COD بخش محلول گازوئیل در شرایط pH=۳، COD اولیه معادل ۱۵۰۰ppm و زمان تماس ۶۰ دقیقه به عنوان دوز بهینه انتخاب گردید.

با افزایش دوز جاذب، TDS نمونه‌ها به میزان بیشتری کاهش یافته به طوری که جاذب در دوز ۰/۲۵g/L حداکثر ظرفیت جذب TDS را داشته است و پس از آن با افزایش دوز جاذب تا ۱g/L دیگر تغییری در میزان TDS نمونه‌ها مشاهده نگردیده است.

تأثیر غلظت اولیه آلاینده

نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که در شرایط بهینه بدست آمده از مراحل قبل (pH=۳، دوز جاذب ۰/۱g/L و زمان تماس ۶۰ دقیقه) با افزایش غلظت اولیه آلاینده و افزایش نسبت مقدار هیدروکربن‌های نفتی به تعداد مکان‌های جذب موجود در سطح جاذب، درصد حذف COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی کاهش می‌یابد. میزان کاهش COD بخش محلول گازوئیل در غلظت‌های اولیه متفاوت ۱۰۰-۳۰۰۰ppm توسط جاذب مذکور در محدوده ۶۳-۹۵ درصد و ظرفیت جذب در بازه

۰/۹۵-۱۹g/g تغییر کرد.

با توجه به نتایج بدست آمده از بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر پارامتر TDS بخش محلول گازوئیل در محیط آبی مشخص گردید که با کاهش غلظت اولیه آلاینده و وجود مکان‌های جذب بیشتر برای یون‌های موجود در محلول، به تدریج اختلاف TDS نمونه‌ها در قبل و پس از فرآیند جذب توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی افزایش می‌یابد.

جمع‌بندی نتایج حاصل از آزمون DLS و SEM و اندازه‌گیری پتانسیل زتا

با توجه به آزمون SEM انجام گرفته بر ذرات آهن صفر ظرفیتی مشخص گردید که این ذرات در مقیاس نانو قرار دارند و دارای قطر میانگین ۳۲nm می‌باشند. به منظور بررسی مکانیسم کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب در شرایط بهینه بدست آمده از مراحل قبل، آزمون DLS بر روی مخلوط نانوذره آهن صفر ظرفیتی در آب شهری و آب آلوده به گازوئیل انجام گردید. نتایج نشان داد که قطر نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در هر دو مخلوط افزایش یافته است. میانگین قطر ذرات در مخلوط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در آب آلوده به گازوئیل (۱۲۷/۴۱۳nm) به دلیل جذب لایه‌ای از هیدروکربن‌ها بر سطح جاذب و در مخلوط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در آب شهری (۴۰۴/۳۲۲nm) به دلیل کلوخه شدن ذرات نسبت به حالت اولیه افزایش یافته است. نتایج حاصل از آزمون زتاپتانسیل و تحرک‌پذیری در هر دو مخلوط بیانگر افزایش پایداری نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در آب آلوده به گازوئیل (۲۰/۱۶۵mV-) به دلیل تأثیر بسزای نیروی جاذبه و اندروالسی بین مولکول‌ها در زنجیره هیدروکربنی تشکیل شده به همراه نیروی دافعه الکتروستاتیکی می‌باشد. همچنین با توجه به قطر بیشتر نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در آب شهری نسبت به آب آلوده به گازوئیل، تحرک‌پذیری ذرات کاهش یافته است.

۵-۴- جمع بندی نتایج ایزوترم جذب

با توجه به نتایج حاصل از محاسبات مربوط به مدل‌های ایزوترم جذب برای جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی مشخص گردید که این جاذب به ترتیب با ضریب همبستگی ۰/۹۹۱ و ۰/۹۱۹ بیش‌ترین تطابق را با ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ داشته است. بنابراین با توجه به فرضیه‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب انجام شده بر سطح جاذب به صورت چند مرحله‌ای بوده است بطوریکه در ابتدای فرآیند جذب تک لایه و متعاقب آن در هنگام جذب هیدروکربن‌های نفتی بر سطح جاذب چند لایه اتفاق افتاده است. هم‌چنین مقدار متوسط انرژی بدست آمده ($E=۰/۰۳۲$) از مدل ایزوترم جذب D-R بیانگر آن است که فرآیند انجام شده از نوع جذب فیزیکی، به صورت چندلایه و برگشت‌پذیر بوده است ($E < ۸$). نتایج بدست آمده بیانگر مناسب بودن جاذب نانوذره آهن صفر ظرفیتی برای فرآیند مذکور می‌باشد.

۵-۵- جمع بندی نتایج سینتیک جذب

مطالعات انجام شده جهت بررسی سینتیک جذب نشان داد که جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی با ضریب همبستگی ۰/۹۹۵ از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. نتایج کلی بدست آمده از آزمایشات انجام شده توسط جاذب نانوذره آهن صفر ظرفیتی به طور مختصر در جدول ۵-۱ ارائه گردید. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که نانوذره آهن صفر ظرفیتی قابلیت بالایی در کاهش COD بخش محلول گازوئیل در محیط آبی دارد.

جدول ۵-۱: نتایج کلی آزمایشات انجام شده در این تحقیق جهت کاهش COD بخش محلول گازوئیل در آب توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی

| سینتیک | ایزوترم | درصد کاهش COD بخش محلول گازوئیل در شرایط بهینه (COD اولیه ۱۰۰ ppm) | دوز جاذب (g/L) | زمان بهینه (min) | pH بهینه |
|---------------------------------|--|--|----------------|------------------|----------|
| شبه مرتبه دوم ($R^2 = ۰/۹۹۵$) | لانگمویر ($R^2 = ۰/۹۹۱$) فروندلیچ ($R^2 = ۰/۹۱۹$) | ۹۵٪ | ۰/۱ | ۶۰ | ۳ |

۵-۶- پیشنهادهایی برای مطالعه آتی

به منظور تلاش در جهت همه‌جانبه و فراگیر بودن مطالعه انجام شده و با توجه به نیاز در جهت بهبود هرچه بیشتر نتایج حاصل می‌توان به گزینه‌هایی برای توسعه تفکر شکل‌دهنده‌ی رساله حاضر اشاره کرد. در ادامه موارد پیشنهادی برای ادامه مسیر بیان می‌گردد:

۱. استفاده از جاذب‌های دیگر به منظور حذف بخش محلول مشتقات نفتی
۲. استفاده از میکرو-نانوحباب هوا به منظور حذف بخش نامحلول مشتقات نفتی
۳. استفاده از جاذب نانو ذره آهن صفر ظرفیتی به منظور حذف بخش نامحلول مشتقات نفتی
۴. استفاده از میکرو-نانوحباب هوا و نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در جهت حذف بخش محلول سایر مشتقات نفتی
۵. امکان سنجی استفاده از میکرو-نانوحباب گازهایی همچون اوزون، اکسیژن، نیتروژن و ... به منظور حذف بخش محلول مشتقات نفتی
۶. بهینه‌سازی فرآیند جذب برای پارامترهای دیگر از جمله دما
۷. ارزیابی تأثیر میکرو-نانوحباب هوا و نانو ذره آهن صفر ظرفیتی بر پارامترهایی همچون TOC، BOD، TSS و

مراجع

پوی ه. س، چبانوگلاس ج، روو د. ر، (۱۳۸۳)، مهندسی محیط‌زیست: تصفیه آب و فاضلاب، ترجمه کی‌نژاد م، ابراهیمی س، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز.

رسولی م، تقوایی س، مظاهری س، (۱۳۸۹)، "استفاده از زائدات پودر لاستیک و الیاف پلی‌پروپیلن به عنوان جاذب‌های نفتی"، پنجمین همایش ملی مدیریت پسماند، سازمان شهرداری‌ها و دهرداری‌های کشور، مشهد. رفیقدوست ی، مشرقی م، قاسم‌زاده ف، (۱۳۹۰)، "شناسائی و ردیابی باکتریهای تجزیه کننده نفتی موجود در چشمه‌های هیدروکربوری در جنوب غرب ایران-میدان نفتی تنگ بیجار"، هفتمین کنفرانس مهندسی و محیط زیست ایران، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود.

سازمان حفاظت محیط‌زیست ایران، (۱۳۷۳)، "استانداردهای خروجی فاضلاب- ماده ۵ آیین‌نامه جلوگیری از آلودگی آب".

صیاد امین ج، وارد آبکنار م، اکبرزاده ا، (۱۳۹۳)، "بررسی آزمایشگاهی حذف آلاینده‌های نفتی از آب دریا توسط ترکیبی از جاذب‌های طبیعی و مصنوعی"، دومین همایش ملی و تخصصی پژوهش‌های محیط‌زیست ایران، انجمن ارزیابان محیط زیست هگمتانه، همدان.

طاوسی ح، شاهکویی ا، (۱۳۹۱)، "بررسی تازه‌ترین روشهای حذف آلودگی‌های نفتی از سطح دریا"، ششمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران، تهران.

طباطبایی قمشه م، قنوتیان م، قنوتیان م، صادقی م، (۱۳۹۱)، "بررسی مزایا و معایب فرآیندهای متداول در تصفیه پساب‌های نفتی"، اولین همایش ملی تصفیه آب و پساب‌های صنعتی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، ماهشهر.

قرایلو د، مرادده س، (۱۳۹۴)، "تئوری پتانسیل زتا و چگونگی کارکرد دستگاه تفرق نور پویا در اندازه‌گیری این پتانسیل"، فصلنامه تخصصی دانش آزمایشگاهی ایران، شماره ۱، ص ۲۰-۱۴.

مظفری نایینی ر، ساغروانی ف، (۱۳۹۲)، "بررسی تأثیرات هیدرودینامیکی میکرو-نانوحباب هوا بر خصوصیات فیزیکی-شیمیایی آب شهری"، هفتمین کنگره ملی مهندسی عمران، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت زاهدان، زاهدان.

مکاری س، نبی بیدهندی غ، نایب ح، (۱۳۹۳)، "حذف کادمیوم از محیط‌های آبی آلوده توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی"، دومین همایش ملی بازیافت آب، دفتر طرح کلان ملی دانش و فناوری بازیافت پساب‌های شهری صنعتی و کشاورزی دانشگاه تهران، تهران.

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، (۱۳۷۶)، "استاندارد ۱۰۵۳- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آب آشامیدنی"، تجدیدنظر پنجم.

مهاجری ل، رعایایی ع، زاهد م، (۱۳۹۳)، "استفاده از آب همراه در صنایع نفت و گاز به منظور حمایت از محیط زیست و حفظ منابع آب"، ماهنامه علمی-ترویجی اکتشاف و تولید نفت و گاز، شماره ۱۱۴، ص ۱۷-۱۳.

نورعلی‌وند ف، فرخیان فیروزی ۱، کیاست ع، چرم م، (۱۳۹۱)، "حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی"، ششمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست دانشگاه تهران، تهران.

نیک‌پرست ی، منافی ص، (۱۳۹۰)، "پالایش آلاینده‌های نفتی در آب با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی"، اولین همایش ملی نانومواد و نانو تکنولوژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، شاهرود.

- Adebajo, M.O., Frost, R.L., Klopogge, J.T., Carmody, O., & Kokot, S. (2003). "Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties". **Journal of Porous materials**, 10, pp 159-170.
- Agarwal, A., Ng, W.J., & Liu, Y. (2011). "Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment". **Chemosphere**, 84, pp 1175-1180.
- Anirudhan, T., & Ramachandran, M. (2014). "Removal of 2, 4, 6-trichlorophenol from water and petroleum refinery industry effluents by surfactant-modified bentonite". **Journal of Water Process Engineering**, 1, pp 46-53.
- Annunciado, T., Sydenstricker, T., & Amico, S. (2005). "Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills". **Marine Pollution Bulletin**, 50, pp 1340-1346.
- Avila, A.F., Munhoz, V.C., de Oliveira, A.M., Santos, M.C., Lacerda, G.R., & Gonçalves, C.P. (2014). "Nano-based systems for oil spills control and cleanup". **Journal of Hazardous Materials**, 272, pp 20-27.
- Banerjee, S.S., Joshi, M.V., & Jayaram, R.V. (2006). "Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust". **Chemosphere**, 64, pp 1026-1031.
- Bayat, A., Aghamiri, S.F., Moheb, A., & Vakili - Nezhaad, G.R. (2005). "Oil spill cleanup from sea water by sorbent materials". **Chemical engineering & technology**, 28, pp 1525-1528.
- Brandão, P.C., Souza, T.C., Ferreira, C.A., Hori, C.E., & Romanielo, L.L. (2010). "Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent". **Journal of Hazardous Materials**, 175, pp 1106-1112.
- Campos, J.C., Borges, R.M.H., Oliveira Filho, A.M.d., Nobrega, R., & Sant'Anna, G. (2002). "Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes". **Water Research**, 36, pp 95-104.
- Chakravarty, P., Sarma, N.S., & Sarma, H. (2010). "Biosorption of cadmium (II) from aqueous solution using heartwood powder of Areca catechu". **Chemical Engineering Journal**, 162, pp 949-955.
- Choi, H.M., & Cloud, R.M. (1992). "Natural sorbents in oil spill cleanup". **Environmental Science & Technology**, 26, pp 772-776.
- Chu, L.-B., Xing, X.-H., Yu, A.-F., Sun, X.-L., & Jurcik, B. (2008). "Enhanced treatment of practical textile wastewater by microbubble ozonation". **Process Safety and Environmental Protection**, 86, pp 389-393.
- Cook, S.M. (2009). "Assessing the use and application of zero-valent iron nanoparticle technology for remediation at contaminated sites". **Jackson State University**, pp
- Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., & Tchobanoglous, G. (2012). **"MWH's water treatment: principles and design"**. John Wiley & Sons.
- Cumming, I., Holdich, R., & Smith, I. (1999). "The rejection of oil using an asymmetric metal microfilter to separate an oil in water dispersion". **Water Research**, 33, pp 3587-3594.
- Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A., & Dada, O. (2012). "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk". **Journal of Applied Chemistry**, 3, pp 38-45.
- Dahneke, B., & Kosakowski, K. (1994). "Sizing nanoparticles by time-of-flight spectrometry". **Nanostructured materials**, 4, pp 625-630.

- Dávila-Jiménez, M., Elizalde-Gonzalez, M., & Peláez-Cid, A. (2005). "Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 254, pp 107-114.
- Ding, Y., Jing, D., Gong, H., Zhou, L., & Yang, X. (2012). "Biosorption of aquatic cadmium (II) by unmodified rice straw". **Bioresource technology**, 114, pp 20-25.
- Ebrahimi, A., Ehteshami, M., & Dahrazma, B. (2016). "Biosorption of Cd (II) from aqueous solutions using *Crataegus oxyacantha* stone and *Punica granatum* seed". **Desalination and Water Treatment**, 57, pp 9354-9365.
- Efremenko, E., Azizov, R., Raeva, A., Abbasov, V., & Varfolomeyev, S. (2005). "An approach to the rapid control of oil spill bioremediation by bioluminescent method of intracellular ATP determination". **International Biodeterioration & Biodegradation**, 56, pp 94-100.
- Evangelou, V. (1998). "**Environmental soil and water chemistry: principles and applications**".
- Fakhru'l-Razi, A., Pendashteh, A., Abdullah, L.C., Biak, D.R.A., Madaeni, S.S., & Abidin, Z.Z. (2009). "Review of technologies for oil and gas produced water treatment". **Journal of Hazardous Materials**, 170, pp 530-551.
- Fernández-Álvarez, P., Vila, J., Garrido, J., Grifoll, M., Feijoo, G., & Lema, J. (2007). "Evaluation of biodiesel as bioremediation agent for the treatment of the shore affected by the heavy oil spill of the Prestige". **Journal of Hazardous Materials**, 147, pp 914-922.
- Giasuddin, A.B., Kanel, S.R., & Choi, H. (2007). "Adsorption of humic acid onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal". **Environmental Science & Technology**, 41, pp 2022-2027.
- Goldberg, S., Tabatabai, M., Sparks, D., Al-Amoodi, L., & Dick, W. (2005). "Equations and models describing adsorption processes in soils". **Chemical processes in soils**, pp 489-517.
- Günay, A., Arslankaya, E., & Tosun, I. (2007). "Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics". **Journal of Hazardous Materials**, 146, pp 362-371.
- Gupta, S., & Babu, B. (2009). "Utilization of waste product (tamarind seeds) for the removal of Cr (VI) from aqueous solutions: equilibrium, kinetics, and regeneration studies". **Journal of Environmental Management**, 90, pp 3013-3022.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). "Pseudo-second order model for sorption processes". **Process biochemistry**, 34, pp 451-465.
- Ismael, I.S., Melegy, A., & Kratochvíl, T. (2012). "Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated zeolites". **Geotechnical and Geological Engineering**, 30, pp 253-262.
- Kandasamy, J., Vigneswaran, S., Hoang, T., & Chaudhary, D. (2009). "Adsorption and Biological Filtration in Wastewater Treatment". **Waste Water Treatment Technologies-Volume I**, pp 173.
- Karan, C.P., Rengasamy, R., & Das, D. (2011). "Oil spill cleanup by structured fibre assembly". **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, 36, pp 190-200.

- Kim, H.-J., Leitch, M., Naknakorn, B., Tilton, R.D., & Lowry, G.V. (2016). "Effect of emplaced nZVI mass and groundwater velocity on PCE dechlorination and hydrogen evolution in water-saturated sand". **Journal of Hazardous Materials**, pp
- Kim, K.-M., Kim, H.M., Lee, W.-J., Lee, C.-W., Kim, T.-i., Lee, J.-K., Jeong, J., Paek, S.-M., & Oh, J.-M. (2014). "Surface treatment of silica nanoparticles for stable and charge-controlled colloidal silica". **International journal of nanomedicine**, 9, pp 29.
- LI, C.-r., WANG, W.-k., CAO, Y.-q., & WANG, L.-j. (2007). "Petroleum Pollutions Degraded by Microorganisms [J]". **Journal of Earth Sciences and Environment**, 2, pp 024.
- Li, H., Hu, L., & Xia, Z. (2013). "Impact of groundwater salinity on bioremediation enhanced by micro-nano bubbles". **Materials**, 6, pp 3676-3687.
- Li, P., Takahashi, M., & Chiba, K. (2009). "Degradation of phenol by the collapse of microbubbles". **Chemosphere**, 75, pp 1371-1375.
- Li, P., & Tsuge, H. (2006). "Water treatment by induced air flotation using microbubbles". **Journal of chemical engineering of Japan**, 39, pp 896-903.
- Lim, T.-T., & Huang, X. (2007). "Evaluation of kapok (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic–oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup". **Chemosphere**, 66, pp 955-963.
- Lin, C., Huang, C.-L., & Shern, C.-C. (2008). "Recycling waste tire powder for the recovery of oil spills". **Resources, Conservation and Recycling**, 52, pp 1162-1166.
- Meegoda, J.N., & Hu, L. (2011). "A review of centrifugal testing of gasoline contamination and remediation". **International Journal of Environmental Research and Public Health**, 8, pp 3496-3513.
- Menzie, C.A., Potocki, B.B., & Santodonato, J. (1992). "Exposure to carcinogenic PAHs in the environment". **Environmental Science & Technology**, 26, pp 1278-1284.
- Metcahf, & Eddy (2003). "**Wastewater engineering: treatment and reuse**".
- Nwadiogbu, J., Ajiwe, V., & Okoye, P. (2016). "Removal of crude oil from aqueous medium by sorption on hydrophobic corncobs: Equilibrium and kinetic studies". **Journal of Taibah University for Science**, 10, pp 56-63.
- Okiel, K., El-Sayed, M., & El-Kady, M.Y. (2011). "Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon". **Egyptian Journal of Petroleum**, 20, pp 9-15.
- Park, Y., Ayoko, G.A., Horváth, E., Kurdi, R., Kristof, J., & Frost, R.L. (2013). "Structural characterisation and environmental application of organoclays for the removal of phenolic compounds". **Journal of Colloid and Interface Science**, 393, pp 319-334.
- Patel, V.R., & Agrawal, Y. (2011). "Nanosuspension: An approach to enhance solubility of drugs". **Journal of advanced pharmaceutical technology & research**, 2, pp 81.
- Rajaković-Ognjanović, V., Aleksić, G., & Rajaković, L. (2008). "Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials". **Journal of Hazardous Materials**, 154, pp 558-563.
- Rasheed, Q.J., Pandian, K., & Muthukumar, K. (2011). "Treatment of petroleum refinery wastewater by ultrasound-dispersed nanoscale zero-valent iron particles". **Ultrasonics Sonochemistry**, 18, pp 1138-1142.

- Said, M., Abu Hasan, H., Mohd Nor, M.T., & Mohammad, A.W. (2015). "Removal of COD, TSS and colour from palm oil mill effluent (POME) using montmorillonite". **Desalination and Water Treatment**, 57, pp 10490-10497.
- Said, M., Ahmad, A., & Mohammad, A.W. (2013). "Removal of phenol during ultrafiltration of palm oil mill effluent (POME): Effect of pH, ionic strength, pressure and temperature". **Der Pharma Chemica**, 5, pp 190-196.
- Shafique, U., Ijaz, A., Salman, M., uz Zaman, W., Jamil, N., Rehman, R., & Javaid, A. (2012). "Removal of arsenic from water using pine leaves". **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 43, pp 256-263.
- Sharafi Masooleh, M., Bazgir, S., Tamizifar, M., & Nemati, A. (2010). "Adsorption of petroleum hydrocarbons on organoclay". **Journal of applied chemical researches**, 4, pp 19-25.
- Silva, S.M., Sampaio, K.A., Ceriani, R., Verhé, R., Stevens, C., De Greyt, W., & Meirelles, A.J. (2013). "Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid activated bleaching earth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics". **Journal of Food Engineering**, 118, pp 341-349.
- Stefaniuk, M., Oleszczuk, P., & Ok, Y.S. (2015). "Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications". **Chemical Engineering Journal**, 287, pp 618-632.
- Taha, M.R., & Ibrahim, A. (2014). "Characterization of nano zero-valent iron (nZVI) and its application in sono-Fenton process to remove COD in palm oil mill effluent". **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2, pp 1-8.
- Takahashi, M. (2005). " ζ potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas-water interface". **The Journal of Physical Chemistry B**, 109, pp 21858-21864.
- Takahashi, M. (2009). "Base and technological application of micro-bubble and nano-bubble". **Mater. Integr**, 22, pp 2-19.
- Teas, C., Kalligeros, S., Zankos, F., Stournas, S., Lois, E., & Anastopoulos, G. (2001). "Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up". **Desalination**, 140, pp 259-264.
- Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A., & Khosravi, A. (2013). "Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel". **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 44, pp 295-302.
- Tsuge, H. (2014). "**Micro-and Nanobubbles: Fundamentals and Applications**". CRC Press.
- Tyagi, M., da Fonseca, M.M.R., & de Carvalho, C.C. (2011). "Bioaugmentation and biostimulation strategies to improve the effectiveness of bioremediation processes". **Biodegradation**, 22, pp 231-241.
- Wang, W., Hua, Y., Li, S., Yan, W., & Zhang, W.-x. (2016). "Removal of Pb (II) and Zn (II) using lime and nanoscale zero-valent iron (nZVI): A comparative study". **Chemical Engineering Journal**, 304, pp 79-88.
- Wang, X., & Zhang, Y. (2009). "Degradation of alachlor in aqueous solution by using hydrodynamic cavitation". **Journal of Hazardous Materials**, 161, pp 202-207.

- Wei, Q., Mather, R., Fotheringham, A., & Yang, R. (2003). "Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery". **Marine Pollution Bulletin**, 46, pp 780-783.
- Wen, Z., Zhang, Y., & Dai, C. (2014). "Removal of phosphate from aqueous solution using nanoscale zerovalent iron (nZVI)". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 457, pp 433-440.
- Wu, Z., Chen, H., Dong, Y., Mao, H., Sun, J., Chen, S., Craig, V.S., & Hu, J. (2008). "Cleaning using nanobubbles: defouling by electrochemical generation of bubbles". **Journal of Colloid and Interface Science**, 328, pp 10-14.
- Xu, P., Zeng, G.M., Huang, D.L., Feng, C.L., Hu, S., Zhao, M.H., Lai, C., Wei, Z., Huang, C., & Xie, G.X. (2012). "Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review". **Science of the Total Environment**, 424, pp 1-10.
- Yamasaki, K., Uda, K., & Chuhjoh, K. (2009). Wastewater treatment equipment and method of wastewater treatment. In: Google Patents.
- Yang, C., Wang, J., Lei, M., Xie, G., Zeng, G., & Luo, S. (2010). "Biosorption of zinc (II) from aqueous solution by dried activated sludge". **Journal of Environmental Sciences**, 22, pp 675-680.
- Zhang, W.-x. (2003). "Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview". **Journal of nanoparticle Research**, 5, pp 323-332.
- Zhang, Y., Li, Y., Dai, C., Zhou, X., & Zhang, W. (2014). "Sequestration of Cd (II) with nanoscale zero-valent iron (nZVI): Characterization and test in a two-stage system". **Chemical Engineering Journal**, 244, pp 218-226.
- Zheng, T., Wang, Q., Zhang, T., Shi, Z., Tian, Y., Shi, S., Smale, N., & Wang, J. (2015). "Microbubble enhanced ozonation process for advanced treatment of wastewater produced in acrylic fiber manufacturing industry". **Journal of Hazardous Materials**, 287, pp 412-420.

Abstract

One of the most important environmental issue is the contamination of water resources by oil pollution. The main goal of this study was to study the removal of gasoline from aqueous solution using Micro-Nano bubbles (MNB) and Zero-Valente Iron (NZVI) Nanoparticles. In reduction of COD of soluble fraction of gasoline in aqueous solution, the effect of pH and initial concentration of the pollutant by MNBs and also the effect of pH, contact time, dosage of adsorbent and initial concentration of the pollutant in the adsorption process by NZVI were investigated. The result showed that the maximum percentage of COD reduction related to soluble fraction of gasoline in aqueous solution by MNBs that was occurred at the following condition of pH=7, contact time=5 min and initial COD=500 ppm was 91%. Reduction of COD associated with the soluble fraction of gasoline in water in the adsorption process by NZVI under the following condition was 95%: pH=3, contact time=60min, dosage of adsorbent=0.1 g/L and initial COD=100 ppm. Also, the result indicated that MNBs had no significant effect on TDS reduction of the wastewater polluted with gasoline and NZVI removed 113 ppm of TDS of the samples at the following condition: pH=3, contact time=120 min, dosage of adsorbent=0.1 g/L and initial COD=1500 ppm. The experimental data from adsorption process by NZVI was fitted to the Langmuir adsorption isotherm model and followed the pseudo second order kinetics. The mechanism of COD reduction of soluble fraction of gasoline in aqueous solution using MNBs and NZVI were investigate through SEM, XRD, DLS, and measurement of Zeta potential and mobility.

Keywords: Gasoline, Zero Valente iron nanoparticles, Micro-Nano bubbles, COD, Adsorption.



Faculty of Civil Engineering

MSc Thesis in Environmental Engineering

**Using Micro-Nano Bubbles (MNBs) and Nanoparticles Zero Valence Iron
in treatment of water polluted with petroleum compounds**

By: Maryam Rafati

Supervisor:

Dr. Behnaz Dahrazma

Advisor:

Dr. Seyed Fazlolah Saghravani

January 2017