بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده مهندسی عمران

پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی محیط‌زیست

تنظیم pH پساب فاضلاب با استفاده از فناوری میناب

نگارنده: سمیرا السادات طباطبایی

استاد راهنما:

دکتر سید فضل‌الله ساغروانی

استاد مشاور:

دکترقدمعلی باقریان دهقی

بهمن ۱۳۹۸

شماره: ۹۸/۴۳۲/۴
تاریخ ۹۸/۱۱/۱۴

بسمه تعالی

مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم سمیرا السادات طباطبایی با شماره دانشجویی ۹۶۱۰۰۴۴ رشته مهندسی عمران گرایش مهندسی محیط زیست تحت عنوان: تنظیم pH پساب فاضلاب با استفاده فناوری میناب که در تاریخ ۱۳۹۸/۱۱/۷ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

الف) درجه عالی: نمره ۲۰-۱۹ ☐ ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸/۹۹ – ۱۸ ☐
ج) درجه خوب: نمره ۱۷/۹۹– ۱۶ ☐ د) درجه متوسط: نمره ۱۵/۹۹-۱۴ ☐
ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد ☐
نوع تحقیق: نظری ☐ عملی ☐

عضو هیأت داوران	نام ونام خانوادگی	مرتبهٔ علمی	امضاء
۱ـ استادراهنمای اول	دکتر سیدفضل الله ساغروانی	دانشیار	
۲- استادراهنمای دوم			
۳- استاد مشاور	دکتر قدمعلی باقریان	دانشیار	
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر میثم جلالی	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر بهناز دهرازما	دانشیار	
۶ـ استاد ممتحن دوم	دکتر محسن کرامتی	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر رضا نادری

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم نامه

به پاس قدردانی از قلبی آکنده از عشق و معرفت که محیطی سرشار از سلامت و امنیت و آرامش و آسایش برای من فراهم آورده است.

همدلی که با واژه‌ی نجیب و مغرور تلاش آشنایی دارد و تلاش راستین را می‌شناسد و عطر رویایی آن را استشمام می‌کند و مرا در راه رسیدن به اهداف عالی یاری می‌رساند.

همو که حس تعهد و مسئولیت را در زندگی‌مان تلالویی خدایی داده است.

همراهی که همدم و مشوق من در ادامه تحصیل بوده و همیشه از مساعدت‌های بی‌دریغش بهره‌مند بوده‌ام و سهم او تحمل مرارت‌ها و سختی‌ها بوده تا زمینه‌ساز محیط آرام زندگی‌مان باشد.

این پایان نامه تقدیم همسر مهربانم می‌گردد.

تشکر و قدردانی

اکنون که به یاری پروردگار و راهنمایی اساتید بزرگوار موفق به پایان این رساله شده‌ام، بر خود لازم میدانم تا به پاس زحمات و رهنمودهای مشفقانه استاد فرهیخته و بزرگوارم، جناب آقای دکتر سید فضل الله ساغروانی که بار راهنمایی‌های دلسوزانه و مساعدت همه جانبه خود، بنده را یاری نمودند و همچنین جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان که در طول این پژوهش همواره نظرات ارزشمندشان راه گشای این جانب در تکمیل این پایان نامه بوده است، نهایت تشکر و قدردانی را به عمل آورم.

با تقدیر و درود فراوان از اساتید فرهیخته و گرامی سرکار خانم دکتر بهناز دهرآزما و جناب آقای دکتر محسن کرامتی که زحمت بازنگری و داوری این پایان نامه را متقبل شدند.

تعهدنامه

این‌جانب **سمیرا السادات طباطبایی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **مهندسی عمران – مهندسی محیط‌زیست** دانشکده عمران دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه **تنظیم pH پساب فاضلاب با استفاده از فناوری میناب** تحت راهنمائی **آقای دکتر سیدفضل الله ساغروانی** متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام‌شده 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 پایان‌نامه 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 صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .

* در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق 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 افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود . استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

به‌طور متداول از موادی همچون آهک، سدیم کربنات و کلریدریک اسید جهت تنظیم pH پساب فاضلاب استفاده می‌شود که این مواد خود به‌صورت آلاینده وارد محیط‌زیست شده و مضراتی را به همراه دارند. هدف از پژوهش حاضر استفاده از میناب گازهای CO_2 حاصل از احتراق گاز شهری و CO_2 صنعتی، هوا، اکسیژن، و ازن جهت تنظیم pH محلول‌های آبی در سیستم پیوسته بوده است. در این پژوهش ابتدا نمونه‌هایی با pH های بازی در آزمایش‌های مختلف، توسط محلول‌های ۲ مولار NaOH، KOH و محلول اشباع‌شده $Ca(OH)_2$ ساخته شدند و پس از آن سعی شد تا با استفاده از تزریق میناب گازهای حاصل از احتراق گاز شهری و CO_2 صنعتی تولیدشده توسط دستگاه مولد هیدرودینامیکی میکرونانو حباب، pH نمونه کاهش پیدا کند. در ادامه تزریق هم‌زمان بازهای ۲ مولار NaOH، KOH و محلول اشباع‌شده $Ca(OH)_2$ با میناب اسیدی حاصل از تزریق گازهای حاصل از احتراق گاز شهری و CO_2 صنعتی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین در آزمایشی ابتدا pH را توسط میناب اسیدی گازهای حاصل از احتراق گاز شهری و CO_2 صنعتی کاهش داده و سپس توسط محلول‌های ۲ مولار NaOH، KOH و محلول اشباع‌شده $Ca(OH)_2$ سعی در افزایش pH گردید. درنهایت قدرت میناب گازهای O_3، O_2 و هوا جهت افزایش pH مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر عوامل مؤثر بر میزان تغییرات pH ازجمله نوع و حجم باز ورودی، نوع و حجم اسید ورودی، زمان و pH اولیه محیط مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج مشخص گردید که بیشترین کاهش pH توسط میناب اسیدی گازهای CO_2 صنعتی بوده است که توانستند پس از ۱۲۰ ثانیه pH محیط را ثابت کنند. همچنین بیشترین میزان افزایش pH مربوط به میناب گازهای O_3 و O_2 بوده است.

کلمات کلیدی: میناب، گاز CO_2، گاز O_3، گاز O_2، pH.

فهرست مطالب

فصل۱ : کلیات **۱**

۱-۱مقدمه ۲

۱-۲ بیان مسئله ۴

۱-۳ ضرورت انجام تحقیق ۷

۱-۴ اهداف تحقیق ۹

۱-۵ روش انجام تحقیق ۱۰

۱-۶ ساختار پایان‌نامه ۱۰

فصل۲ : مروری بر تحقیقات پیشین **۱۳**

۲-۱ مقدمه ۱۴

۲-۲ معرفی اسید و باز ۱۴

۲-۲-۱ مفهوم اسید و باز از نظر آرنیوس ۱۵

۲-۲-۲ مفهوم اسید و باز از نظر برونستد _ لاری ۱۵

۲-۲-۳ مفهوم اسید و باز از نظر لوویس ۱۶

۲-۲-۴ قدرت اسیدها و بازها ۱۸

۲-۲-۵ شناسایی اسید و باز ۲۰

۲-۲-۶ محیط بافری ۲۲

۲-۲-۷ خنثی‌سازی ۲۵

۲-۲-۸ یونیزاسیون ۲۷

۲-۲-۹ پتانسیل زتا و لایه دوگانه ۲۷

۲-۳ معرفی واکنش‌ها ۲۹
۲-۳-۱ سیستم حل شدن کربن دی‌اکسید در آب ۲۹
۲-۳-۲ حل شدن NaOH و KOH در اسید ۳۲
۲-۳-۳ واکنش‌های $Ca(OH)_2$ ۳۲
۲-۳-۴ تجزیه ازن در آب ۳۳
۲-۳-۵ واکنش هم‌زمان اسید و باز با یکدیگر ۳۴
۲-۴ تأثیرات pH محلول‌های آبی بر محیط‌زیست ۳۶
۲-۵ میناب (میکرو نانو حباب) ۳۷
۲-۵-۱ کلیاتی درباره میناب‌ها ۳۷
۲-۵-۲ تأثیر میناب بر محیط‌زیست ۴۳
۲-۵-۳ تأثیر میناب بر pH ۴۴
۲-۶ کاربرد تنظیم pH ۴۶
فصل ۳ :مواد و روش‌ها **۵۱**
۳-۱ مقدمه ۵۲
۳-۲ دستگاه‌ها ۵۲
۳-۲-۱ دستگاه مولد میناب ۵۲
۳-۲-۲ اندازه‌گیری pH: ۵۳
۳-۲-۳ اندازه‌گیری دما: ۵۳
۳-۲-۴ مانومتر: ۵۴
۳-۲-۵ استیرر: ۵۴
۳-۲-۶ دستگاه ازن ساز: ۵۵
۳-۳ مواد ۵۵

۳-۴ انتخاب گاز و ساخت محلول‌ها ۵۷
۳-۴-۱ نحوه آماده‌سازی محلول‌ها ۵۷
۳-۴-۲ مواد و تجهیزات استفاده‌شده در آزمایش‌ها ۵۸
۳-۵ محل انجام آزمایش ۵۹
۳-۶ شرح انجام آزمایش‌ها ۶۰
۳-۶-۱ محاسبه میزان گاز CO_2 واردشده به دستگاه مولد میناب ۶۰
۳-۷ روند کلی آزمایش‌های تنظیم pH ۶۲
۳-۷-۱ روند آزمایش کاهش pH توسط میناب حاصل از احتراق گاز شهری و صنعتی در محیط بازی ۶۲
۳-۷-۲ روند آزمایش در تزریق هم‌زمان محلول بازی و اسیدی ۶۳
۳-۷-۳ روند آزمایش در تزریق غیر هم‌زمان محلول بازی و اسیدی ۶۳
۳-۷-۴ روند کلی آزمایش‌های افزایش pH آب شهری ۶۴
فصل۴ : نتایج و بحث **۶۵**
۴-۱ مقدمه ۶۶
۴-۲ بررسی نتایج آزمایش‌های انجام‌شده بر روی محلول‌های $NaOH, KOH, Ca(OH)_2$ در حضور میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری ۶۶
۴-۲-۱ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH های متفاوت ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ در حضور گاز حاصل از احتراق گاز شهری ۶۹
۴-۳ بررسی نتایج آزمایش‌های انجام‌شده بر روی محلول‌های $NaOH, KOH, Ca(OH)_2$ در حضور میناب گاز CO_2 صنعتی ۷۱
۴-۳-۱ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH های متفاوت ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ در حضور گاز CO_2 صنعتی ۷۳
۴-۴ ترکیب هم‌زمان اسید و باز ۷۵
۴-۴-۱ مقایسه ترکیب هم‌زمان محلول‌های بازی و گاز حاصل از احتراق گاز شهری ۷۹

۴-۴-۲ مقایسه ترکیب هم‌زمان محلول‌های بازی و گاز CO_2 صنعتی ۸۱

۴-۵ ترکیب غیر هم‌زمان اسید و باز ۸۲

۴-۵-۱ مقایسه تنظیم pH توسط ترکیب غیر هم‌زمان اسید و بازهای متنوع ۸۶

۴-۶ تأثیر زمان بر نتایج آزمایش‌های انجام‌شده بر روی محلول‌های $NaOH, KOH, Ca(OH)_2$ در حضور میناب گاز CO_2 صنعتی ۸۷

۴-۶-۱ مقایسه تأثیر زمان بر نتایج آزمایش‌های انجام‌شده بر روی محلول‌های $NaOH, KOH, Ca(OH)_2$ در حضور میناب گاز CO_2 صنعتی در pH های یکسان ۸۹

۴-۷ تأثیر زمان بر ترکیب هم‌زمان اسید و باز ۹۱

۴-۸ تأثیر زمان بر ترکیب غیر هم‌زمان اسید و باز ۹۳

۴-۸-۱ مقایسه تأثیر زمان بر ترکیب غیر هم‌زمان محلول بازی و میناب CO_2 ..... ۹۶

۴-۹ مقایسه قدرت میناب گازهای O_3, O_2 و هوا در تغییر pH ۹۷

فصل۵ : نتیجه‌گیری و پیشنهاد **۹۹**

۵-۱ مقدمه: ۱۰۰

۵-۲ جمع‌بندی نتایج مربوط به استفاده از میناب CO_2 صنعتی و میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری ۱۰۰

۵-۳ جمع‌بندی نتایج مربوط به افزایش pH با استفاده از میناب گازهای O_3, O_2 و هوا ۱۰۲

۵-۴ نتیجه‌گیری: ۱۰۳

۵-۵ پیشنهادات برای پژوهش‌های آتی ۱۰۳

مراجع: **۱۰۵**

فهرست اشکال

شکل ۱-۱ تیتراسیون با آهک برای فاضلاب اسیدی ۷
شکل ۲-۱ الف: تشکیل یون تترا فلوئورید بور (BF_4^-). ب: تشکیل یون تیوسولفات (SO_4^{2-}). ج: تشکیل یون آلومینیوم تترا کلرید (Cl_4^-) ۱۷
شکل ۲-۲ الف: تشکیل یون هیدروژن سولفیت (SO_3^-). ب: تشکیل یون کربنات (CO_3^{2-}) ۱۷
شکل ۲-۳ پتانسیل الکتریکی ذره کلوئیدی با بار منفی ۲۸
شکل ۲-۴ تغییرات pH آب به‌عنوان تابعی از زمان حباب CO_2 ..... ۳۱
شکل ۲-۵ اثر pH در توزیع دی‌اکسیدکربن محلول در آب به‌صورت گازی یا یونی ۳۱
شکل ۲-۶ مدلی از واکنش‌های ازن مایع ۳۳
شکل ۲-۷ تفاوت رفتار ماکرو، میکرو و نانو حباب‌ها ۳۸
شکل ۲-۸ تغییرات کدورت با مدت‌زمان کارکرد دستگاه مولد نانو حباب ۴۱
شکل ۲-۹ تغییرات مقدار اکسیژن حل‌شده با مدت‌زمان کارکرد دستگاه مولد نانو حباب ۴۲
شکل ۲-۱۰ تغییرات pH با مدت‌زمان کارکرد دستگاه مولد نانو حباب ۴۲
شکل ۲-۱۱ pH آب پس از تولید میناب CO_2, O_2 و هوا ۴۵
شکل ۲-۱۲ اثر pH در توزیع دی‌اکسید کربن محلول در آب به‌صورت گازی یا یونی ۴۶
شکل ۳-۱ دستگاه pH سنج مدل YK-2001 CT ۵۳
شکل ۳-۲ دستگاه استیرر مدل DRAGONLAB MS-H-S ۵۴
شکل ۳-۳ دستگاه ازن ساز سری ARDA ساخت کشور فرانسه ۵۵
شکل ۳-۴ KOH استفاده‌شده در آزمایش‌ها ۵۶
شکل ۳-۵ NaOH استفاده‌شده در آزمایش‌ها ۵۶
شکل ۳-۸ طرح شماتیک مولد هیدرودینامیکی میکرونانو حباب ۵۹
شکل ۴-۱ میزان تغییرات محلول‌های با pH = ۱۲،۱۱،۱۰،۹ که توسط محلول ۲ مولار KOH تهیه‌شده در حضور گاز حاصل از احتراق گاز شهری ۶۸
شکل ۴-۲ میزان تغییرات محلول‌های با pH =۱۲،۱۱،۱۰،۹ که توسط محلول ۲ مولار NaOH تهیه‌شده در حضور گاز حاصل از احتراق گاز شهری ۶۸
شکل ۴-۳ میزان تغییرات محلول‌های با pH =۱۲،۱۱،۱۰،۹ که توسط محلول اشباع‌شده $Ca(OH)_2$ تهیه‌شده در حضور گاز حاصل از احتراق گاز شهری ۶۹
شکل ۴-۴ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH=۹ در حضور گاز حاصل از احتراق گاز شهری.. ۷۰
شکل ۴-۵ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH=۱۰ در حضور گاز حاصل از احتراق گاز شهری ۷۰
شکل ۴-۶ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH=۱۱ در حضور گاز حاصل از احتراق گاز شهری ۷۱

شکل ۴-۷ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH=۱۲ در حضور گاز حاصل از احتراق گاز شهری ۷۱
شکل ۴-۸ میزان تغییرات محلول‌های با pH =۱۲،۱۱،۱۰،۹ که توسط محلول ۲ مولار KOH تهیه‌شده در حضور گاز CO_2 صنعتی ۷۲
شکل ۴-۹ میزان تغییرات محلول‌های با pH =۱۲،۱۱،۱۰،۹ که توسط محلول ۲ مولار NaOH تهیه‌شده در حضور گاز CO_2 صنعتی ۷۲
شکل ۴-۱۰ میزان تغییرات محلول‌های با pH =۱۲،۱۱،۱۰،۹ که توسط محلول اشباع‌شده $Ca(OH)_2$ تهیه‌شده در حضور گاز CO_2 صنعتی ۷۳
شکل ۴-۱۱ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH=۹ در حضور گاز CO_2 صنعتی ۷۴
شکل ۴-۱۲ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH=۱۰ در حضور گاز CO_2 صنعتی ۷۴
شکل ۴-۱۳ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH=۱۱ در حضور گاز CO_2 صنعتی ۷۵
شکل ۴-۱۴ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH=۱۲ در حضور گاز CO_2 صنعتی ۷۵
شکل ۴-۱۵ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق هم‌زمان میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری و محلول ۲ مولار KOH ۷۶
شکل ۴-۱۶ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق هم‌زمان میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری و محلول ۲ مولار NaOH ۷۶
شکل ۴-۱۷ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق هم‌زمان میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری و محلول اشباع‌شده $Ca(OH)_2$ ۷۷
شکل ۴-۱۸ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق هم‌زمان میناب CO_2 صنعتی و محلول ۲ مولار KOH ۷۸
شکل ۴-۱۹ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق هم‌زمان میناب CO_2 صنعتی و محلول ۲ مولار NaOH ۷۸
شکل ۴-۲۰ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق هم‌زمان میناب CO_2 صنعتی و محلول اشباع‌شده $Ca(OH)_2$ ۷۹
شکل ۴-۲۱ ترکیب هم‌زمان محلول‌های بازی و گاز حاصل از احتراق گاز شهری ۸۰
شکل ۴-۲۲ ترکیب هم‌زمان محلول‌های بازی و گاز CO_2 صنعتی ۸۲
شکل ۴-۲۳ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق غیر هم‌زمان محلول ۲ مولار KOH و میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری ۸۳
شکل ۴-۲۴ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق غیر هم‌زمان محلول ۲ مولار NaOH و میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری ۸۴
شکل ۴-۲۵ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق غیر هم‌زمان محلول ۲ مولار KOH و میناب CO_2 صنعتی ۸۵

شکل ۴-۲۶ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق غیر هم‌زمان محلول ۲ مولار NaOH و میناب CO_2 صنعتی ۸۵
شکل ۴-۲۷ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق غیر هم‌زمان محلول اشباع‌شده $Ca(OH)_2$ و میناب CO_2 صنعتی ۸۵
شکل ۴-۲۸ مقایسه تزریق غیر هم‌زمان محلول بازی و میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری ۸۶
شکل ۴-۲۹ مقایسه تزریق غیر هم‌زمان محلول بازی و میناب CO_2 صنعتی ۸۶
شکل ۴-۳۰ میزان تغییرات محلول‌های با pH =۱۲،۱۱،۱۰،۹ که توسط NaOH ۲ مولار تهیه‌شده در حضور گاز CO_2 صنعتی با گذر زمان ۸۸
شکل ۴-۳۱ میزان تغییرات محلول‌های با pH =۱۲،۱۱،۱۰،۹ که توسط KOH ۲ مولار تهیه‌شده در حضور گاز CO_2 صنعتی با گذر زمان ۸۸
شکل ۴-۳۲ میزان تغییرات محلول‌های با pH =۱۲،۱۱،۱۰،۹ که توسط محلول $Ca(OH)_2$ اشباع‌شده تهیه‌شده در حضور گاز CO_2 صنعتی با گذر زمان ۸۹
شکل ۴-۳۳ تغییرات محلول‌های بازی در pH=۹ در حضور میناب CO_2 صنعتی ۹۰
شکل ۴-۳۴ تغییرات محلول‌های بازی در pH=۱۰ در حضور میناب CO_2 صنعتی ۹۰
شکل ۴-۳۵ تغییرات محلول‌های بازی در pH=۱۱ در حضور میناب CO_2 صنعتی ۹۰
شکل ۴-۳۶ تغییرات محلول‌های بازی در pH=۱۲ در حضور میناب CO_2 صنعتی ۹۱
شکل ۴-۳۷ تغییرات pH تزریق هم‌زمان محلول بازی و میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری ۹۲
شکل ۴-۳۸ تغییرات pH تزریق هم‌زمان محلول بازی و میناب CO_2 صنعتی ۹۳
شکل ۴-۳۹ تغییرات تزریق غیر هم‌زمان KOH و میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری ۹۴
شکل ۴-۴۰ تغییرات تزریق غیر هم‌زمان NaOH و میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری ۹۵
شکل ۴-۴۱ تغییرات تزریق غیر هم‌زمان KOH و میناب CO_2 صنعتی ۹۵
شکل ۴-۴۲ تغییرات تزریق غیر هم‌زمان NaOH و میناب CO_2 صنعتی ۹۵
شکل ۴-۴۳ تغییرات تزریق غیر هم‌زمان $Ca(OH)_2$ و میناب CO_2 صنعتی ۹۶
شکل ۴-۴۴ تغییرات نمونه ثانویه تزریق غیر هم‌زمان محلول بازی و میناب CO_2 صنعتی ۹۷
شکل ۴-۴۵ میزان تغییرات pH آب شهری در حضور میناب‌های O_3, O_2 و هوا ۹۸

فهرست جداول

جدول ۲-۱ معرفی شناساگرهای اسید و باز ۲۱
جدول ۲-۲ رفتار پایداری ذرات در بازه‌های پتانسیل زتای آن‌ها ۲۹
جدول ۳-۱ مشخصات آب شهری ۵۶
جدول ۴-۱ سرعت افزودن محلول بازی به سیستم حاوی میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری ... ۷۷
جدول ۴-۲ سرعت افزودن محلول بازی به سیستم حاوی میناب CO_2 صنعتی ۷۹
جدول ۴-۳ اطلاعات آماری ترکیب هم‌زمان اسید ناشی از گاز حاصل از احتراق گاز شهری و باز ۸۰
جدول ۴-۴ اطلاعات آماری ترکیب هم‌زمان اسید صنعتی و باز ۸۲
جدول ۴-۵ میزان محلول بازی واردشده در آزمایش ترکیب غیر هم‌زمان اسید و باز ۹۶

فصل ۱ : کلیات

۱-۱ مقدمه

در حال حاضر پایداری محیط‌زیست موضوع بسیاری مهمی است که بشر با آن روبرو است. فعالیت‌های بشر در عصر صنعتی شدن سبب افزایش انتشار آلودگی در منابع آب‌وهوا شده است. اکوسیستم آبی که جهت توسعه پایدار و عملکرد مناسب بشر بسیار مهم می‌باشد، مورد تهدید قرارگرفته است. تجزیه پیوسته محیط‌زیست، با افزایش سریع جمعیت و همچنین افزایش تقاضای آب پاکیزه، سبب ایجاد نیاز برای فنّاوری‌های جدید و داشتن راه‌حل‌های مبتکرانه در راستای محافظت از منابع آب‌وهوا شده است (Gao and Wang, 2014).

در جهان حاضر مسائل اقتصادی و محیط زیستی دستخوش تغییرات زیادی شده‌اند و سبب آسیب زدن به زندگی انسان گردیده‌اند. ازجمله این تغییرات می‌توان به گرمای جهانی، کاهش انرژی و آلودگی‌های آب‌ها اشاره کرد (Kumar et al., 2018).

ازجمله ویژگی‌های پساب‌های صنعتی گوناگون می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- خاصیت قلیایی زیاد

۲- وجود اسیدهای آزاد

۳- بالا بودن غلظت مواد

۴- وجود گازهای سمی و بدبو

۵- وجود مواد معلق رنگی

۶- دربرداشتن مواد چرب و روغنی

۷- دربرداشتن نمک‌های سمی فلزهای سنگین

۸- دربرداشتن مواد پرتوزا (رادیواکتیو) و بالا بودن دما

۹- وجود باکتری‌ها و ویروس‌های بیماری‌زا

۱۰- وجود مواد کف زا

وجود اسیدهای آزاد در بعضی از فاضلاب‌های صنعتی و یا خاصیت قلیایی بسیار زیاد آن‌ها نیز میزان آلودگی آب‌ها را افزایش می‌دهد. همچنین سبب خوردگی دستگاه‌های صنعتی می‌شود (رئوفی و ملاردی، ۱۳۸۱).

طبق آزمایش‌های انجام‌شده توسط مارینوا[۱] و همکارانش، حفظ قدرت یونی در اندازه‌گیری پتانسیل زتا[۲] در یک محدوده pH گسترده ۱۲-۲ غیرممکن است. نانوحباب‌ها[۳] در محلول اسیدی ناپایدار و در محلول قلیایی با ۱۰ ≧ pH ≧ ۷ نسبتاً ثابت می‌مانند (Jin et al., 2007). نانوحباب‌های ازن در حال حاضر در چندین مورد ازجمله: تصفیه آب، بهبود حیات ماهی، حیوانات و گیاهان استفاده می‌شوند. همچنین می‌توانند در حل مسائل مربوط به زیست‌شناسی، پزشکی و مواد غذایی در آینده کمک کند. نانوحباب‌ها میزان انتقال جرمی بالایی فراهم می‌کند. بنابراین این روش می‌تواند به تصفیه آب و فاضلاب کمک کند (Rajam et al., 2016).

از طرفی میکروحباب‌ها[۴] بیشتر جهت تخریب آلاینده‌ها استفاده می‌شوند؛ زیرا زمانی که میکروحباب‌ها در میانه راه متلاشی می‌شوند سبب تولید رادیکال‌های OH° و موج شوک در آن ناحیه می‌گردند. علاوه بر آن ترکیدن میکروحباب می‌تواند سبب متلاشی شدن آلاینده‌های آلی محلول در آب مثل آفت‌کش‌ها شود. ترکیدن میکروحباب‌ها می‌تواند به میکروب‌زدایی آب کمک کرده و نسبت به روش‌های مرسوم مثل کلرزنی آب، هزینه کمتر داشته و اثرات جانبی ناچیزی خواهد داشت (فریدی و سروری، ۱۳۹۴).

---

[۱] Marinova
[2] Zeta Potantial
[3] Nanobubbles
[4] Microbubbles

تحقیق حاضر با هدف بررسی تأثیر فناوری میناب در تنظیم pH فاضلاب جهت کاهش اثرات زیان‌بار ورود آب‌های آلوده با pH نامناسب به محیط و همچنین کاهش آب مصرفی در صنایع صورت گرفته است.

۱-۲ بیان مسئله

بازیافت فاضلاب، مدیریت مواد زائد، احیاء و استفاده مجدد از فاضلاب به‌عنوان ابزاری جهت مدیریت بهتر منابع آبی بوده و برای دانشمندان و سیاستمداران دارای اهمیت بسیار زیادی است. بیشتر فاضلاب‌هایی که توان استفاده مجدد رادارند در چهار مورد قابل‌اعمال می‌باشند:

۱- آبیاری کشاورزی

۲- پر کردن سفره‌های آب زیرزمینی، استفاده محیطی، شهری و تفریحی

۳- فرآیندهای آبی در صنعت مانند خنک‌سازی دستگاه‌ها

۴- ترکیبی از موارد ذکرشده (Maryam and Buyukgunguk, 2017)

ازجمله مواردی که در آن‌ها فاضلاب تصفیه‌شده مورد استفاده قرارگرفته است، می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- فسفر کودی ضروری برای کشاورزی است که در لجن فاضلاب به فراوانی یافت می‌شود. می‌توان با تصفیه لجن فاضلاب این کود را تولید کرد و این روشی جهت استفاده بهینه از لجن فاضلاب است (Lim and Kim, 2017).

۲- با تصفیه ثانویه فاضلاب از طریق سم‌زدایی توسط کلر، فسفر و نیتروژن را از فاضلاب حذف کرده و از باقیمانده فاضلاب جهت استفاده در ساختارهای شهری و فضای سبز مکان‌های صنعتی استفاده می‌گردد.

۳- با تصفیه قوی‌تر فاضلاب از طریق غشاها و همچنین سم‌زدایی بـا روش UV[۵] و حـذف نیتـروژن و فسفر موجود، به آب قابل‌قبول جهت مصارف صنعتی و خانگی دست پیدا می‌کنند.

۴- با استفاده از کلر، عملیات سم‌زدایی انجام‌شده و از آن فاضلاب جهت آبیاری در موقعیت‌های خاص استفاده می‌گردد.

۵- مقیاس کوچکی از تصفیه فاضلاب توسط سیستم MBR[۶] انجام‌شـده و آب تصفیه‌شـده در همـان محل مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ مانند آب موردنیاز در فلاش‌تانک‌ها.

۶- با ساخت تالاب‌ها و حذف نیتروژن و فسفر موجود از فاضلاب می‌توان جهت نگهـداری طبیعـت و همچنین کشاورزی استفاده کرد.

۷- تصفیه فاضلاب توسط لاگون ها جهت آبیـاری‌هـای خـاص در کشـورهای حـوزه مدیترانـه انجـام می‌گردد.

۸- طبق بررسی‌های انجام‌شده، پیش‌بینی‌شده است که آب رودخانه‌های ترکیه تا سال ۲۰۷۰ کاهش ده درصدی خواهند داشت. به همین منظور از تصـفیه آب سـیلاب، پسـماند صـنعتی و فاضـلاب شهری جهت کاربری مفید مجدداً استفاده می‌شود (Maryam and Buyukgunguk, 2017).

سنجش قدرت اسیدیته و یا قلیائی‌ات یک نمونه با مقیاس pH می‌باشد که درواقع اندازه غلظت یون‌های هیدروژن موجود است. قلیایی‌ات در آب‌ها و فاضلاب‌ها معمولاً به دو نوع دسته‌بندی می‌شود. pH بیشتر از ۸/۲ قلیایی‌ات سود سوزآور و pH بیشتر از ۴/۵ قلیایی‌ات کل نام‌گرفته است. از طرفی بیشتر آب‌های طبیعی و فاضلاب‌های شهری با استفاده از سیستم CO_2:HCO_3^- بافر[۷] می‌شوند. ازآنجایی‌که اسیدکربنیک تا pH، ۸/۲ به‌طور کامل خنثی نمی‌گردد و توان کاهش pH را به کمتر از ۴/۵ ندارد، بنابراین اسیدیته CO_2 در گستره ۴/۵ الی ۸/۲ است و اسیدیته معدنی (عموماً ناشی از

[5] Ultra Violet
[6] Membran Bioreactor
[7] Buffer

فاضلاب‌های صنعتی) پایین‌تر از pH=۴/۵ می‌باشد. مقدار اسیدیته را بر اساس $CaCO_3$ بیان می‌کنند (تیبوث، ۱۳۸۳).

کنترل اتوماتیک pH برای فاضلاب‌ها بنا به دلایل زیر، یکی از پرزحمت‌ترین کارهاست:

۱- ارتباط بین pH و غلظت یا جریان معرف برای خنثی‌سازی اسید قوی-باز قوی به‌ویژه هنگام رسیدن به pH=۷ کاملاً غیرخطی است. جهت اطمینان از کنترل دقیق pH، ماهیت منحنی تیتراسیون (شکل ۱-۱) بهتر است به‌صورت چندمرحله‌ای باشد.

۲- pH فاضلاب ورودی می‌تواند با سرعت ۱ واحد pH در دقیقه تغییر نماید.

۳- نرخ شدت‌جریان فاضلاب می‌تواند در عرض چند دقیقه دو برابر شود.

۴- مقدار نسبتاً کمی آهک باید به‌طور کامل با حجم عظیمی از مایع و در مدت کوتاهی مخلوط شود (وسلی، ۱۳۷۹).

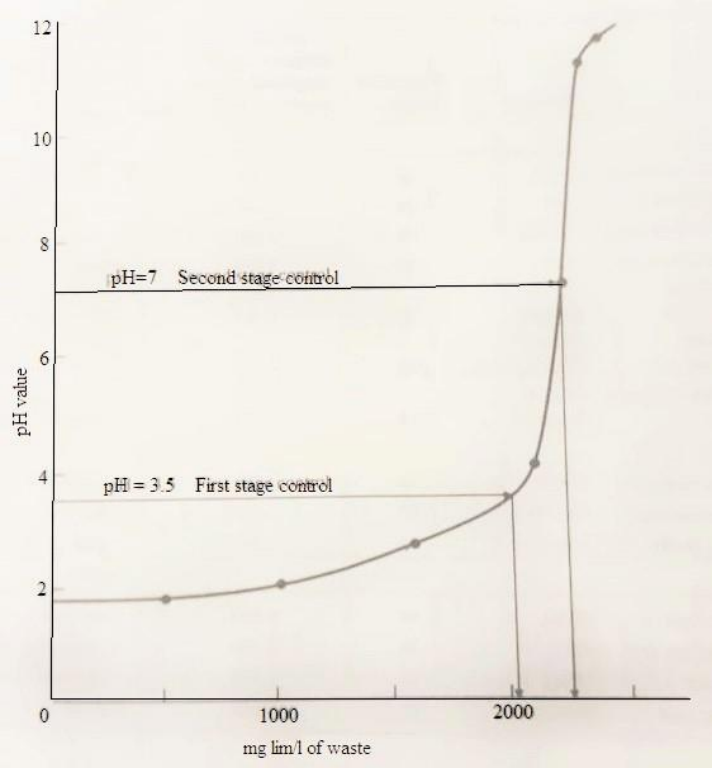
جهت تنظیم pH آب آشامیدنی معمولاً از آهک، کربنات کلسیم، هیدروژن کربنات سدیم یا آمیخته‌ای از کربنات سدیم و هیدروژن کربنات سدیم استفاده می‌شود. می‌توان از این طریق pH آب را در حد مطلوب یعنی ۶/۸-۸/۵ تنظیم نمود (رئوفی و ملاردی، ۱۳۸۱).

در حال حاضر تکنولوژی نانو نقش برجسته‌ای در بسیاری از عملکردهای محیط‌زیست دارد. برای مثال پیشرفت نانو سنسورها[8] و فعالیت مجدد ذرات نانو به ترتیب جهت تسهیل بازیابی اکثر آلودگی‌ها یا بهسازی مکان‌های آلوده مفید بوده است. این عملکردهای محیط زیستی بر ویژگی‌های ذرات نانو شامل سطح زیاد، فعالیت‌های کاتالیستی و ضد میکروبی، رفتار وابسته به‌اندازه و سطح شیمیایی توجه دارد (Gao and Wang, 2014). از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی میکرو حباب‌ها و نانو حباب‌ها می‌توان به سطح ویژه (نسبت سطح کل به حجم یا وزن توده) زیاد، فشار گاز داخلی زیاد در این حباب‌ها اشاره

[8] Nanosensors

کرد که می‌تواند دلیلی بر ظرفیت بالای انحلال گاز این حباب‌ها در محلول پایه باشد (Tsuge, 2007).

با توجه به موارد گفته‌شده و اهمیت بالای pH آب در محیط‌زیست، تحقیق پیش رو بر مبنای استفاده از فناوری میناب جهت تنظیم pH آب مورد بررسی قرارگرفته است.



شکل۱-۱ تیتراسیون با آهک برای فاضلاب اسیدی (وسلی، ۱۳۷۹)

۱-۳ ضرورت انجام تحقیق

یکی از پیامدهای گسترش روزافزون جوامع بشری تولید انواع فاضلاب‌های شهری و صنعتی می‌باشد. اگر این فاضلاب‌ها بدون تصفیه شدن وارد محیط‌زیست شوند، آلودگی منابع آب‌های زیرزمینی و سطحی و همچنین آلودگی خاک را به دنبال خواهد داشت. به دلیل تخریب محیط‌زیست و شیوع بیماری‌های گوناگون، صدمات جبران‌ناپذیری بر پیکره توسعه اقتصادی و اجتماعی جوامع وارد می‌گردد؛ بنابراین برای جلوگیری از پیامدهای ورود آلاینده‌های گوناگون ازجمله فاضلاب به

محیط‌زیست، تصفیه و یا حذف آن‌ها پیش از دفع مطابق با معیارها و استانداردهای تدوین‌شده الزامی است (کریمی اندانی، ۱۳۹۵).

پساب‌های معدنی یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی هستند. در مناطق معدنی مشکلاتی از قبیل پساب‌های اسیدی معدن و آلودگی توسط فلزات سنگین به‌عنوان مشکلات عمده آلودگی آب‌ها شناخته‌شده است. چنین پساب‌های اسیدی با pH کم حاوی غلظت‌های بالا از یون‌های آهن، منگنز، سولفات و دیگر اجزای آلاینده هست و زمانی که در آب‌های غیر آلوده منطقه تخلیه شوند روی کیفیت آن‌ها تأثیر به سزایی می‌گذارند (National Coal Board, 1982).

درنتیجه صنعتی شدن سریع بشر، اثرات بشرزاد مضری مانند دفع فاضلاب در محیط‌های آبی، در محیط‌زیست پدید آمده است. طبق آزمایش‌های انجام‌شده توسط مورایس[9] و همکارانش بر روی رودخانه‌های مومبوکا و پردیزس در برزیل، متوجه شدند که ترکیبات آلی و معدنی رها شده در محیط زندگی آبزیان باعث ایجاد مشکلات ژنتیکی مضر در موجودات آبی شده است. ازجمله: فلزات سنگین موجود در فاضلاب باعث تغییر کروموزوم‌های نمونه‌های بومی می‌شود؛ این تغییرات بر روی سمیت آب، جهش‌زایی در موجودات زنده و... تأثیر بسزایی دارد (Moraise et al. 2018).

پساب‌های اسیدی معادن دارای غلظت‌های بالایی از یون‌های فلزات سنگین می‌باشند که برای حیات آبزیان و انسان زیان‌آور است. آب زهکش اسیدی معدن از واکنش کانی‌های سولفیدی با آب و اکسیژن هوا در حضور باکتری‌های ویژه به وجود می‌آیند. پساب‌های اسیدی سبب نابودی گیاهان، آبزیان، آلودگی سفره‌های آب زیرزمینی، خورندگی تأسیسات و تجهیزات معادن، کاهش کیفیت آب معادن می‌شوند. عموماً جهت تصفیه پساب‌های اسیدی معدن روش‌های تصفیه شیمیایی و بیولوژیکی وجود دارد. روش‌های تصفیه شیمیایی عبارت‌اند از: تبادل یونی، دیالیز الکتریکی، تصفیه با استفاده از سدیم، جداسازی با استفاده از کف و استفاده از آهک که روشی عمومی است و باعث رسوب شدن

[9] Moraise

هیدروکسیدهای فلزی می‌شود. درروش دیگری که بر اساس عملکرد سیستم تصفیه غیرفعال استوار است، به داخل آب‌های اسیدی، مواد قلیایی اضافه می‌کنند تا سبب افزایش pH شوند. این سیستم مخصوص مناطقی است که پساب‌های اسیدی دارای جریان کم می‌باشند (مرندی و زرندی، ۱۳۸۷).

هر اسید قوی را می‌توان برای خنثی‌سازی فاضلاب‌های قلیایی استفاده کرد، ولی ملاحظات اقتصادی معمولاً انتخاب را به استفاده از اسیدسولفوریک یا اسید هیدروکلریک محدود می‌کند. برای مثال گاز دودکش‌های حاصل از احتراق گاز شهری که حاوی ۱۴٪ CO_2 می‌باشد را می‌توان برای خنثی‌سازی بکار برد. هنگام دمیدن آن به فاضلاب، CO_2 باعث تشکیل اسیدکربنیک شده که با قلیا واکنش می‌دهد. نرخ واکنش کمی کند است اما اگر رساندن pH به پایین‌تر از ۷ تا ۸ مدنظر نباشد، کافی است. روش دیگر استفاده از یک برج اسپری است که در آن گازهای دودکش در جهتی مخالف حرکت قطرات فاضلاب عبور می‌کند (وسلی، ۱۳۷۹).

با توجه به محدودیت منابع آب، اثرات سوء و ضرورت تنظیم pH آب متناسب با محیط، انجام پژوهش‌هایی به‌منظور رسیدن به pH مطلوب ضرورت پیدا می‌کند.

۱-۴ اهداف تحقیق

هدف کلی این تحقیق "تنظیم pH پساب فاضلاب با استفاده از فناوری میناب" است که بررسی آن لازم بود تا اهداف جزئی زیر مورد بررسی قرار می‌گیرد.

- بررسی و مقایسه تغییرات pH محیط قلیایی شده توسط بازها در حضور میناب حاصل از احتراق گاز شهری و CO_2 خالص که در این پژوهش از بازهای KOH, NaOH و $Ca(OH)_2$ استفاده گردید.
- بررسی ماندگاری اثرات تزریق میناب بر تغییرات pH.

❖ بررسی تغییرات pH آب شهری در حضور میناب اکسیژن، هوا و ازن و مقایسه میناب آن‌ها.

۱-۵ روش انجام تحقیق

مراحل انجام تحقیق حاضر به قرار زیر هست:

۱- مطالعه کتابخانه‌ای و بررسی تحقیقات پیشین

۲- انتخاب ماده اسیدی و بازی مناسب و بررسی اولیه تنظیم pH توسط میناب گازهای منتخب

۳- تهیه مواد شیمیایی

۴- انجام آزمایش‌های اولیه جهت ایجاد دما و فشارثابت

۵- تفسیر فرآیند تغییر pH با انجام آزمایش‌های تکمیلی و دستگاهی

۶- تجزیه‌وتحلیل و ترسیم نمودارها

۷- تجزیه‌وتحلیل مقادیر به‌دست‌آمده

۸- بحث و نتیجه‌گیری و تکمیل پایان‌نامه

۱-۶ ساختار پایان‌نامه

فصل اول: کلیات

در این فصل محدودیت منابع آبی، تأثیر فاضلاب‌های شهری و صنعتی بر روی پارامترهای فیزیکی و شیمیایی آب ازجمله pH، بیان مسئله و ضرورت انجام تحقیق، اهداف تحقیق، روش تحقیق و ساختار پایان‌نامه مورد بررسی قرارگرفته است.

فصل دوم: مروری بر تحقیقات پیشین

در این بخش به معرفی pH و میزان مطلوب آن در آب‌ها، تأثیرات pH بر سلامت انسان و سایر جانداران، فنّاوری نانو و محیط‌زیست، میناب‌ها، فرآیند تنظیم pH و درنهایت مروری بر تحقیقات پیشین در خصوص تنظیم pH فاضلاب‌ها با روش‌های مختلف پرداخته‌شده است.

فصل سوم: مواد و روش‌ها

این قسمت به معرفی مواد و روش‌هایی که به‌منظور انجام آزمایش مورد استفاده اختصاص دارد.

فصل چهارم: نتایج و بحث

در این فصل به بیان نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها به‌صورت نمودارها، جداول و تحلیل و تفسیر علمی آن‌ها پرداخته‌شده است.

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

در این بخش به جمع‌بندی و نتیجه‌گیری از تحقیق حاضر پرداخته شد و پیشنهادهایی به جهت مطالعات و آزمایش‌های تکمیلی در آینده ارائه گردیده است.

فصل ۲ : مروری بر تحقیقات پیشین

۲-۱ مقدمه

امروزه آلودگی منابع محیط‌زیست به‌خصوص منابع آبی و هم‌چنین پاک‌سازی و استفاده مجدد از این منابع به یکی از دغدغه‌های دانشمندان تبدیل‌شده است. از آنجا که در هر پژوهش لازم است در ابتدا به کسب اطلاعات لازم از طریق مطالعه و کاوش در تحقیقات پیشین پرداخته شود، در این فصل ابتدا به معرفی پارامتر pH، اثرات میزان pH آب بر سلامتی انسان و سایر موجودات زنده، تعریفی از نانوتکنولوژی و تعریف نحوه عملکرد میناب‌ها اشاره می‌شود. در انتهای این فصل نیز مروری بر مطالعات پیشین در زمینه تنظیم pH محلول‌های آبی صورت گرفته است.

۲-۲ معرفی اسید و باز

در طول تاریخ شیمی مفاهیم گوناگونی از اسید و باز پیشنهادشده و به کار گرفته‌شده است. هر یک از این مفاهیم، در شرایط خاص و با توجه به مزیتی که دارند به کار می‌روند.

نخستین معیارهای تشخیص خصوصیات اسیدها و بازها خواصی از محلول‌های آبی این مواد بوده که از طریق آزمایش مشاهده شده‌اند. در این تعاریف اسید در حالت محلول مزه‌ای ترش مانند دارد و رنگ تورنسل را قرمز می‌کند. باز به‌عنوان ماده‌ای معرفی‌شده است که در حالت محلول مزه‌ای تلخ دارد و رنگ تورنسل را آبی می‌کند. اسیدها و بازها یکدیگر را خنثی می‌کنند. به همراه توسعه شناخت ساختار مواد، دانشمندان درباره رابطه متقابل خواص اسیدی و بازی و ساختار موادی که دارای چنین خصوصیاتی هستند، تحقیقات بیشتری به عمل‌آورده‌اند.

۲-۲-۱ مفهوم اسید و باز از نظر آرنیوس[۱۰]

اولین تعریف انجام‌شده جهت معرفی اسید و باز توسط آرنیوس بود. بر اساس تعریف وی: اسید جسمی است که پس از حل شدن در آب تولید یون هیدروژن نماید و باز جسمی است که پس از حل شدن در آب تولید یون هیدروکسید کند. قدرت یک اسید یا یک باز به این بستگی دارد که آن ترکیب به چه میزان در آب تفکیک گردد. اکسیدهای بسیاری از نافلزات با آب ترکیب‌شده و اسیدها را تشکیل می‌دهند. این اکسیدها را اکسیدهای اسیدی یا انیدریدهای اسیدی می‌گویند. بسیاری از اکسیدهای فلزات در آب حل‌شده و هیدروکسید تولید می‌شود. اکسیدهای فلزی را اکسیدهای بازی یا انیدریدهای باز نام‌گذاری کرده‌اند. اکسیدهای اسیدی و اکسیدهای بازی در صورت ترکیب شدن در غیاب آب، تولید نمک می‌کنند. توجه به این مورد ضروری است که تمام اسیدها و بازها را نمی‌توان مشتق از اکسیدها دانست که HCl و NH_3 نمونه‌ای از این مواد هستند. مفهوم آرنیوسی اسید و باز، با توجه به تأکیدی که این مفهوم بر آب و واکنش‌هایی که در محلول آبی انجام می‌گیرند دارد، بسیار محدود می‌باشند (مورتیمر، ۱۹۸۶).

۲-۲-۲ مفهوم اسید و باز از نظر برونستد _ لاری[۱۱]

برونستد _ لاری تعریف جامع‌تری از اسید و باز ارائه داد که شامل اجسامی که در تعریف آرنیوس اسید و باز محسوب نمی‌شدند می‌شد. در تعریف وی، اسید پروتون دهنده و باز پروتون گیرنده است. طبق این تعریف واکنش یک اسید با یک باز شامل انتقال یک پروتون از اسید به باز است.

واکنش برونستد اسید HA با یک باز به‌صورت زیر می‌باشد:

---

[۱۰] Arrhenius

[11] Bronsted - lowry

$$HA+B \rightleftarrows A^- + HB \qquad (۱-۲)$$

واکنش‌های برونستد – لاری محدود به محیط آبی نمی‌شوند و در محیط گازی نیز کاربرد دارند؛ مانند واکنش بین گاز آمونیاک و گاز HCl (ادریسی، ۱۳۸۷).

۲-۲-۳ مفهوم اسید و باز از نظر لوویس[۱۲]

پس از آن‌ها لوویس تعریف جدیدتری از اسید و باز کرد که ترکیبات شیمیایی بیشتری را شامل می‌شد. طبق تعریف وی اسید زوج الکترون گیرنده و باز زوج الکترون دهنده می‌باشد. برحسب این تعریف پروتون نیز اسید است. بعلاوه تعریف لوویس برای تشکیل پیوندهای کووالانسی مناسب می‌باشد؛ مانند ترکیب پروتون با آمونیاک (ادریسی، ۱۳۸۷).

گونه‌های شیمیایی که می‌توانند به‌عنوان اسید لوویس عمل کنند شامل موارد زیر می‌باشند:

۱- مولکول‌ها یا اتم‌هایی که هشت‌تایی آن‌ها کامل نباشد (شکل ۲-۱):

۲- بسیاری از کاتیون‌های ساده می‌توانند به‌عنوان اسید لوویس عمل کنند، مثلاً:

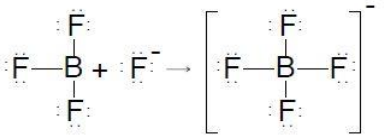
$$Cu^{2+} + 4 : NH_3 \rightarrow Cu\left(:NH_3 \right)_4^{+2} \qquad (۲-۲)$$

۳- بعضی از اتم‌های فلزی می‌توانند در تشکیل ترکیباتی چون کربوکسیل ها که از اثر فلز با کربن مونوکسید تولید می‌شوند، به‌عنوان اسید عمل کنند.

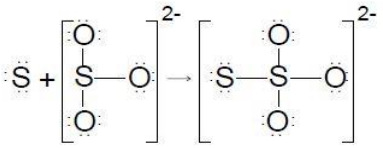
$$Ni + 4 : C \equiv O : \rightarrow Ni\,(:C \equiv O :)_4 \qquad (۳-۲)$$

---

[12] Lewis

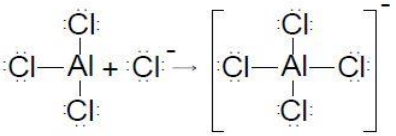


(الف)



(ب)

(ج)

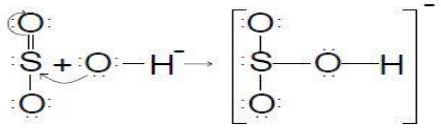


شکل ۲-۱ الف: تشکیل یون ترا فلوئورید بور (BF_4^-). ب: تشکیل یون تیوسولفات (SO_4^{2-}). ج: تشکیل یون آلومینیوم ترا کلرید (Cl_4^-) (مورتیمر، ۱۹۸۶)

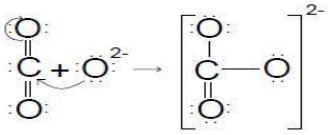
۴- ترکیب‌هایی که اتم‌های مرکزی آن‌ها می‌توانند پوسته والانس خود را گسترش دهند، می‌توانند در زمره اسیدهای لوویس باشند. مثلاً:

$$SnCl_4 + 2Cl^- \rightarrow SnCl_6^{2-} \qquad (۴-۲)$$

۵- برخی از ترکیبات به علت داشتن یک یا چند پیوند چندگانه در مولکول خود دارای محل اسیدی می‌باشند (شکل ۲-۲) (مورتیمر، ۱۹۸۶).



(الف)



(ب)

شکل ۲-۲ الف: تشکیل یون هیدروژن سولفیت (SO_3^-). ب: تشکیل یون کربنات (CO_3^{2-}) (مورتیمر، ۱۹۸۶)

۲-۲-۴ قدرت اسیدها و بازها

قوی یا ضعیف بودن اسیدها با میزان تفکیک آن‌ها در آب تعیین می‌شود. اسیدی که ۱۰۰٪ در آب تفکیک شود و یا به‌عبارت‌دیگر تعادل تفکیک آن در آب به‌طور کامل به سمت راست باشد اسید قوی نامیده می‌شود.

$$HA(aq)+H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq)+A^-(aq) \qquad (۵-۲)$$

و در مقابل اگر این تعادل به سمت چپ پیشرفت کند و یا به‌عبارتی‌دیگر اسید به مقدار کمتری تفکیک شود، آن را اسید ضعیف می‌گویند. یک اسید قوی در محیط آب یک زوج باز ضعیف و یک اسید ضعیف یک زوج باز قوی ایجاد می‌کند (ادریسی، ۱۳۸۷).

بر اساس تعریف برونستد، قدرت یک اسید به‌وسیله تمایل آن برای دادن پروتون تعیین می‌شود و قدرت یک باز نیز به تمایل آن برای پذیرش پروتون وابسته است. یک اسید قوی که تمایل زیادی برای از دست دادن پروتون دارد باید لزوماً مزدوج باز ضعیفی باشد که تمایل کمی برای گرفتن و نگه‌داشتن پروتون دارد. پس هرچه اسید قوی‌تر باشد باز مزدوج آن ضعیف‌تر است. به همین ترتیب یک باز قوی پروتون‌ها را با قدرت بیشتری جذب می‌کند و لزوماً مزدوج یک اسید ضعیف یعنی اسیدی است که آمادگی برای از دست دادن پروتون ندارد. پس هرچه باز قوی‌تر باشد اسید مزدوج آن ضعیف‌تر می‌باشد.

میزان قدرت اسیدهای ضعیف را از اندازه ثابت تفکیک (K_a) آن‌ها تعیین می‌شود.

$$K_a = \frac{[H_3^+O][A^-]}{[HA]} \qquad (۶-۲)$$

بعضی از اسیدهای قوی عبارت‌اند از: «اسید نیتریک، اسیدسولفوریک و اسیدهای دوتایی یا هالوژن اسیدها که ترتیب قدرت آن‌ها به‌صورت $HI < HBr < HCl < HF$ است.» از اسیدهای ضعیف می‌توان

به «اسیدهای H_3PO_4 و HNO_2 و اسیدهای آلی مانند استیک اسید» اشاره نمود.

برحسب نظریه برونستد بازها پروتون گیرنده یا قبول کننده پروتون هستند. لازم نیست که یک باز حتماً گروه OH داشته باشد؛ مانند گاز آمونیاک که به علت داشتن زوج الکترون آزاد یک باز محسوب می‌شود. فرمول کلی واکنش آب با یک باز (B) که می‌تواند زوج الکترون بدهد به‌صورت زیر می‌باشد.

$$B(aq)+H_2O(l) \rightleftarrows BH^+(aq)+OH^-(aq) \qquad (۷-۲)$$

$$K_b=\frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \qquad (۸-۲)$$

محاسبه pH محلول بازهای ضعیف شبیه محاسبه pH اسیدهای ضعیف می‌باشد.

تمام هیدروکسیدهای گروه فلزات قلیایی CsOH, RbOH, KOH, NaOH, LiOH بازهای قوی می‌باشند، اما فقط KOH و NaOH در آزمایشگاه شیمی به‌عنوان باز قوی استفاده می‌شود. از بازهای گروه فلزات قلیایی خاکی، ترکیبات $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ نیز باز قوی محسوب می‌شوند ولی میزان حلالیتشان در آب بسیار کم می‌باشد (ادریسی، ۱۳۸۷). فلزات قلیایی عناصر فوق‌العاده واکنش‌پذیرند و به‌عنوان عوامل احیاکننده قوی محسوب می‌شوند. ازاین‌رو آن‌ها در طبیعت به‌صورت کاتیون‌های +۱ به‌جای فلز آزاد پیدا می‌شوند. ازآنجایی‌که این فلزات دارای فقط یک الکترون ظرفیت هستند، پیوند فلزی نسبتاً ضعیفی دارند. از طرفی به دلیل بزرگ بودن هسته اتم، الکترون‌های نامستقر را با قدرت کمتری جذب می‌نمایند، این مقادیر به سمت ردیف‌های پایین در جدول تناوبی کاهش می‌یابند (سیلبربرگ، ۱۳۹۰).

در رابطه (۲-۸) ثابت K به دما و ماهیت حلال وابسته است. از طرفی تعادل رابطه شیمیایی به تغییرات دما، فشار (اگر یکی از واکنش‌دهنده‌ها یا محصولات گازی باشند) و غلظت واکنش‌دهنده‌ها یا محصولات بستگی دارد. با افزایش دما سرعت حرکت مولکول‌ها بیشتر می‌شود و واکنش رفت و

برگشتی

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \quad (۹-۲)$$

به سمت راست متمایل می‌شود؛ بنابراین میزان غلظت H^+ بیشتر می‌شود که سبب کاهش pH محلول می‌شود. تأثیر تغییر فشار بر انحلال‌پذیری گازها بسیار قابل‌توجه است. ویلیام هنری[۱۳] در سال ۱۸۰۳ کشف کرد که مقدار گازی که در یک دمای ثابت در مقدار معینی از یک مایع حل می‌شود نسبت مستقیم با فشار جزئی آن گاز در بالای محلول دارد؛ بنابراین افزایش فشار در دمای ثابت سبب افزایش انحلال‌پذیری H^+ شده و درنتیجه سبب کاهش pH می‌گردد (مورتیمر، ۱۹۸۶).

۲-۲-۵ شناسایی اسید و باز

یک راه مشهور و قدیمی شناسایی اسید و باز چشیدن آن است. اما این روش نادرست و بسیار خطرناک است، زیرا بسیاری از محلول‌ها سمی یا خورنده می‌باشند. راه دیگر شناسایی واکنش‌های آن محلول است که بسیار زمان‌بر است. به همین دلیل اصولاً جهت تعیین اسید یا باز بودن محلول از pH سنج استفاده می‌شود. این وسیله الکترونیکی pH محلول را به‌طور مستقیم نشان می‌دهد و با توجه به آن اسید و یا باز بودن محلول مشخص می‌شود. توجه کنید که هرچه غلظت یون هیدرونیوم افزایش یابد و محلول خنثی اسیدی‌تر شود، pH آن از ۷ به سمت ۰ گرایش می‌یابد. حال اگر pH محلولی بین ۷ و ۱۴ قرار گیرد، محلول قلیایی است (اسموت و همکاران، ۱۳۷۹).

یکی دیگر از روش‌های شناسایی اسید و باز، استفاده از شناساگرها هست. فهرست شناساگرهای اسید–باز طولانی و شامل تعداد زیادی ترکیبات آلی است. شناساگرها تقریباً برای تمام گستره‌های pH وجود دارند. در جدول (۲-۱) تعدادی از این شناساگرها و خواص آن‌ها آورده شده است (اسکوگ

[13] William Henry

و همکاران، ۱۳۸۹).

البته در استفاده از شناساگرها محدودیت‌هایی است. محلول‌هایی که می‌توان آن‌ها را با کمک شناساگرها امتحان کرد، باید بی‌رنگ باشند. در غیر این صورت، رنگ محلول ممکن است[۱۴] تغییر رنگ شناساگر را پوشش دهد. محدودیت مهم دیگر عدم توانایی انسان در تشخیص تغییر رنگ بسیار جزئی است. ما نمی‌توانیم با چشم pH دقیق یک محلول را تعیین کرد (اسموت و همکاران، ۱۳۷۹).

جدول ۲-۱ معرفی شناساگرهای اسید و باز (اسکوگ و همکاران، ۱۳۸۹)

نوع شناساگر‡	تغییر رنگ†	pK_a^*	محدوده تغییر pH	نام متداول
1	R _ Y	1.65 §	1.2 _ 2.8	آبی تیمول[۱۵]
	Y _ B	8.96 §	8.0 _9.6	
2	R _ Y		2.9 _ 4.0	زرد متیل[۱۶]
2	R _ O	3.46 §	3.1 _ 4.4	نارنجی متیل[۱۷]
1	Y _ B	4.66 §	3.8 _5.4	سبز برمو کرزول[۱۸]
2	R _ Y	5.00 §	4.2 _ 6.3	قرمز متیل[۱۹]
1	Y _ P	6.12 §	5.2 _ 6.8	ارغوانی برمو کرزول[۲۰]

[14] Thymol blue
[15] Methyl yellow
[16][۱۷] Methyl orange
[17] Bromocresol green
[18] Methyl red

1	Y _ B	7.10 §	6.2 _ 7.6	آبی برمو کرزول[۲۱]
1	Y _ R	7.81 §	6.8 _ 8.4	قرمز فنول[۲۲]
1	Y _ P		7.6 _ 9.2	ارغوانی کرزول[۲۳]
1	C _ R		8.3 _ 10.0	فنول فتالئین[۲۴]
1	C _ B		9.3 _ 10.5	تیمول فتالئین[۲۵]
2	C _ Y		10 _ 12	زرد آلیزارین GG[۲۶]

* در قدرت یونی ۰/۱

†B = آبی، C = بی‌رنگ، O = نارنجی، P = ارغوانی، R = قرمز، Y = زرد.

‡ (!) نوع اسیدی: $Hln + H_2O \rightarrow H_3O^+ + ln^-$; (۲) نوع بازی: $ln + H_2O \rightarrow lnH^+ + OH^-$.

§ برای واکنش $lnH^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + ln$.

۲-۲-۶ محیط بافری

بافر اسید-باز محلولی است که اثر بر pH را با افزایش اسید یا باز کاهش می‌دهد. با افزایش مقدار بسیار جزئی H_3O^+ یا OH^-، به محلول غیر بافری pH را چندین واحد تغییر می‌دهد. به دلیل ماهیت لگاریتمی اندازه pH، این تغییر چندین مرتبه بیشتر از تغییری است که با افزایش همان مقدار در

---

[19] Bromocresol purple
[20] Bromocresol blue
[21] phenol red
[22] Cresol purple
[23] Phenolphthalein
[24] Thymolphthalein
[25] Alizarine yellow

محلول بافر رخ می‌دهد. جهت تحمل افزایش اسید قوی یا باز قوی بدون تغییر قابل‌توجه در pH، یک بافر به ترتیب باید شامل جزء اسیدی باشد که با افزایش یون OH^- با آن واکنش داده و یا جزء بازی که بتواند با H_3O^+ اضافه‌شده واکنش دهد. البته این اجزای بافری، نمی‌توانند هر نوع اسید یا باز باشند، زیرا آن‌ها یکدیگر را خنثی می‌نمایند (سیلبربرگ،۱۳۹۰).

ماهیت اصلی بافر شامل غلظت بالا از اسید ضعیف (HA) و جزء بازی مزدوج اسید (A^-) یا نمک اسیدی است. وقتی مقدار کمی یون H_3O^+ و یا OH^- به بافر اضافه می‌شود، آن‌ها سبب می‌شوند یکی از اجزای موجود در بافر به دیگری تبدیل شود و غلظت‌های نسبی آن‌ها را در محلول تغییر می‌دهد. درصورتی‌که مقدار H_3O^+ یا OH^- خیلی کمتر از مقدار HA یا A^- موجود در محلول باشد، مقدار یون H_3O^+ یا OH^- اضافه‌شده اثر ناچیزی در pH دارد، زیرا HA یا OH^- اضافه‌شده با یکی از دو قسمت بافر واکنش می‌دهند. مقداری از A^- موجود (که به مقدار کافی در محلول وجود دارد) با H_3O^+ افزوده‌شده واکنش می‌دهد و یا مقداری از HA موجود (که به مقدار کافی در محلول وجود دارد) با OH^- افزوده‌شده واکنش خواهد داد.

بافر در برابر تغییر pH مقاوم است، درصورتی‌که غلظت اجزای بافر به‌اندازه کافی بزرگ‌تر از اسید یا باز اضافه‌شده باشد. به‌صورت مطلق، هرچه اجزای یک بافر غلیظ‌تر باشند، ظرفیت بافر بزرگ‌تر می‌باشد. به‌عبارت‌دیگر، برای تغییر یکسان در pH ما می‌توانیم مقدار بیشتری H_3O^+ یا OH^- به بافر با ظرفیت بالا (غلیظ‌تر) بیفزاییم تا به بافر با ظرفیت پایین (رقیق)؛ بنابراین افزایش مقدار مساوی H_3O^+ یا OH^- به بافر با ظرفیت‌های مختلف، تغییرات جزئی‌تری در بافر با ظرفیت بالا ایجاد می‌کند. pH یک محلول بافر با ظرفیت بافر متمایز می‌باشند. ظرفیت بافر به غلظت نسبی اجزای بافر نیز وابسته است. با افزایش اسید یا باز قوی به بافر و در اثر عمل بافر، غلظت یکی از اجزاء نسبت به دیگری افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه نسبت این غلظت‌ها تعیین‌کننده pH است، هرچه این نسبت کوچک‌تر باشد، pH کمتر تغییر می‌کند. وقتی غلظت اجزای بافر برابر باشند، با افزایش مقدار معینی اسید یا باز نسبت

غلظت اجزای بافر کمتر تغییر می‌کند درحالی‌که اگر غلظت اجزای بافر برابر نباشند، این نسبت تغییر بیشتری خواهد داشت (سیلبربرگ، ۱۳۹۰).

تغییر نسبت غلظت اجزای بافر، زمانی که غلظت اولیه این اجزا خیلی متفاوت باشند، خیلی بیشتر است؛ بنابراین یک بافر وقتی بالاترین ظرفیت را دارد که غلظت اجزای آن مساوی هستند؛ یعنی $\frac{[A^-]}{[HA]}=1$ باشد. بافری که pH برابر و نزدیک به pK_a جزء اسیدی آن باشد، بالاترین ظرفیت بافری را خواهد داشت.

محدوده بافر، محدوده pH ای است که در این محدوده بافر به‌طور فعال عمل می‌کند و pH به غلظت نسبی اجزا بستگی دارد. هرقدر نسبت غلظت اجزای بافر از یک، فاصله بیشتری داشته باشد، عمل بافر تأثیر کمتری دارد (ظرفیت بافر پایین می‌باشد). در عمل اگر نسبت $\frac{[A^-]}{[HA]}$ بیشتر از ۱۰ یا کمتر از ۰/۱ باشد، یعنی غلظت یکی از اجزا بیشتر از ده برابر دیگری باشد عمل بافر ضعیف است (سیلبربرگ، ۱۳۹۰).

(H_2CO_3, HCO_3^-) و (HCO_3^- , CO_3^{2-}) ازجمله جفت‌های مزدوج اسید و باز می‌باشند که حضور هم‌زمانشان در محلول سبب تشکیل محیط بافری می‌شوند. در زوج H_2CO_3 و HCO_3^-، H_2CO_3 که با از دست دادن یون هیدروژن، HCO_3^- را تولید می‌کند، اسید مزدوج HCO_3^- است، درحالی‌که HCO_3^- که با گرفتن یون هیدروژن، H_2CO_3 را تولید می‌کند، باز مزدوج H_2CO_3 است. همچنین می‌توان زوج HCO_3^- و CO_3^{2-} را در نظر گرفت که HCO_3^-، اسید مزدوج و CO_3^{2-} باز مزدوج است (ابینگ، ۱۹۹۳).

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \qquad (۱-۲)$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-} \qquad (۲-۲)$$

۲-۲-۷ خنثی‌سازی

در سیستم بیولوژیکی pH باید بین ۶/۵ و ۸/۵ حفظ شود تا بتوان از فعالیت بیولوژیکی بهینه مطمئن شد. فرآیندهای بیولوژیکی به‌خودی‌خود درنتیجه تولید CO_2 که با مواد قلیایی و اسیدی واکنش می‌دهد باعث به وجود آمدن ظرفیت خنثی‌سازی و ظرفیت بافری می‌گردد (وسلی، ۱۳۷۹). آب‌های طبیعی معمولاً حاوی دی‌اکسید کربن و یون بی‌کربنات هستند. این دو با اسیدکربنیک یک سیستم بافری به وجود می‌آورند که سبب می‌شوند pH آب‌های طبیعی بسیار کم دستخوش تغییر شوند. آب در اثر تماس با هوا مقداری CO_2 هوا را جذب می‌کند، اما غلظت زیاد CO_2 در آب‌های زیرزمینی ناشی از تماس آب با مواد آلی در حال فساد است (چالکش امیری، ۱۳۸۴).

هرچه pH آب از pH خنثی پایین‌تر باشد، سبب حلالیت بیشتر فلزات از جمله آهن در آب می‌شود. ازاین‌رو در صنایع متفاوت برای جلوگیری از خورندگی آب، pH آب را بالاتر از pH خنثی تنظیم می‌کنند. خورندگی ناشی از اسیدی بودن آب با افزایش دما افزایش می‌یابد (چالکش امیری، ۱۳۸۴).

اختلاط فاضلاب‌های اسیدی و قلیایی به ظرفیت متعادل‌سازی کافی به‌منظور خنثی‌سازی مطلوب نیازمند است. منظور از متعادل‌سازی در تصفیه فاضلاب، کنترل یا به حداقل رساندن نوسانات مشخص فاضلاب است تا شرایط بهینه برای فرآیندهای بعدی تصفیه به وجود آید. یکی از روش‌های خنثی‌سازی فاضلاب‌های اسیدی با عبور از بسترهای سنگ آهک به‌صورت جریان رو به بالا یا رو به پایین می‌باشد. ازآنجاکه کنترل pH به عمق بستر بستگی دارد، لذا بسترهای سنگ آهک فقط برای فاضلاب‌هایی قابل استفاده می‌باشند که pH ورودی آن‌ها نسبت به زمان تقریباً ثابت باشد.

در خنثی‌سازی فاضلاب‌های اسیدی به روش اختلاط با دوغاب آهک، نوع آهک مورد استفاده بسیار مهم می‌باشد. بخش منیزیمی آهک مورد استفاده در صنعت و ساختمان، در محلول اسیدی بسیار فعال بوده و در pH کمتر از ۴/۲ مفید می‌باشد (وسلی، ۱۳۷۹).

مواد مختلفی جهت خنثی‌سازی موجود است، ولی در انتخاب آن باید موارد زیر را مدنظر قرار داد:

- ✓ سرعت واکنش
- ✓ تولید و دفع لجن
- ✓ ایمنی و سادگی کار در حین افزودن یا ذخیره
- ✓ کل هزینه مشتمل بر مواد شیمیایی، تجهیزات تزریق و ذخیره آن
- ✓ واکنش‌های جانبی، مشتمل بر نمک‌های حل‌شده، تشکیل پوسته و گرمای تولیدشده
- ✓ تأثیر تزریق بیش‌ازحد

عمده مواد خنثی‌سازی عبارت‌اند از:

- ✓ مواد قلیایی – قوی/ ضعیف
- ✓ آهک به اشکال گوناگون – قوی
- ✓ سود سوزآور – قوی
- ✓ هیدروکسید منیزیم – متوسط
- ✓ کربنات سدیم – ضعیف
- ✓ بیکربنات سدیم – ضعیف
- ✓ مواد اسیدی – قوی / ضعیف
- ✓ اسیدسولفوریک – قوی
- ✓ دی‌اکسید کربن / ضعیف (وسلی، ۱۳۷۹).

۸-۲-۲ یونیزاسیون

منظور از یونیزاسیون ترکیب یونی این است که این ترکیب به یون‌های مثبت و منفی تشکیل‌دهنده خود تجزیه می‌شود. برای مثال در مورد آب یک پروتون از مولکول H_2O به مولکول H_2O دیگری انتقال می‌یابد و یک یون OH^- باقی می‌گذارد. سپس سبب تشکیل یون هیدرونیوم، H_3O^+ می‌شود.

$$H_2O\,(l) + H_2O\,(l) \rightleftarrows H_3O^+\,(aq) + OH^-\,(aq) \qquad (۳-۲)$$

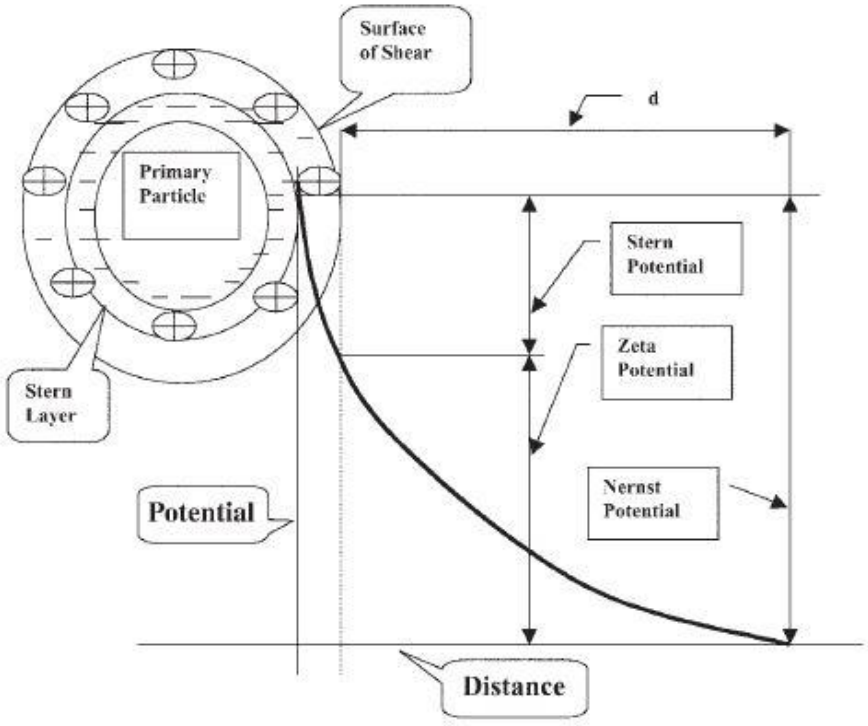
در زمان تهیه محلول یک اسید یا باز قوی، علاوه بر OH^- و H_3O^+ تولیدشده توسط یونیزاسیون آب، اسید و باز موجود در محلول نیز سبب افزایش OH^- و H_3O^+ موجود می‌شوند. برای مثال در انحلال NaOH در آب، یک مول NaOH در آب به یک مول Na^+ و یک مول OH^- تبدیل می‌شود. لذا، غلظت OH^- به وجود آمده از NaOH در محلول ۰/۰۱M NaOH برابر ۰/۰۱ M می‌باشد. غلظت OH^- حاصله از یونیزاسیون خود به خودی آب در این محلول ($1 \times 10^{-7}>$) می‌باشد، بنابراین قابل‌چشم‌پوشی است؛ اما در محلول‌های بازی رقیق این موضوع صادق نیست (ابینگ، ۱۹۹۳).

۹-۲-۲ پتانسیل زتا و لایه دوگانه

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 سبب می‌شود تا لایه به وجود آمده در دور ذره را به دو قسمت تقسیم شود. در لایه درونی که لایه استرن[۲۷] نامیده می‌شود، یون‌ها به شکل کاملاً متراکم در کنار یکدیگر قرارگرفته‌اند و امکان جابجایی و آزادی یون‌ها در این لایه نسبت به لایه بیرونی کمتر است. هنگامی‌که ذره درون سیال حرکت می‌کند، لایه‌های تشکیل‌شده نیز به همراه آن جابجا می‌شوند و می‌توان یک‌فاصله فرضی

[27] Stern

که اصطلاحاً فاصله هیدرودینامیکی نامیده می‌شود، بین ذره و محیط سیال تصور کرد. این لایه فرضی تشکیل‌شده در اطراف ذره را لایه‌ی مضاعف و پتانسیل موجود در فاصله هیدرودینامیکی را پتانسیل زتا می‌نامند (شکل ۲-۳). مهم‌ترین فاکتور در اندازه پتانسیل زتا، pH است. هرچه محیط قلیایی‌تر باشد، ذره میل کمتری به برای تراکم خواهد داشت و لذا پتانسیل زتا کاهش می‌یابد (قرایلو و مراده، ۱۳۹۴). کاهش میزان پتانسیل زتای سطحی، سبب کاهش بار سطحی می‌گردد. نیروی دافعه بین میناب‌ها کاهش‌یافته و باعث نزدیک شدن آن‌ها به یکدیگر می‌شود. این نزدیکی سبب به هم پیوستن و درشت شدن میناب‌ها می‌گردد (مظفری نائینی، ۱۳۹۲). پتانسیل زتا تابع عواملی از قبیل اندازه و نوع ذرات، pH و سایر عوامل مؤثر بر دو لایه الکتریکی خواهد بود. عموماً افزایش pH موجب کاهش پتانسیل زتا خواهد شد. طبق جدول (۲-۲)، پتانسیل زتا یکی از عوامل پیش‌بینی پایداری ذرات در حلال است (Greewood and Kendall, 1998).



شکل ۲-۳ پتانسیل الکتریکی ذره کلوئیدی با بار منفی (Wang et al,.2005)

جدول ۲-۲ رفتار پایداری ذرات در بازه‌های پتانسیل زتای آن‌ها (مظفری نائینی، ۱۳۹۲)

پتانسیل زتا (mV)	رفتار پایداری ذرات
از ۰ تا ۵ ±	سریع لخته می‌شوند
از ۱۰ ± تا ۳۰ ±	ناپایدار
از ۳۰ ± تا ۴۰ ±	پایداری متوسط
از ۴۰ ± تا ۶۰ ±	پایداری خوب
بیشتر از ۶۱ ±	پایداری عالی

۲-۳ معرفی واکنش‌ها

۲-۳-۱ سیستم حل شدن کربن دی‌اکسید در آب

محلول‌های کربن دی‌اکسید، اسیدی هستند. کربن دی‌اکسید با آب ترکیب‌شده کربنیک اسید، H_2CO_3 را تشکیل می‌دهد. ولی این واکنش کامل نیست و قسمت عمده کربن دی‌اکسید در محلول به‌صورت مولکول‌های CO_2 وجود دارد؛ بنابراین، یونش اول را به‌صورت زیر نشان می‌دهیم:

$$CO_2(aq) + H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \qquad (۴-۲)$$

مرحله یونش دوم به‌صورت زیر است:

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-} \qquad (۵-۲)$$

(مورتیمر، ۱۳۲۶)

وقتی کربن دی‌اکسید در آب حل می‌شود، یک سیستم اسید دو ظرفیتی طبق معادلات زیر به وجود

می‌آید:

$$CO_2(aq) + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \quad (۶-۲)$$

$$K_{hyd} = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2(aq)]} \quad (۷-۲)$$

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HCO_3^- \quad (۸-۲)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-} \quad (۹-۲)$$

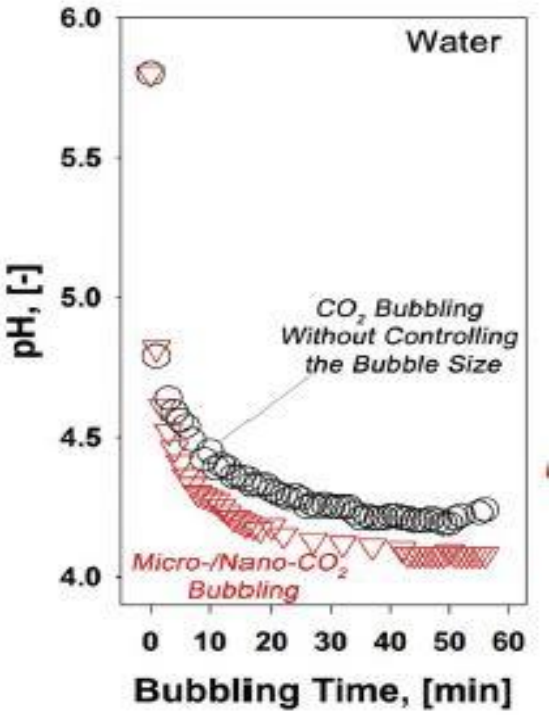
واکنش اول، آب پوشی CO_2 آبی را برای تشکیل کربنیک اسید نمایش می‌دهد (اسکوگ و همکاران، ۱۳۸۹).

کیم[۲۸] و همکاران، جهت نشان دادن تأثیر حباب‌های CO_2 بر روی تغییرات pH آزمایش‌هایی را انجام دادند. در این آزمایش گاز CO_2 را با دبی ورودی ۲۰۰ mL/min به آب یونیزه شده وارد کردند. در هنگام استفاده از حباب CO_2 در اندازه میکرو/نانو، pH سریع کاهش می‌یابد و در مدت ۲۰ دقیقه پایدار می‌شود. طبق شکل (۲-۴)، زمانی که از سایز میکرو و یا نانوحباب‌ها استفاده می‌شود، تغییرات pH بسیار سریع‌تر رخ می‌دهند. پس از گذشت بیش از ۵۰ دقیقه از تولید حباب، تغییرات PH نیز افزایش می‌یابد. نکته بسیار جالب در این آزمایش‌ها این است که تغییرات pH پس از ۲۴ ساعت بسیار ناچیز بود (Kim et al., 2019).

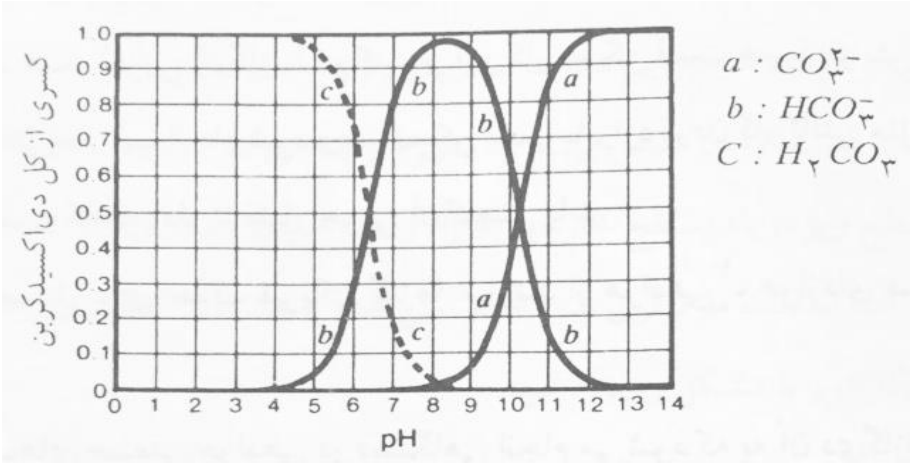
سرنوشت دی‌اکسید کربن در آب بستگی به pH محیط دارد. در pH های بازی این گاز به‌صورت ترکیب‌شده در می‌آید و قلیاییت آب را به وجود می‌آورد. فقط در pH های اسیدی است که دی‌اکسید کربن می‌تواند به‌صورت گاز در آب باشد. شکل (۲-۵) نشان می‌دهد که در pH های مختلف چه

[28] Kim

کسری از کل دی‌اکسید کربن به گاز، یون بی‌کربنات و یا یون کربنات تبدیل می‌شود (چالکش امیری، ۱۳۸۴).



شکل ۲-٤ تغییرات pH آب به‌عنوان تابعی از زمان حباب CO_2 (Kim et al., 2019)



شکل ۲-۵ اثر pH در توزیع دی‌اکسیدکربن محلول در آب به‌صورت گازی یا یونی (چالکش امیری، ۱۳۸٤)

۲-۳-۲ حل شدن NaOH و KOH در اسید

زمانی که ۱ مول NaOH یا KOH به محلول دارای ۱ مول اسید H_2O اضافه گردد، باعث تشکیل یک مول NaOH و یا KOH می‌گردد. pH این محلول به کمک دو تعادل برقرارشده بین OH^- و آب تعیین می‌گردد.

$$OH^- + H_2O \rightleftarrows O^{2-} + H_3O^+ \quad (۱۰-۲)$$

$$OH^- + H_2O \rightleftarrows H_2O + OH^- \quad (۱۱-۲)$$

محصولات یکی از این واکنش‌ها یون‌های هیدرونیوم و دیگری یون‌های هیدروکسید می‌باشد. اسیدی یا بازی بودن محلول NaOH و یا KOH بستگی به بزرگی نسبی ثابت‌های تعادل این فرآیندها دارد (اسکوگ و همکاران، ۱۳۸۹).

هیدروژن پراکسید، در محلول آبی، یک اسید ضعیف و دوپروتونی می‌باشد. بر اثر مجاورت این ماده با سدیم هیدروکسید، امکان خنثی شدن یک یا دو هیدروژن آن و تولید سدیم هیدروپراکسید ($NaHO_2$) یا سدیم پراکسید (Na_2O_2) را دارد (مورتیمر، ۱۳۲۶).

۲-۳-۳ واکنش‌های $Ca(OH)_2$

هیدروکسید کلسیم یا آهک خیس‌خورده، جسمی جامد می‌باشد که در آب به میزان کم حل می‌شود و محلول آن‌که آب آهک نامیده شده است حالت بازی دارد. هیدروکسید کلسیم ازجمله ارزان‌ترین بازها است که پس از واکنش با کربن دی‌اکسید به کلسیم کربنات تبدیل می‌شود.

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O \quad (۱۲-۲)$$

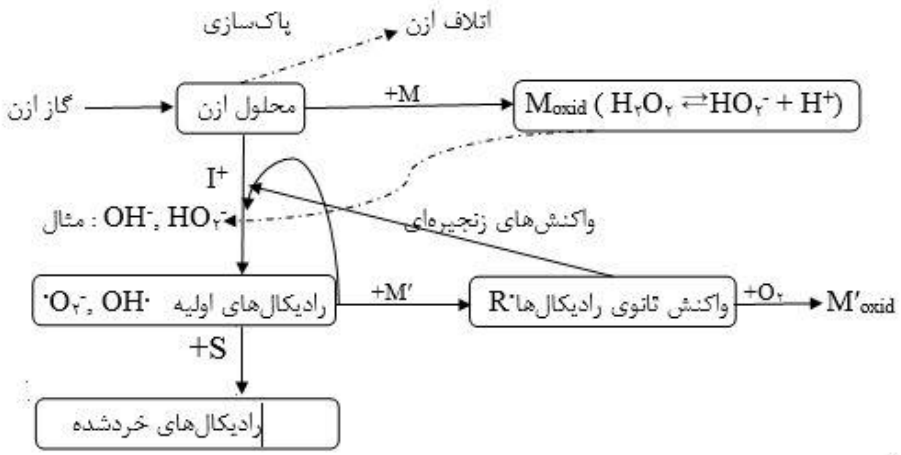
هیدروکسید کلسیم از ترکیب شیمیایی اکسید کلسیم با آب تشکیل می‌شود.

$$CaO(s) + H_2O \rightarrow Ca(H_2O)\ (s) \qquad (۱۳-۲)$$

(متکالف و همکاران، ۱۳۶۹)

۲-۳-۴ تجزیه ازن در آب

بیشتر مطالعات درباره تجزیه ازن در آب به تعریف سینتیکی آب‌های خالص بستگی دارد. هرچند این سیستم سینتیکی پیچیده به دلیل تجزیه ابتدایی ازن، تولید رادیکال آزاد می‌کند که ممکن است توسط بی‌کربنات و املاح آلی جذب شوند و یا با ازن اضافه‌ای که ایجاد رادیکال بیشتر کرده واکنش دهد و از این طریق باعث سرعت بخشیدن به فرآیند تجزیه ازن شود. سینتیک این واکنش‌های پیوسته به پارامترهای زیادی وابسته است. شکل (۲-۶) مدلی از واکنش‌های ازن مایع می‌باشد:



شکل ۲-۶ مدلی از واکنش‌های ازن مایع (Staehelln and Holgne, 1982)

M. املاحی که در آن ازن حل می‌شود و به M_{oxid} و (H_2O_2) اکسیده می‌گردد.

I. املاحی که سبب شروع تجزیه ازن در رادیکال‌های اولیه می‌گردد.

S. رادیکال‌های آزاد خردشده

M′. املاحی که با OH^- و شکل دوم R′ واکنش می‌دهد و درنهایت M'_{oxid} اکسید می‌گردد.

$$O_3 + OH^- \rightarrow \cdot O_2^- + HO_2^- \quad (۱۴-۲)$$

$$HO_2^- \rightleftarrows H^+ + \cdot O_2^- \quad (۱۵-۲)$$

$$O_3 + \cdot O_2^- \rightarrow \cdot O_3^- + O_2 \quad (۱۶-۲)$$

$$\cdot O_3^- + H_2O \rightarrow OH\cdot + OH^- + O_2 \quad (۱۷-۲)$$

$$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2 \quad (۱۸-۲)$$

$$H_2O_2 \rightleftarrows HO_2^- + H^+ \quad (۱۹-۲)$$

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow OH\cdot + \cdot O_2^- + O_2 \quad (۲۰-۲)$$

$$O_3 + OH^- \rightarrow \cdot O_3^- + OH\cdot \quad (۲۱-۲)$$

(Staehelln and Holgne, 1982)

۲-۳-۵ واکنش هم‌زمان اسید و باز با یکدیگر

طبق تعریف برونستد-لوری وقتی یک اسید پروتون از دست می‌دهد محصول به‌دست‌آمده یک پذیرنده پروتون می‌باشد و باز مزدوج اسید اولیه نامیده می‌شود. به‌طور مثال، هنگامی‌که گونه اسید ۱ پروتون از دست می‌دهد، گونه باز ۱ تشکیل می‌شود. این رابطه در واکنش زیر بیان‌شده است:

$$\text{اسید ۱} \rightleftarrows \text{باز ۱} + \text{پروتون} \quad (۲۲-۲)$$

اسید ۱ و باز ۱ در اینجا یک جفت اسید-باز مزدوج هستند.

به‌طور مشابه هر باز با قبول یک پروتون یک اسید مزدوج تولید می‌کند.

اسید ۲ ⇄ پروتون + باز ۲ (۲۳-۲)

هنگامی‌که این دو فرآیند باهم تلفیق شوند نتیجه آن، یک واکنش اسید – باز یا خنثی شدن خواهد بود:

اسید ۲ + باز ۱ ⇄ اسید ۱ + باز ۲ (۲۴-۲)

میزان پیشرفت چنین واکنشی به تمایل دو باز برای پذیرش پروتون (یا دو اسید برای از دست دادن پروتون) بستگی دارد (اسکوگ و همکاران، ۱۳۸۹).

واکنش‌های اکسیژن اغلب به دلیل بالا بودن انرژی پیوند اکسیژن، آهسته صورت می‌گیرد (مورتیمر، ۱۳۲۶). در شرایط معمولی انحلال‌پذیری اکسیژن در آب حدود ۸/۳ mg در لیتر است (Truesdale et al., 1995).

انحلال مقدار کم گازهای ناقطبی در بعضی از موارد دارای اهمیت بسیار است. یکی از مهم‌ترین موارد مورد توجه در مسائل زیست‌محیطی، حل شدن O_2 در آب می‌باشد. (سیلبربرگ، ۱۳۹۰).

ازن گازی آبی، کم‌رنگ و با بوی مشخص است. انحلال‌پذیری آن در آب از O_2 بیشتر می‌باشد. ازن را با عبور دادن گاز اکسیژن از محل تخلیه الکتریکی به دست می‌آورند. این واکنش با تفکیک مولکول O_2 به اتم اکسیژن و ترکیب اتم O با مولکول دیگری از O_2 ادامه می‌یابد (مورتیمر، ۱۳۲۶).

$$O_2(g) \rightarrow O\ (g) \quad (۱-۲)$$

$$O\ (g) + O_2(g) \rightarrow O_3(g) \quad (۲-۲)$$

فشار بر حلالیت گازها بسیار مؤثر است. در فشار معین تعداد مولکول‌های گازی که در واحد زمان وارد محلول و از آن خارج می‌شود یکسان هستند، یعنی سیستم در حالت تعادل است.

محلول اشباع ⇄ حلال + گاز (۳-۲)

با افزایش فشار، تعداد مولکول‌های گازی که با سطح مایع برخورد می‌کنند افزایش‌یافته و میزان انحلال‌پذیری زیاد می‌شود (سیلبربرگ، ۱۳۹۰).

اسیدیته آب معیاری از ظرفیت آن در خنثی‌سازی بازها است. عموماً آب دارای pH<۸/۵، حاوی اسیدیته است. اسیدیته آب ممکن است به دلیل حضور دی‌اکسید کربن آزاد، اسیدهای معدنی و نمک‌های اسیدهای قوی و بازهای ضعیف حاصل‌شده باشد. اسیدیته به‌صورت $\frac{mg}{L}$ برحسب کربنات کلسیم بیان می‌گردد. یکی از نشانه‌های آلودگی با فاضلاب‌های اسیدی کمتر بودن میزان اسیدیته آب از ۳/۴ می‌باشد.

قلیائیت ظرفیت کمی آب در خنثی‌سازی یک اسید قوی (مثل H_2SO_4 یا HCl) تا یک pH مشخص است. قلیائیت آب‌های طبیعی اغلب ناشی از وجود ترکیبات کربنات (CO_3^{-2})، بیکربنات (HCO_3^-) و هیدروکسیدها (OH^-) و تا حدودی کمتر ناشی از بورات ها ($H_2BO_3^-$)، سیلیکات‌ها ($HSiO_3^-$)، فسفات‌ها ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{-2}) NH_3 و HS^- می‌باشد؛ اما اکثر قریب به‌اتفاق کربنات‌ها، بی‌کربنات‌ها و هیدروکسیدها، اجزای قلیائیت را تشکیل می‌دهند. علاوه بر معدنی بودن ریشه آن‌ها، این مواد می‌توانند از دی‌اکسید کربن که جزئی از اتمسفر و نتیجه تجزیه میکروبی مواد آلی است، سرچشمه بگیرند (زززولی و بذرافشان، ۱۳۸۸).

۲-۴ تأثیرات pH محلول‌های آبی بر محیط‌زیست

ازجمله مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر pH آب‌های موجود بر روی کره زمین، باران‌های اسیدی است. باران اسیدی حدود دو دهه موضوع مباحثات بسیار جدی بوده است. هنگامی‌که اکسیدهای گازی نیتروژن و گوگرد در قطرات کوچک باران در هوا حل می‌شود، سبب تشکیل باران اسیدی می‌شود.

بارش باران اسیدی به‌طورجدی سطوح ساختمان‌های سنگی و بناهای تاریخی را در خود حل کرده و همچنین به‌مرورزمان سبب از بین رفتن جنگل‌ها نیز می‌شود. تغییر pH آب دریاچه‌ها به دلیل بارش باران اسیدی سبب کاهش جمعیت ماهی‌ها شده و مشکلاتی را در چرخه زیستی به وجود می‌آورند (اسکوگ و همکاران، ۱۳۸۹).

توزیع و تغییرات pH در مطالعات کیفیت آب و خصوصیات اکولوژیکی محیط‌های آبی اهمیت زیادی دارد. pH آب تعیین‌کننده‌ی میزان توانایی حلالیت آب و همچنین توانایی در دسترس بودن مواد شیمیایی آب مانند نوترینت ها و فلزات سنگین برای فعالیت‌های بیولوژیکی است. میزان مصرف نوترینت ها توسط حیات دریایی به pH آب بستگی دارد و همچنین میزان محلول بودن و درنتیجه سمی بودن فلزات سنگین به pH آب بستگی دارد و فلزات در آب با pH کمتر، به علت افزایش محلولیت، بیشتر سمی هستند (ذاکر،۱۳۸۸).

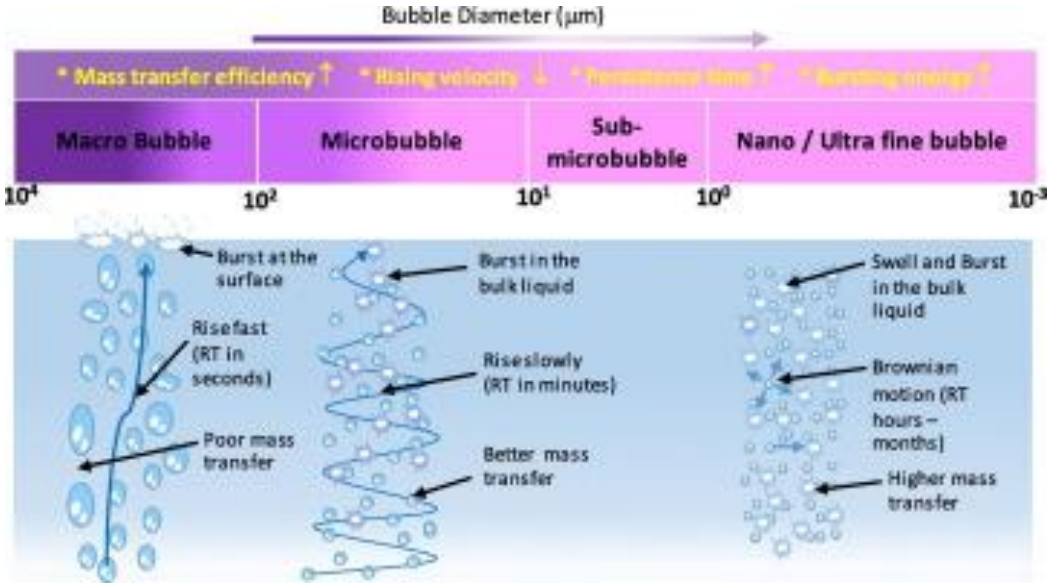
۲-۵ میناب (میکرو نانو حباب)

۲-۵-۱ کلیاتی درباره میناب‌ها

حباب‌هایی با قطر کمتر از ۵۰-۱۰ µm را میکرو حباب و با قطر کمتر از ۲۰۰ nm را نانوحباب می‌گویند. میناب تکنولوژی جدیدی است که در آن می‌توان گازهای مختلف (اکسیژن، هوا، ازن و ...) را به صورت حباب‌هایی با قطر میکرو و نانومتری وارد محلول‌های آبی کرد. نانوحباب‌ها دارای ظرفیت حمل بار الکتریکی بالا به علت ریز بودن و سطح بالا هستند و درنتیجه سرعت انتقال بسیار زیاد دارند که سبب افزایش راندمان نسبت به حضور گاز به شکل محلول می‌گردد (Agrawal et al., 2011).

پایداری میناب‌ها و حفظ خواص آن‌ها در محلول بسیار مهم است. حباب‌های بزرگ با قطر بیشتر از

۱۰۰ میکرومتر که معمولاً توسط چشم قابل‌رؤیت هستند، برای مدت طولانی پایدار نیستند و به‌سرعت در حال صعود به سطح می‌باشند. درحالی‌که حباب‌های کوچک‌تر، باعث تشکیل نانوحباب‌های پایدارتری هستند (شکل ۲-۷) (Kim et al., 2019). درواقع میناب‌ها حفره‌های دارای گاز در محلول آبی هستند. فرآیند هسته‌زایی در مایع سبب چرخش ذرات گاز در میدان داخلی هسته می‌شود که سبب ایجاد میدان الکترواستاتیکی به دور هسته می‌گردد و این میدان الکترواستاتیکی با ذرات باردار دور هسته که تشکیل لایه دوگانه را داده‌اند به‌طور مداوم در شار الکتریکی ثابتی را تبادل می‌کنند. این افزایش یا کاهش تبادل شار الکتریکی و همچنین افت پتانسیل شیمیایی هسته، باعث رشد یا انقباض هسته و به دنبال آن سبب بزرگ‌تر یا کوچک‌تر شدن لایه‌ی دوگانه می‌گردد. بزرگ یا کوچک شدن نیروی کشش سطحی به دلیل بزرگ یا کوچک شدن لایه‌ی دوگانه است. به همین علت نانوحباب‌ها یا میکرو حباب‌ها به کمک انتشار ذرات و متناسب با مقدار پتانسیل اطراف محلول و مقدار پتانسیلی که باعث فوق اشباع و یا زیر اشباع شدن شود، شروع به رشد و یا کوچک شدن در طول زمان می‌کنند (Hampton and Nguyen, 2010) , (Craig, 2011) , (Attard, 2013).



شکل ۲-۷ تفاوت رفتار ماکرو، میکرو و نانوحباب‌ها (Temesgan et al., 2017)

فشار داخلی زیاد نانوحباب سبب افزایش حل شدن آن‌ها در داخل محلول می‌شود. میکرو حباب

تمایل به کاهش اندازه و انفجار مداوم دارد که منجر به حل شدن گازهای داخلی در محیط اطراف آب می‌شود. ولی نانوحباب‌ها برای مدت طولانی باقی می‌مانند و منفجر نمی‌شوند. تداخل نانوحباب با پیوندهای هیدروژن سبب به وجود آمدن یخ و گاز هیدراته می‌شود. این فرآیند سبب کاهش انتشار نانوحباب می‌شود که به تعادل سینتیکی نانوحباب در برابر فشار داخلی منجر می‌شود. میکرو حباب دارای بار منفی در بازه گسترده‌ای از pH است (Agarwal et al., 2011). طبق آزمایش‌هایی که تاکاهاشی[۲۹] از طریق اندازه‌گیری زتا پتانسیل بر روی نوع بار میناب‌ها انجام داد، با توجه به منفی بودن میزان زتا پتانسیل به این نتیجه رسید که سطح میکروحباب‌ها و نانوحباب‌ها در گستره وسیعی از مقادیر pH دارای بار منفی می‌باشد (Takahashi, 2005). با افزایش فشار میزان گاز حل‌شده افزایش می‌یابد. طبق قانون یانگ لاپلاس، برای حباب با قطر ۱ µm در دمای ۲۹۸ ^{o}k، فشار داخلی حدود kpa ۳۹۰ است که چهار برابر فشار اتمسفر می‌باشد (Agarwal et al., 2011).

$$P=P_{d}+\frac{4\sigma}{D_{b}} \qquad (۴-۲)$$

میکرو حباب‌ها توانایی تغییر دادن مشخصات آب را دارند. حباب‌ها از گازی با فشار بیشتر از فشار محیط، پر می‌گردند. میکرو حباب‌ها مشخصات خاصی دارند، مانند انحلال‌پذیری بالای گاز، سرعت صعود اندک و سطح زیاد (Cruz and Flores., 2017).

یکی از مشخصات میناب‌ها شامل افزایش حلالیت گاز در مایع، کاهش نسبت زنا پتانسیل و تولید رادیکال‌های آزاد است که منجر به ایجاد ساختارهای جدید می‌شود. ازجمله نتایج این خواص، توانایی تصفیه آب آلوده توسط هوادهی، کاهش میزان نیروی درگ جریان‌های مایع و تمیز کردن پروتئین‌های جذب‌شده بدون مواد شوینده می‌توان اشاره کرد (Liu et al., 2013).

نانوحباب‌ها توسط قطرشان (کمتر از یک میکرون و بزرگ‌تر از یک نانومتر) معرفی می‌شوند. خاصیت

[29] Takahashi

مشترک اصلی آن‌ها طول عمرشان است. این طول عمر دو مشخصه دارد. مشخصه اولی قابل اغماض بودن نیروی شناوری است. تا زمانی که نیروی شناوری کمتر از نیروی کشش سطحی در مایع است، حباب بالا نمی‌آید. مشخصه دوم آن‌ها، طول عمر بالای آن‌ها است. این حباب‌ها به‌صورت ناهمگن می‌باشند و این ویژگی تأثیری بر روی فعالیت‌های مولکول‌های مایع ندارد. نانوحباب‌ها پس از تشکیل پایدار باقی می‌مانند و ویژگی‌های آن‌ها در سیستم باقی می‌ماند. طبق بررسی اوگاکی[۳۰] و همکاران، سطح نانوحباب دارای پیوندهای هیدروژنی بسیار سخت است که ممکن است انتشار گازها را در غشاء سطحی کاهش دهد (Ohgaki et al,. 2010). حباب‌های متوسط تنها قسمت کمی از بار را تحمل می‌کنند، درحالی‌که میکرو حباب‌ها ظرفیت حمل کمتر و نرخ انتقال بالاتری دارند. هرچه قطر حباب کمتر باشد، سطح حجمی که می‌توانند انتقال دهند بیشتر می‌شود (Zimmerman et al., 2011).

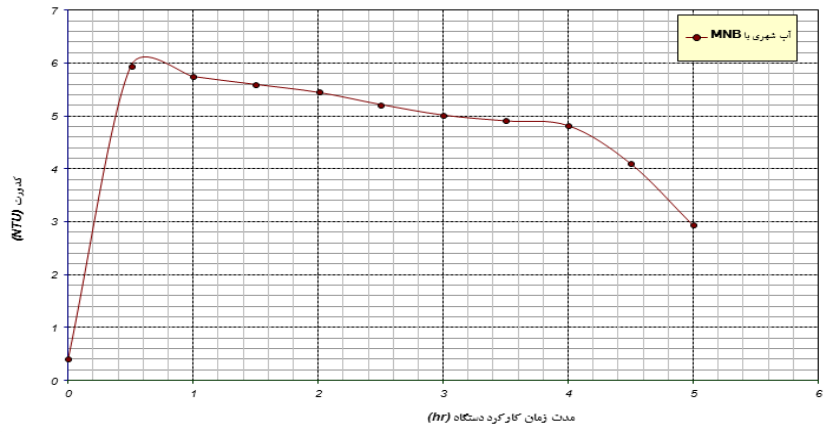
یوشیکوبو[۳۱] و همکارانش در طی آزمایش‌هایی وجود و تثبیت نانوحباب‌ها را پس از تولید مورد بررسی قرار داند. در این آزمایش‌ها تولید میناب دو نوع گاز اکسیژن و هوا مورد بررسی قرار گرفت. هرکدام از این گازها را با غلظت‌های متفاوت ایجاد کردند. برای این کار از انواع متفاوت دهانک در خروجی ژنراتور دستگاه استفاده شد. نمونه‌ها را در دمای $^{\circ}c$ ۲۰ نگهداری کردند تا زمانی که سایز آن‌ها ثابت شود. اندازه‌گیری زتاپتانسیل توسط اندازه‌گیری حرکت الکتروفورز ذرات از طریق میکروسکوپ و دوربین CCD ثبت شد. میزان زتا پتانسیل در میناب‌های تولیدشده توسط اکسیژن در محدوده mV ۴۵- تا mV ۳۴- و از mV ۲۰- تا mV ۱۷- در حباب‌های تولیدشده توسط هوا بود و این نشان‌دهنده وجود بار الکتریکی پایدار است. بعد از اعمال گاز اندازه حباب آب خالص افزایش می‌یابد. با اعمال اکسیژن جهت تولید میناب، قطر حباب پس از توقف تولید حباب nm ۱۳۷ شد. پس از چند ساعت کم و زیاد شدن قطر حباب، درنهایت به قطر nm ۲۷۲ می‌رسد. روش DLS[۳۲] بیشتر برای ذرات بزرگ

[30] Ohgaki
[31] Ushikubo
[32] Dynamic light scattering

حساس به‌کاربرده می‌شود(Ushikubo et al., 2010) . تحقیقات اخیر درباره میزان میناب حل‌شده در آب نشان داد که مقدار DO در آب حاوی میناب هوا بیشتر از آب شهری است (Dahrazma et al., 2019).

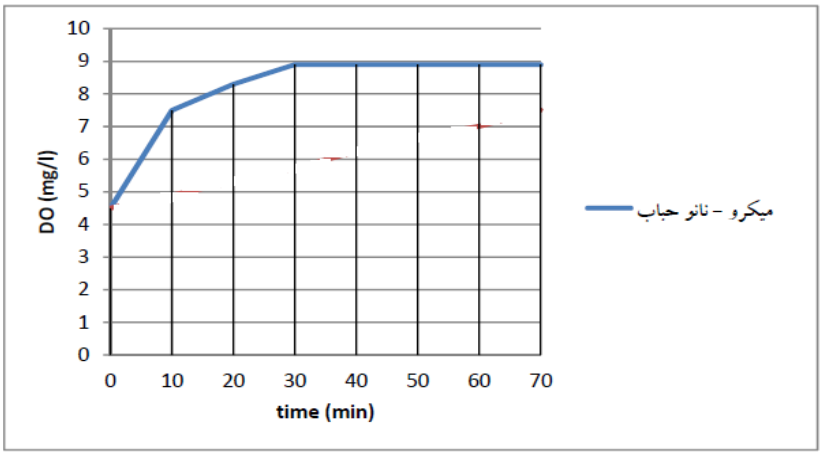
حلالیت هوا در آب بسیار کمتر از اکسیژن است. در حل کردن با غلظت پایین گاز در آب، غلظت گرادیان تداخلی گاز- مایع، میزان حباب بسیار بیشتر از آن است که منجر به انتقال مؤثر گاز به فاز مایع شود. در زتاپتانسیل بالا، ذرات شارژ شده الکتریکی تمایل دارند یکدیگر را عقب بزنند. در توزیع حباب‌ها، زتا پتانسیل بالا می‌تواند نیروی دافعه ایجاد کند که منجر به یکدست شدن توزیع حباب‌ها و پایداری آن‌ها می‌شود. آب میناب شارژ منفی دارد و آب میناب اکسیژن، شارژ الکتریکی بالاتری نسبت به آب میناب هوا دارد. میزان بالای زتاپتانسیل با پایداری حباب‌ها ارتباط دارد. از طریق نیروی دافعه تولیدشده توسط صفحات الکتریکی شارژ شده حباب‌ها، از یکی شدن حباب‌ها جلوگیری می‌کند. نانوحباب‌ها به دلیل فشار داخلی زیادشان طبق معادله یانگ پلاس (۲-۴)، نمی‌توانند در فشار جوی به‌صورت پایدار باقی بمانند (Ushikubo et al., 2010).

طبق آزمایش‌های انجام‌شده توسط مظفری و همکاران، وجود میناب سبب افزایش کدورت می‌گردد و با مرور زمان با حل شدن میکرو حباب‌ها از کدورت آب کاسته می‌شود. پس از مدتی تولید نانوحباب‌ها افزایش‌یافته است که کاهش کدورت را به دنبال دارد (شکل ۲-۸).



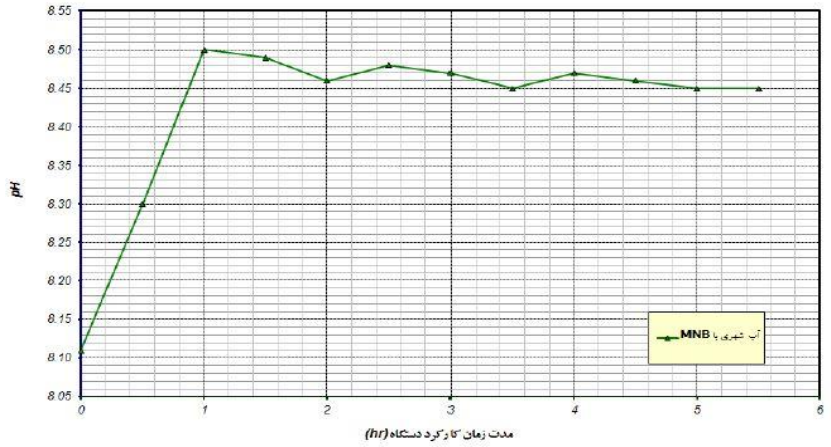
شکل ۲-۸ تغییرات کدورت با مدت‌زمان کارکرد دستگاه مولد نانوحباب (مظفری و ساغروانی، ۱۳۹۲)

همچنین در ابتدا با انحلال میکروحباب ها در آب مقدار اکسیژن حل‌شده در آب هم افزایش‌یافته است و سپس با کاهش میکروحباب ها و افزایش نانوحباب‌ها در آب از این مقدار کاسته شده است (شکل ۲-۹).



شکل ۲-۹ تغییرات مقدار اکسیژن حل‌شده با مدت‌زمان کارکرد دستگاه مولد نانوحباب (کریمی اندانی و ساغروانی، ۱۳۹۵)

همچنین افزایش میناب‌ها در آب مقدار pH را در آب افزایش داده و سپس با کاهش میکروحباب ها و افزایش نانوحباب‌ها در آب به سمت مقدار مشخصی میل می‌کند (شکل ۲-۱۰) (مظفری و ساغروانی، ۱۳۹۲).



شکل ۲-۱۰ تغییرات pH با مدت‌زمان کارکرد دستگاه مولد نانوحباب (مظفری و ساغروانی، ۱۳۹۲)

۲-۵-۲ تأثیر میناب بر محیط‌زیست

با کمک میکرو حباب‌های CO_2، مقدار مشخصی از آلودگی ناشی از باکتری‌ها کاهش می‌یابد. در کنار آب قابل شرب، فنّاوری تولید میکرو حباب در آب، در موقعیت‌های زیر نیز استفاده می‌شود:

۱- زندگی آبزیان: پرورش ماهی و صدف

۲- پاک‌سازی صنعتی: در فرآیندهای جریان‌های صنعتی و استریلیزه کردن

۳- کشاورزی: حذف مواد غذایی سمی باقیمانده

۴- داروسازی: رساندن دارو به قسمت‌های مختلف بدن انسان، تشخیص استفاده از حفره‌های اولتراسونیک

۵- سلامتی: مشکلات قلبی و عروقی

۶- کنترل آلودگی: جلوگیری از رشد جلبک‌های سبز و آبی موجود در آب، جذب گاز CO_2

۷- فرآیند جداسازی: تصفیه امولسیون آب/روغن، مبدل گاز به مایع و جداکننده لجن

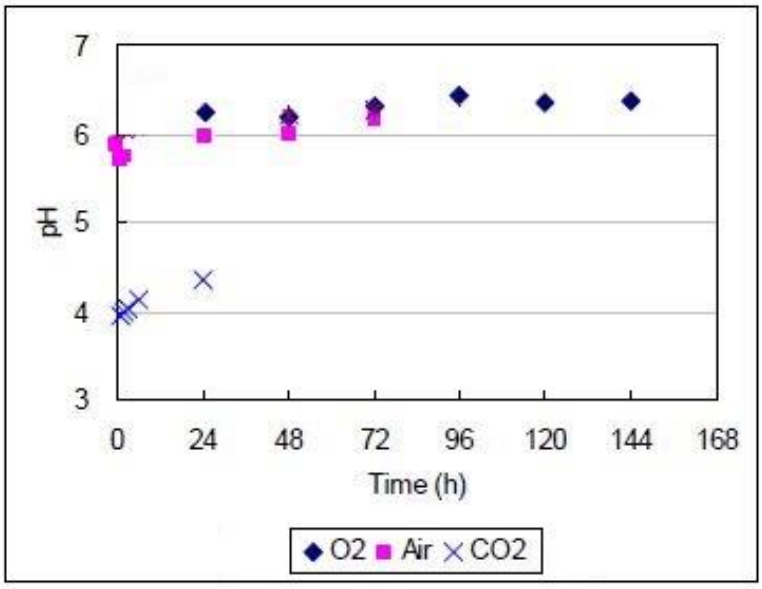
میناب‌های ازن، غلظت کلی فرم موجود در پسماندهای آبی خانگی را کاهش می‌دهند. با افزایش این میناب‌ها دما، خاصیت الکتریکی و pH محلول افزایش‌یافته و کدورت کاهش می‌یابد (Cruz and Flores.,2017). در طی آزمایش‌های انجام‌شده بر روی رفتار میناب‌ها، متوجه شدند که با افزایش میناب‌ها میزان pH آب نیز افزایش می‌یابد. افزایش نانوحباب‌ها و کاهش میکرو حباب‌ها باعث می‌شود تا pH به سمت مقدار مشخصی میل کند (مظفری نائینی و ساغروانی، ۱۳۹۲).

یکی دیگر از روش‌های بازیافت پسماندهای فاضلاب، استفاده از جلبک ماکرو و میکرو است. این جلبک‌ها سبب کاهش یا انتقال زیستی آلودگی‌ها، ازجمله مواد مغذی و شیمیایی مضر موجود در فاضلاب می‌گردند (Kumar et al., 2018).

۲-۵-۳ تأثیر میناب بر pH

اگر سرعت موج حاصل از انفجار میکرو حباب بیشتر از سرعت صوت باشد، دمای داخلی حباب منفجرشده به‌شدت افزایش می‌یابد و منجر به تراکم آدیاباتیک می‌شود. تجزیه‌ای که همراه با انفجار رخ می‌دهد سبب ایجاد رادیکال OH° و امواج می‌شود که باعث تداخل گاز و مایع می‌گردد. نرخ حرکت یون‌های الکتریکی در آب به‌اندازه‌ای نیست که سبب خنثی شدن نرخ انقباض افزایش‌یافته میکرو حباب شود. برای برخی یون‌های موجود جمع شده در تداخل گاز و مایع در طول گام نهایی فرآیند انفجار، زتا پتانسیل افزایش می‌یابد. درنتیجه خنثی‌سازی ازن جهت تولید رادیکال OH میکرو حباب ازن را تسریع می‌بخشد. pH محلول توسط میکرو حباب اکسیژن منفجرشده تحت تأثیر قرار می‌گیرد. برای مثال pH پایین تولید رادیکال‌های آزاد را افزایش می‌دهد. گاز استفاده‌شده جهت تولید میکرو حباب میزان رادیکال‌های آزاد تولیدشده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. میکرو حباب اکسیژن بیشتر از نیتروژن جهت تولید رادیکال OH موردپسند است (Agarwal et al., 2011).

طبق آزمایش‌های یوشیکوبو و همکارانش بر روی اعمال میناب CO_2، O_2 و هوا بر روی آب مقطر، میزان تغییرات pH طبق شکل (۲-۱۱) بوده است. در آب حاوی میناب اکسیژن ۶/۴-۶/۲ و در آب حاوی میناب هوا ۶/۲-۵/۷ هست. با ورود اکسیژن میزان pH افزایش می‌یابد که احتمالاً به دلیل رها شدن طبیعی CO_2 حل‌شده در محلول است که منجر به تولید حباب‌های گازی می‌شود. میناب CO_2 به دلیل حضور H^+ ناشی از انحلال CO_2 در آب دارای pH=4 بود (Ushikubo et al., 2010).



شکل ۲-۱۱ pH آب پس از تولید میناب CO_2, O_2 و هوا (Ushikubo et al., 2010)

با انحلال CO_2 در آب مقداری از مولکول‌های حل‌شده با آب ترکیب‌شده و اسید ضعیفی بنام اسیدکربنیک می‌دهند. به همین دلیل دی‌اکسید کربن به آنیدرید کربن معروف است.

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3 \qquad (۱-۲)$$

ولی این اسید تنها به‌صورت محلول رقیق وجود دارد.

$$H_2O + H_2CO_3 \rightleftarrows H_3O^+ + HCO_3^- \qquad (۲-۲)$$

$$H_2O + HCO_3^- \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^- \qquad (۳-۲)$$

گرما سبب تجزیه بسیار آسان اسیدکربنیک می‌شود؛ زیرا CO_2 در اثر حرارت زیاد خیلی کمتر حل می‌شود. کم شدن غلظت CO_2 در آب باعث می‌شود که علامت تعادل بیشتر به‌طرف چپ متمایل شود و نسبت H_3O^+ و H_2CO_3 کاهش یابد (قلی زاده، ۱۳۶۹).

اسیدکربنیک از اثر سدیم هیدروژن کربنات، با اسید هیدروکلریک، مطابق فرمول تجربی زیر حاصل می‌شود.

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2CO_3 \qquad (۴-۲)$$

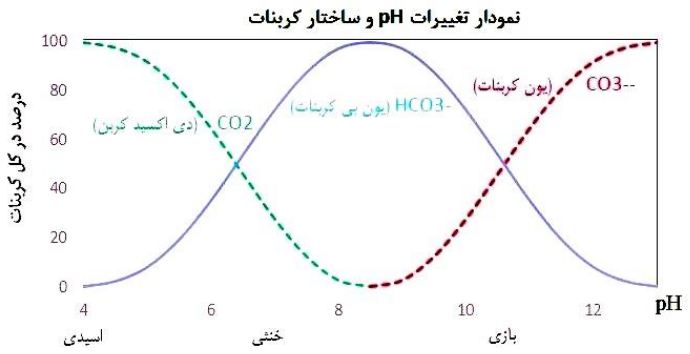
چون محلول HCl در آبداری یون‌های H_3O^+ و Cl^- است، با توجه بیشتر در چگونگی انجام واکنش، می‌توانیم فرض کنیم که یون HCO_3^- دارای خاصیت بازی بود؛ و یک پروتون از H_3O^+ دریافت کرده است و یون‌های Na^+ و Cl^- در آب نقش خاصی نداشته‌اند. معادله‌های زیر بهتر این واکنش را شرح می‌دهد.

$$H_3O^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2O + H_2CO_3 \qquad (۵-۲)$$

$$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2(g) \qquad (۶-۲)$$

(قلی زاده، ۱۳۶۹)

H_2CO_3 اسیدی ناپایدار در آب است و به H_2O و CO_2 تبدیل می‌شود. CO_2 در آب می‌تواند به‌صورت های HCO^-_3 و CO_3^{2-} باشد که بستگی به pH آب دارد. شکل (۲-۱۲) تعادل سه شکل CO_3^{2-} و CO_2 و HCO^-_3 را برحسب pH نشان می‌دهد (چالکش امیری، ۱۳۸۴).



شکل ۲-۱۲ اثر pH در توزیع دی‌اکسید کربن محلول در آب به‌صورت گازی یا یونی (چالکش امیری، ۱۳۸٤)

۲-۶ کاربرد تنظیم pH

به‌طورمعمول تنظیم pH را با افزودن مواد انجام می‌دهند که مثال‌هایی از آن ذکرشده است:

۱- جهت شستشو فسفر و کلسیم موجود در لجن فاضلاب، نیاز به افزایش و تنظیم pH موجود است. جهت تجزیه کلسیم و فسفر موجود در خاکستر لجن فاضلاب از اسید قوی HCl استفاده شد و با کنترل pH فسفر را جدا کردند. نمونه فاضلاب را با غلظت‌های مختلف اسیدهای (H_2SO_4, HCl) و باز (NaOH) جهت حذف کلسیم آزمایش شد. به دلیل میزان زیاد Al در فاضلاب از آلوم (آلومینیوم سولفات) $Al_2(SO_4)_3$ و PAC به‌عنوان حذف‌کننده فسفر استفاده گردید. با گذر زمان غلظت فسفر کاهش‌یافته، درحالی‌که pH افزایش می‌یابد. افزایش pH سبب انتقال فسفر به خاکستر لجن فاضلاب گردید (Lim and Kim, 2017).

۲- آزمایش‌های انجام‌شده جهت حذف H_2S از فاضلاب‌ها، عملکرد اکسیداسیون سولفید را نشان داد که S^{2-} می‌تواند توسط SOB (Sulfur – oxidizing bacteria) به S تبدیل شود و سبب افزایش pH گردد. همچنین اگر S با SO_4^{2-} یا SO_3^{2-} اکسید یابد، H^+ تولیدشده و pH کاهش می‌یابد. غلظت سولفید در محلول بسیار مهم است. حلالیت H_2S باعث کاهش pH می‌شود. زمانی که مقدار زیادی SOB در محلول باشد، H_2S به‌سرعت اکسیدشده و تبدیل به S می‌گردد و از کاهش pH جلوگیری می‌نماید (Cheng et al., 2018).

۳- ازجمله دیگر موادی که بر روی pH محیط تأثیر می‌گذارند، لیپازها هستند. لیپازها هیدرولیزهای سرین (یکی از بزرگ‌ترین نوع آنزیم‌ها) هستند که به‌وسیله آب و ترکیبات استر، سبب تجزیه گلیسرول و رشته‌های طولانی اسیدی می‌شوند (Basheer et al., 2011).

۴- در مناطقی که پساب‌های اسیدی دارای جریان کم هستند به داخل آب‌های اسیدی مواد قلیایی اضافه می‌شود تا باعث افزایش pH شوند (مرندی و زرندی، ۱۳۸۷).

۵- جهت کنترل pH در کمپوست کردن زباله، آهک اضافه کردند که باعث تغییر در میزان pH می‌شد. پس از گذشت ۲۳ ساعت از اضافه کردن آهک، میزان pH ثابت می‌گردید. میزان pH با افزودن مقدار بیشتر آهک تغییر نمی‌کرد و ۸/۳ باقی می‌ماند (Nakasaki et al., 1993).

۶- بسیاری از فاضلاب‌های صنعتی دارای مواد اسیدی یا قلیایی هستند که قبل از تخلیه بـه آب‌هـای پذیرنده یا قبل از تصفیه شیمیایی یا بیولوژیکی به تنظیم pH و خنثی‌سازی نیـاز دارنـد (وسـلی، ۱۳۷۹).

تلاش‌هایی شده است تا با استفاده از فناوری میناب pH را تنظیم نمود که ازجمله آزمایش‌های انجام‌شده در این زمینه می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- تاکاهاشی و همکاران با انجام آزمایش‌هایی بر روی پتانسیل میکرو حباب‌ها در محلول‌های آبی، بار منفی میکرو حباب‌ها را تحت یک گستره pH و بار مثبـت را در موقعیـت اسـیدی قـوی نمـایش دادند. OH^- و H^+ فاکتورهای ضروری جهت شارژ الکتریکی فصل مشترک گاز-آب بـوده و تفـاوت ساختار پیوندهای هیدروژنی بین این فصل مشترک باید به فرآینـد یون‌هـا بـا ایـن میـزان حجـم نسبت داده شود. اعمال جریان الکتریکی سبب افزایش pH می‌شود (Takahashi, 2005).

۲- در طی آزمایش‌های انجام‌شده بر روی میناب گازهای N_2, CO_2, Xe و هوا در شرایط یکسان متوجه شدند که pH آن‌ها در بازه ۶/۴-۶/۱ بوده است. به‌جز میناب CO_2 که به دلیل حضور H^+ دارای pH=4 بود (Ushikubo, 2010).

۳- در طی آزمایش‌هایی که کیم و همکاران، جهت کاهش سدیم و پتاسیم موجود در روغن سنگین با استفاده از میناب CO_2 انجام دادند، استفاده از میناب CO_2 به‌عنوان ماده واکنش‌پذیر، سبب کاهش pH گردید که روند آزمایش را امیدوارکننده‌تر کرد (Kim et al., 2019).

روش‌های مختلفی ازجمله ارزیابی چرخه زندگی (LCA, Life Cycle Assessment) و آنالیز هزینه‌های مفید برای تعیین میزان هزینه‌های مربوط به خدمات آب وجود دارد. ملاحظات اقتصادی برای پروژه‌هایی با موضوع محیط‌زیست، مانند تأثیرات داخلی (واحدهای پولی) و تأثیرات خارجی (غیرمستقیم) از اهمیت بالایی برخوردار است. در پروژه‌هایی مانند استفاده مجدد از آب، باید ابتدا در مورد مزایای بازیابی و استفاده مجدد از فاضلاب، یک تحلیل جامع اقتصادی ارائه شود. طبق

گزارش‌های انجام‌شده انجام پروژه‌های استفاده مجدد از آب، انجام تجزیه‌وتحلیل هزینه و سود از این پروژه‌ها که شامل کلیه پارامترها ازجمله ارزیابی اقتصادی، ناشناس بودن محیط و در دسترس بودن منابع است، ممکن می‌باشد (Maryam and Buyukgunguk, 2017).

تاکنون از میناب گازهای متفاوت جهت تنظیم pH محلول‌های آبی در هیچ تحقیقی استفاده‌نشده است که موضوع و هدف تحقیق حاضر می‌باشد.

فصل ۳ : مواد و روش‌ها

۳-۱ مقدمه

در این بخش به معرفی مواد مورد استفاده در آزمایش‌ها، نحوه آماده‌سازی میناب، روند کلی آزمایش‌های انجام‌شده به‌منظور افزایش دقت نتیجه آزمایشات و بررسی نتایج به‌دست‌آمده پرداخته‌شده است. به‌منظور افزایش اطمینان، کاهش خطای آزمایش و افزایش قابلیت تکرار در آزمایش‌ها تمامی آزمایش‌های انجام‌شده به‌صورت سه‌تایی[۳۳] انجام گردید. اندازه‌گیری خصوصیات اولیه آب حاوی میناب گازهای متفاوت استفاده‌شده در آزمایش‌ها، از قبیل دما و فشار گاز واردشده جهت تولید میناب و pH در آزمایشگاه نانو سیالات در محیط‌های متخلخل انجام گردید. دستگاه‌های مورد استفاده در ادامه معرفی‌شده‌اند.

۳-۲ دستگاه‌ها

۳-۲-۱ دستگاه مولد میناب

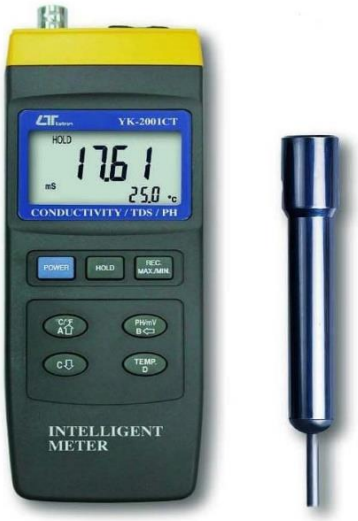
میناب توسط دستگاه مولد هیدرودینامیکی میناب ساخت شرکت نوآوران میناب طوس به شماره ثبت اختراع ۸۳۹۹۸ در آزمایشگاه تحقیقاتی نانو سیالات در محیط‌های متخلخل دانشگاه صنعتی شاهرود تهیه گردید. این مولد به روش هیدرودینامیکی قادر است تا حدود حداکثر ۳ درصد حجم مایع، حباب گاز در ابعاد میکرو و نانو در آن تزریق کند. دستگاه خودمکش بوده و اپراتور می‌تواند دبی گاز ورودی را تنظیم کند. این دستگاه در مقابل تغییرات درجه حرارت گاز مقاوم است ولی این تغییر درجه خواص فیزیکی گاز را تغییر می‌دهد. ساختار داخلی دستگاه با گازهای تزریقی واکنش نمی‌دهد و در انجام واکنش‌ها دخالتی ندارد.

---

[33] Triplicate

۳-۲-۲ اندازه‌گیری pH:

دستگاه pH سنج (شکل ۳-۱) مدل YK-2001 CT ساخت کشور تایوان است. این دستگاه قابلیت اندازه‌گیری میزان pH تا صدم را دارد. دارای دو نوع پروب[۳۴] جهت اندازه‌گیری اکسیژن حل‌شده،(pH) و دما را فراهم می‌کند. به دلیل نیاز به دو نوع پروب جهت اندازه‌گیری دما و pH، دما توسط دماسنج جیوه‌ای اندازه گرفته شد.



شکل ۳-۱ دستگاه pH سنج مدل YK-2001 CT

۳-۲-۳ اندازه‌گیری دما:

دماسنج استفاده‌شده در این آزمایش، دماسنج جیوه‌ای و ساخت شرکت طب گستر می‌باشد.

میزان حلالیت گازها در آب، با بالا رفتن دما، کاهش می‌یابد (یاسائی اردکانی، ۱۳۶۹). به همین دلیل دما محلول مداوم اندازه‌گیری می‌گردید تا سعی در ثابت نگه‌داشتن آن شود.

---

[34] Probe

۳-۲-۴ مانومتر:

برای اندازه‌گیری حجم گاز تزریق‌شده از مانومتر U شکل استفاده می‌شود.

مانومتر از یک لوله U شکل تشکیل می‌شود که در آن یک مایع قرار دارد. یک‌طرف لوله به محفظه گاز متصل است که از طریق آن نمونه گاز به مایع فشار وارد می‌کند. طرف دیگر لوله باز است و فشار جو به آن وارد می‌شود (یاسائی اردکانی، ۱۳۶۹). با استفاده از مانومتر، میزان حجم گاز ورودی به دستگاه را در تمام آزمایش‌ها یکسان گردید.

۳-۲-۵ استیرر[۳۵]:

برای تهیه محلول‌های بازی از دستگاه استیرر مدل DRAGONLAB MS-H-S (شکل ۳-۲) جهت حل شدن مواد در آب مقطر مورد استفاده قرار گرفت. این دستگاه با ایجاد میدان مغناطیسی سبب چرخش مایع مغناطیسی موجود در ظرف شده و باعث به هم خوردن مایع می‌گردد.

شکل ۳-۲ دستگاه استیرر مدل DRAGONLAB MS-H-S

[35] stirrer

۳-۲-۶ دستگاه ازن ساز:

جهت تولید ازن، دستگاه ازن ساز سری ARDA (شکل ۳-۳) ساخت کشور فرانسه که از عملکردی بالا و مطمئن برخوردار است استفاده شد. این دستگاه از تکنولوژی High Frequency که همراه با دی‌الکتریک از آلیاژ خاص استفاده می‌کند سبب کاهش تلفات حرارتی در دستگاه می‌گردد. همچنین از قابلیت بالایی در پالایش و ضدعفونی آب، پساب، هوا و سطح برخوردار است.

نحوه کار این دستگاه به این صورت است که لوله اکسیژن را به ورودی دستگاه متصل کرده و با روشن کردن آن از قسمت خروجی دستگاه ازن خارج می‌شود. میزان دبی خروجی از دستگاه قابل تنظیم می‌باشد.

شکل ۳-۳ دستگاه ازن ساز سری ARDA ساخت کشور فرانسه

۳-۳ مواد

مواد مورد استفاده در تحقیق حاضر به‌قرار زیر می‌باشد:

- NaOH: خریداری‌شده از شرکت کیان کاوه آزما (شکل ۳-۵)

- KOH: خریداری‌شده از شرکت کیان کاوه آزما (شکل ۳-۴)
- $Ca(OH)_2$: آهک تجاری
- گاز حاصل از احتراق گاز شهری: تهیه‌شده از احتراق گاز متان شهری
- گاز CO_2 صنعتی
- گاز O_2 صنعتی
- گاز O_3 تهیه‌شده توسط دستگاه ازن ساز سری ARDA
- مشخصات آب شهری در جدول (۳-۱) ذکرشده است.

جدول ۳-۱ مشخصات آب شهری

هدایت الکتریکی(μs)	دما($^{\circ}C$)	کدورت(NTU)	pH
۷۹۱	۲۵	۰/۴۷	۸/۱

شکل ۳-٤ KOH استفاده‌شده در آزمایش‌ها

شکل ۳-۵ NaOH استفاده‌شده در آزمایش‌ها

۳-۴ انتخاب گاز و ساخت محلول‌ها

انتخاب گاز و ساخت محلول‌ها با در نظر گرفتن موارد زیر صورت گرفت:

- انتخاب گاز مناسبی که تولید آن جهت تنظیم pH تأثیر نابسزایی بر محیط‌زیست نداشته باشد.
- استفاده از فرایند میناب جهت ماندگاری تأثیر گازها
- تهیه محلول ۲ مولار از اسیدها و بازهای موجود جهت بازسازی فاضلاب
- استفاده از اسیدها و بازهای موجود در فاضلاب
- به جهت اطمینان از تأثیر میناب‌ها بر pH، آزمایش‌های اولیه بر روی آب شهری انجام گردیدند.

۳-۴-۱ نحوه آماده‌سازی محلول‌ها

۱. شیشه ساعت را بر روی ترازو قرار داده و پس از صفر کردن، ماده موردنظر در آن ریخته شد تا به وزن دلخواه برسد.

۲. با استفاده از بالن حجم‌سنجی، ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر را اندازه‌گیری کرده، داخل بطری موردنظر ریخته و روی استیرر قرار گرفت.

۳. مگنت داخل بطری با روشن شدن استیرر شروع به چرخیدن می‌کند و هم‌زمان ماده به‌آرامی داخل بطری ریخته می‌شود.

۴. زمانی که ماده به‌طور کامل در آب مقطر حل شد، ۵۰۰ میلی‌لیتر دیگر آب مقطر اضافه گردید.

توجه به این نکته ضروری است که زمانی مواد کاملاً در آب حل‌شده‌اند که ذرات ریز آن‌ها در محلول دیده نشوند. تهیه محلول ۲ مولار $Ca(OH)_2$ با استفاده از آهک تجاری مقدور نبود، لذا با استفاده از

میزان مواد محلول$Ca(OH)_2$ اشباع‌شده به دست خواهد آمد.

محلول‌های بازی ۲ مولار تهیه‌شده، از قواعد زیر پیروی می‌کنند.

$$\text{درصد خلوص (w/w)} = \frac{\text{وزن حل شونده}}{\text{وزن محلول}} \times ٪۱۰۰ \quad (۱-۳)$$

$$\text{وزن ماده مورد نیاز} = V(Lit) \times M\left(\frac{mol}{L}\right) \times M_w\left(\frac{g}{mol}\right) \times \frac{1}{\text{درصد خلوص}} \quad (۲-۳)$$

NaOH: $1L \times \frac{2\ mol}{1\ L} \times \frac{40 gr}{1\ mol} \times \frac{1}{99\%} \approx 80.8\ gr$

KOH: $1L \times \frac{2\ mol}{1\ L} \times \frac{5611\ gr}{1\ mol} \times \frac{1}{85\%} \approx 132.02\ gr$

$Ca(OH)_2$: $1L \times \frac{2\ mol}{1\ L} \times \frac{74/093 gr}{1\ mol} \times \frac{1}{65\%} \approx 227.98\ gr$

جدول۳-۲ جزئیات مواد قلیایی مورد استفاده در آزمایش

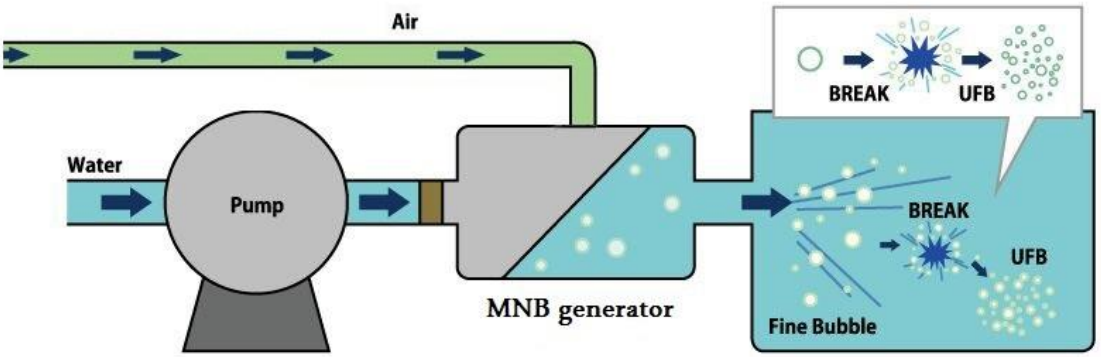
پارامتر / ماده	NaOH	KOH	$Ca(OH)_2$
جرم مولکولی	۴۰	۵۶/۱۱	۷۴/۰۹۳
درصد خلوص	٪۹۹	٪۸۵	٪۶۵
میزان حل‌شده در ۱ لیتر آب	۸۰	۱۳۲/۰۲	۲۲۷/۹۸

۳-۴-۲ مواد و تجهیزات استفاده‌شده در آزمایش‌ها

در انجام آزمایش‌ها، به علت مقایسه‌ای بودن نتایج، میناب گازهای متفاوت را در محلول‌هایی با pH های متفاوت که از بازهای متغیری تهیه‌شده‌اند، استفاده شد. NaOH و KOH را به دلیل تفکیک کاملشان بازهای قوی می‌نامند و در آزمایشگاه زیاد استفاده می‌شود. چون ترکیب‌های لیتیم، روبیدیم و سزیم گران هستند. $Ca(OH)_2$ به‌طور گسترده در صنعت بکار برده می‌شود (زیمدال،۱۳۸۲).

آب‌گونه‌ای از حلال‌های دوخصلتی است؛ یعنی حلالی است که می‌تواند بسته به ماده‌ای که در آن حل‌شده هم به‌عنوان اسید و هم به‌عنوان باز رفتار کند. همچنین آب، فراوان‌ترین حلال روی زمین است، به‌راحتی خالص می‌گردد و سمی نیست؛ بنابراین به‌عنوان محیطی برای انجام تجزیه‌های شیمیایی، کاربرد فراوانی دارد (اسکوگ و همکاران، ۱۳۸۹). ازاین‌رو، از آب جهت انجام آزمایش‌ها استفاده‌شده است.

میکرونانو حباب توسط دستگاه مولد هیدرودینامیکی میکرونانو حباب (شکل ۳-۸) به شماره ثبت اختراع ۸۳۹۹۸ در آزمایشگاه تحقیقاتی نانوسیالات در محیط‌های متخلخل دانشگاه صنعتی شاهرود تهیه گردید.



شکل ۳-۶ طرح شماتیک مولد هیدرودینامیکی میکرونانو حباب

۳-۵ محل انجام آزمایش

جهت انجام آزمایش‌ها از آزمایشگاه محیط‌های متخلخل نانوسیالات دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد. همچنین آماده‌سازی محلول‌های موردنیاز در آزمایشگاه محیط‌زیست دانشگاه صنعتی شاهرود صورت گرفت.

۳-۶ شرح انجام آزمایش‌ها

در طی هر آزمایش ۱۰ لیتر از آب شهری شهر شاهرود در دمای $25^{\circ}c$ را با استفاده از محلول‌های ۲ مولار NaOH, KOH و محلول اشباع‌شده $Ca(OH)_2$ به‌طور جداگانه به pH های ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ رسانده شد. در هر محلول تولیدشده سعی گردید تا با تزریق میناب گازهای حاصل از احتراق گاز شهری و CO_2 صنعتی pH محلول را به pH اولیه آب شهری برگرداند. جهت خنک کردن گاز حاصل از احتراق گاز شهری، لوله منتقل‌کننده این گاز در آب سرد قرار گرفت. این آزمایش بر روی آب شهری و با تزریق میناب هوا، اکسیژن و ازن نیز انجام گردید تا تغییرات pH آن مورد بررسی قرار گیرد. بار دیگر این آزمایشات در محیط اسیدی و با اعمال میناب اکسیژن انجام داده شد. در سری دیگری از آزمایش‌ها جهت مقایسه میزان توانایی میناب‌ها در راستای تغییر pH، هم‌زمان با فعالیت دستگاه و کاهش pH محلول‌های بازی به آن اضافه گردید تا pH ثابت باقی بماند.

۳-۶-۱ محاسبه میزان گاز CO_2 واردشده به دستگاه مولد میناب

در راستای انجام آزمایش به تولید میناب‌های متفاوت در فشارثابت پرداخته می‌شود. جهت ایجاد فشارثابت، ابتدا میزان افت هد را در زمان استفاده از گاز حاصل از احتراق گاز شهری با استفاده از مانومتر اندازه‌گیری نموده و سپس فشار سایر گازها با توجه به این میزان فشار تنظیم می‌گردد. جهت محاسبه میزان میناب تولیدشده با گازهای متفاوت در فشارثابت از رابطه دارسی (معادله ۳-۳) استفاده می‌شود.

$$h_f = f \frac{L}{D} \frac{v^2}{2g} \qquad (۳-۳)$$

که در آن:

- h_f هد تلف‌شده به علت وجود اصطکاک می‌باشد که توسط مانومتر اندازه‌گیری شد.
- L طول لوله
- D قطر هیدرولیکی لوله است (که در مورد لوله با سطح مقطع دایروی همان قطر دایره می‌باشد)
- v سرعت میانگین سیال جاری در لوله می‌باشد.
- g شتاب گرانشی محلی زمین
- f ضریب اصطکاک دارسی است که عدد بی‌بعدی می‌باشد و مقدار آن با توجه به نوع زبری لوله‌ها و عدد رینولدز و به کمک نمودار مودی چارت یا رابطه کلبروک تعیین می‌شود. از نمودار مودی در این پژوهش استفاده گردید.
- ε ضریب زبری لوله است که بر اساس میزان متوسط بیان‌شده توسط کارخانه تولیدکننده لوله بیان شد.

میزان هد تلف‌شده با استفاده از مانومتر و اطلاعات موجود در جدول (۳-۳) محاسبه می‌گردد. سپس با استفاده از (معادله ۳-۴) میزان دبی میناب واردشده به محلول به دست می‌آید.

$$Q = Av \qquad (۴-۳)$$

- Q: دبی یا گذردهی جریان آب
- v: سرعت متوسط
- A: سطح مقطع لوله انتقال گاز

جدول۳-۳ محاسبه میزان دبی ورودی

پارامتر	Q (m/s)	A (m^2)	v (m/s)	g (m/s^2)	D (m)	L (m)	f	h_f (m)	ε
مقدار	0.043	2.82×10^{-5}	1.522	9.81	0.006	2.4	0.00254	0.12	1.527×10^{-5}

میزان دبی محاسبه‌شده در مدت‌زمان ۱ ثانیه است. pH های اندازه‌گیری شده در طی آزمایش در هر ۱۵ ثانیه یادداشت گردیده‌اند؛ بنابراین:

$$Q_{15} = Q_1 \times 15 \rightarrow Q_{15} = 0.043 \times 15 = 0.645\ (m/s) = 645\ (mm/s)$$

(مدنی، ۱۳۶۴)

۳-۷ روند کلی آزمایش‌های تنظیم pH

۳-۷-۱ روند آزمایش کاهش pH توسط میناب حاصل از احتراق گاز شهری و صنعتی در محیط بازی

ابتدا ۱۰ لیتر آب شهری با دمای $25^{\circ}c$ آماده گردید. سپس محلول بازی ۲ مولار توسط پیپت به‌صورت قطره‌ای داخل آب ریخته شد و به‌طور هم‌زمان هم زده می‌شد. توسط pH سنج میزان pH به‌طور مرتب چک گردید تا زمانی که به pH موردنظر (۹، ۱۰، ۱۱،۱۲) برسد. محلول‌های بازی استفاده‌شده NaOH, KOH و $Ca(OH)_2$ می‌باشند.

به دستگاه تولید میناب، گاز موردنظر متصل گردید و آب شهری تهیه‌شده وارد دستگاه شد. گازهای استفاده‌شده شامل: گازهای حاصل از احتراق گاز شهری و CO_2 صنعتی است. با روشن شدن دستگاه، میناب تولیدشده میزان pH محلول را تغییر می‌دهد. در هر ۱۵ ثانیه به مدت ۱۵ دقیقه میزان pH اندازه‌گیری و یادداشت گردید. کار کردن مداوم دستگاه سبب افزایش دما می‌گردید، لذا باید عوامل مؤثر بر فرآیند بررسی و بهینه گردند. هر ۳۰ ثانیه دمای محلول موجود در دستگاه اندازه‌گیری و در صورت افزایش دما از قالب‌های یخ ایزوله موجود در بطری دربسته جهت ثابت نگه‌داشتن دما استفاده می‌شد. در زمان استفاده از CO_2 صنعتی این تغییر دما وجود ندارد، زیرا این گاز سرد می‌باشد و

گرمای ناشی از موتور دستگاه را از بین می‌برد.

۳-۷-۲ روند آزمایش در تزریق هم‌زمان محلول بازی و اسیدی

جهت تحقیق در خصوص کاربردهای صنعتی این روش، آزمایشاتی طراحی شد تا به کمک آن‌ها بتوان هم‌زمان با ورود باز به محیط آن را به کمک میناب CO_2 خنثی نمود. ابتدا ۱۰ لیتر آب شهری با دمای $25^{\circ}c$ آماده گردید و وارد دستگاه شد. به دستگاه تولید میناب، گاز CO_2 متصل گردید (گاز CO_2 صنعتی و گاز حاصل از احتراق گاز شهری به‌طور جداگانه مورد آزمایش قرار گرفت) و آب شهری تهیه‌شده وارد دستگاه شد. هم‌زمان با روشن شدن دستگاه، محلول بازی مورد آزمایش (NaOH، KOH و $Ca(OH)_2$) توسط سرنگ به‌صورت قطره‌ای وارد دستگاه شد و از این طریق سعی در ثابت نگه‌داشتن pH داشت. در هر ۱۵ ثانیه به مدت ۱۵ دقیقه میزان pH اندازه‌گیری و یادداشت گردید. کار کردن مداوم دستگاه سبب افزایش دما می‌گردید، لذا باید عوامل مؤثر بر فرآیند بررسی و بهینه گردند. هر ۳۰ ثانیه دمای محلول موجود در دستگاه اندازه‌گیری و در صورت افزایش دما از قالب‌های یخ ایزوله جهت ثابت نگه‌داشتن دما استفاده می‌شد.

۳-۷-۳ روند آزمایش در تزریق غیر هم‌زمان محلول بازی و اسیدی

ابتدا ۱۰ لیتر آب شهری با دمای $25^{\circ}c$ آماده گردید و وارد دستگاه شد. به دستگاه تولید میناب گاز CO_2 متصل گردید (گاز CO_2 صنعتی و گاز حاصل از احتراق گاز شهری به‌طور جداگانه مورد آزمایش قرار گرفت) و آب شهری تهیه‌شده وارد دستگاه شد. با روشن شدن دستگاه، میناب تولیدشده سعی در کاهش میزان pH آب شهری داشت. در هر ۱۵ ثانیه به مدت ۱۵ دقیقه میزان pH اندازه‌گیری و یادداشت گردید. کار کردن مداوم دستگاه سبب افزایش دما می‌گردید، لذا باید عوامل مؤثر بر فرآیند بررسی و بهینه گردند. هر ۳۰ ثانیه دمای آب شهری موجود در دستگاه اندازه‌گیری و در صورت

افزایش دما از قالب‌های یخ ایزوله جهت ثابت نگه‌داشتن دما استفاده می‌شد. در انتهای این ۱۵ دقیقه تزریق پیوسته میناب CO_2، دستگاه را خاموش کرده و با تزریق محلول بازی، شامل: NaOH، KOH و $Ca(OH)_2$ به‌طور جداگانه در آزمایش‌های متعدد سعی بر آن شد تا pH محیط به pH اولیه آب شهری برسد.

۳-۷-۴ روند کلی آزمایش‌های افزایش pH آب شهری

ابتدا ۱۰ لیتر آب شهری با دمای $25^{\circ}c$ آماده گردید. به دستگاه تولید میناب گاز موردنظر متصل گردید و آب تهیه‌شده وارد دستگاه شد. گازهای مورد استفاده در این آزمایش‌ها شامل: O_2، O_3 و هوا می‌باشد. با روشن شدن دستگاه، میناب تولیدشده سعی در افزایش میزان pH آب شهری داشت. در هر ۱۵ ثانیه به مدت ۱۵ دقیقه میزان pH اندازه‌گیری و یادداشت گردید. کار کردن مداوم دستگاه سبب افزایش دما می‌گردید، لذا باید عوامل مؤثر بر فرآیند بررسی و بهینه گردند. هر ۳۰ ثانیه دمای آب شهری موجود در دستگاه اندازه‌گیری و در صورت افزایش دما از قالب‌های یخ ایزوله جهت ثابت نگه‌داشتن دما استفاده می‌شد.

فصل ۴ : نتایج و بحث

۴-۱ مقدمه

هدف از انجام تحقیق پیش رو، در گام نخست امکان‌سنجی تنظیم pH با استفاده از فناوری میناب و مقایسه تأثیر میناب گازهای مختلف در محلول‌هایی با pH های متفاوت می‌باشد. در این راستا اثر میناب گازهای متفاوت در محلول‌هایی با pH های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. در این بخش به ارائه نتایج به‌دست‌آمده از آزمایش‌های انجام‌شده بر روی محلول‌های اسیدی و بازی متفاوت و تفسیر آن‌ها پرداخته‌شده است.

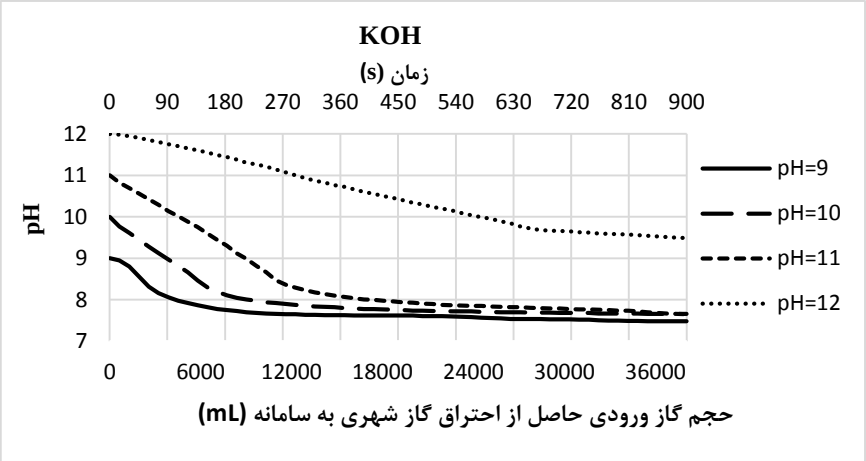
۴-۲ بررسی نتایج آزمایش‌های انجام‌شده بر روی محلول‌های $NaOH, KOH, Ca(OH)_2$ در حضور میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری

۱۰ لیتر آب شهری با دمای $25^{\circ}c$ آماده گردید. سپس محلول بازی توسط پیپت به‌صورت قطره‌ای داخل آب اضافه شد و به‌طور هم‌زمان هم زده می‌شد. محلول‌های بازی استفاده‌شده NaOH, KOH و $Ca(OH)_2$ می‌باشند. توسط pH سنج میزان pH به‌طور مرتب چک گردید تا زمانی که به pH موردنظر برسد. pH های مورد آزمایش ما pH= ۹،۱۰،۱۱،۱۲ می‌باشند.

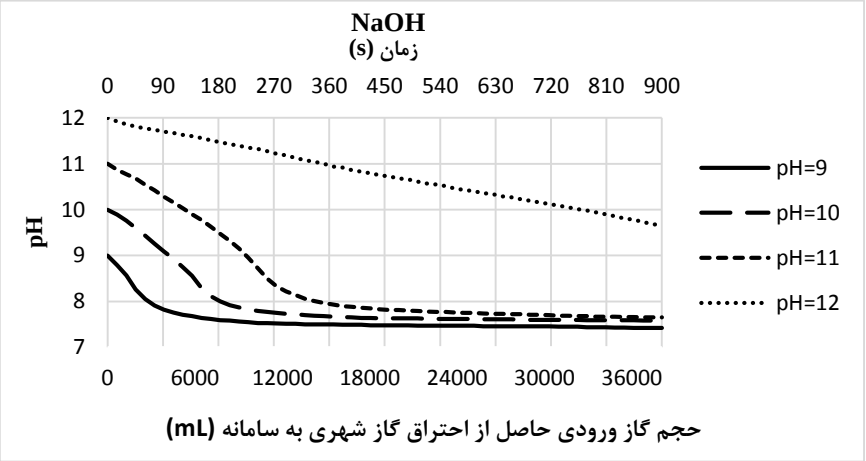
به دستگاه تولید میناب، گاز حاصل از احتراق گاز شهری متصل گردید و میناب تهیه‌شده وارد دستگاه شد. میناب تولیدشده سعی در کاهش میزان pH محلول داشت. به مدت ۱۵ دقیقه میناب تولیدشده به‌طور پیوسته وارد محلول با pH معین شد و در هر ۱۵ ثانیه pH اندازه‌گیری و یادداشت گردید. کار کردن مداوم دستگاه سبب افزایش دما می‌گردید، لذا هر ۳۰ ثانیه دمای محلول موجود در دستگاه اندازه‌گیری و در صورت افزایش دما از قالب‌های یخ ایزوله جهت ثابت نگه‌داشتن دما استفاده می‌شد.

شکل‌های (۴-۱) و (۴-۲) و (۴-۳) بیان‌کننده میزان تغییرات pH می‌باشد.

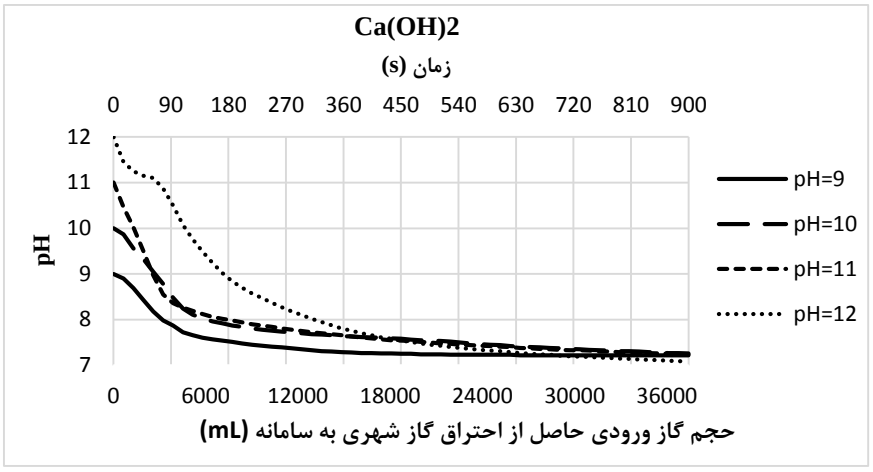
گاز طبیعی، سوختی است که به‌صورت طبیعی در زمین‌های نفت‌خیز یافت می‌شود. ماده اصلی این گاز که حدود ۹۰ تا ۹۵٪ آن را تشکیل می‌دهد گاز متان می‌باشد، این گاز به همراه مواد دیگری از قبیل ۴٪ نیتروژن، ۴٪ اتان و ۱ تا ۲٪ پروپان می‌باشد (براون و همکاران، ۱۳۹۱). گاز حاصل از احتراق گاز شهری پس از ورود به محیط آزمایش به H_2CO_3 تبدیل می‌شود. علاوه بر CO_2 و بخارآب باقی گازهای موجود در هوا (به‌جز اکسیژن) نیز در گاز خروجی موجود است. چون برای حرکت گاز سوخته شده به سمت خروج از محدوده شعله، مقداری هوا نیز با خود حمل می‌کند. گاز خروجی ترکیبی از هوای خالص و هوای پس از کسر اکسیژن به همراه CO_2 و بخارآب است. همان‌طور که از شکل‌های (۴-۱) و (۴-۲) و (۴-۳) استنباط می‌شود، میناب حاصل از احتراق گاز شهری دارای خاصیت اسیدی می‌باشد و توان کاهش pH تا مقدار مشخصی را دارد. میناب حاصل از احتراق گاز شهری به دلیل حضور H^+ ناشی از انحلال CO_2 در آب سبب کاهش pH می‌گردد(Ushikubo et al., 2010). طبق شکل (۲-۲) زمانی که محلول به pH=۷ می‌رسد، H_2CO_3 و HCO_3^- به‌طور هم‌زمان وجود دارند. امکان دارد وجود هم‌زمان این دو در محلول سبب ایجاد محیط بافری شود. لذا پس‌ازآن ورود بیشتر گاز حاصل از احتراق گاز شهری تغییری در میزان pH ایجاد نمی‌کند. همچنین پس از pH=7 مقدار بیشتری گاز CO_2 در محیط حل نمی شود، به همین دلیل دیگر کاهش pH وجود ندارد.



شکل ٤-١ میزان تغییرات محلول‌های با pH = ۹،۱۰،۱۱،۱۲ که توسط محلول ۲ مولار KOH تهیه‌شده در حضور گاز حاصل از احتراق گاز شهری



شکل ٤-٢ میزان تغییرات محلول‌های با pH =۹،۱۰،۱۱،۱۲ که توسط محلول ۲ مولار NaOH تهیه‌شده در حضور گاز حاصل از احتراق گاز شهری



شکل ٤-٣ میزان تغییرات محلول‌های با pH =۹،۱۰،۱۱،۱۲ که توسط محلول اشباع‌شده $Ca(OH)_2$ تهیه‌شده در حضور گاز حاصل از احتراق گاز شهری

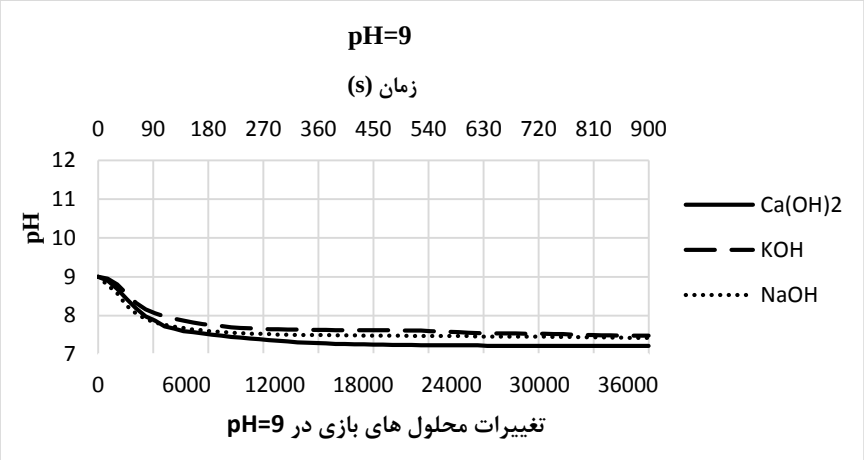
۴-۲-۱ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH های متفاوت ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ در حضور گاز حاصل از احتراق گاز شهری

با توجه به شکل‌های (۴-۴) و (۴-۵) می‌توان این‌گونه نتیجه‌گیری کرد که در pH= ۹،۱۰ به دلیل کم بودن خاصیت بازی و یا کم بودن مقدار OH^- در محیط، اسید تولیدشده توسط گاز حاصل از احتراق گاز شهری پس از ۲۴۰ ثانیه توانست pH محیط را به مقدار ثابتی برساند. نوع محلول بازی استفاده‌شده، به علت ضعیف بودن اسید تولیدشده، در سرعت تغییر pH تأثیری نداشته است.

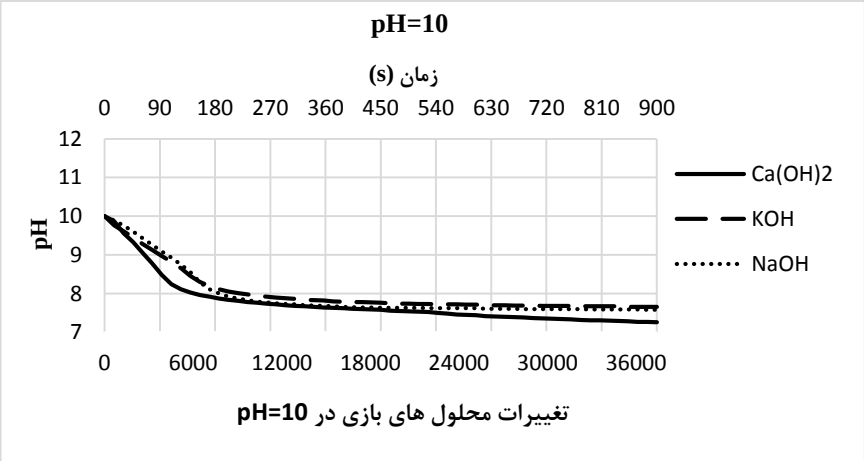
این فرآیند در pH=۱۱ بستگی به محلول بازی مورد استفاده در آزمایش دارد. قدرت بازی محلول‌ها $Ca(OH)_2 < NaOH = KOH$ می‌باشد (زیمدال،۱۳۸۲). با توجه به شکل (۴-۶) می‌توان تغییرات یکسان در میزان pH محلول‌های بازی NaOH و KOH را مشاهده کرد؛ اما $Ca(OH)_2$ به دلیل قدرت بازی ضعیفی که نسبت به دو نوع باز دیگر دارد، دارای رفتاری متفاوت می‌باشد. البته با توجه به استفاده از محلول اشباع شده $Ca(OH)_2$، مقدار یون‌های موجود در این محلول با دو محلول دیگر متفاوت است.

در pH=۱۲ مطابق با شکل (۴-۷) به دلیل بالا بودن قدرت بازی، به اسید بیشتری جهت کاهش pH نیاز می‌باشد.

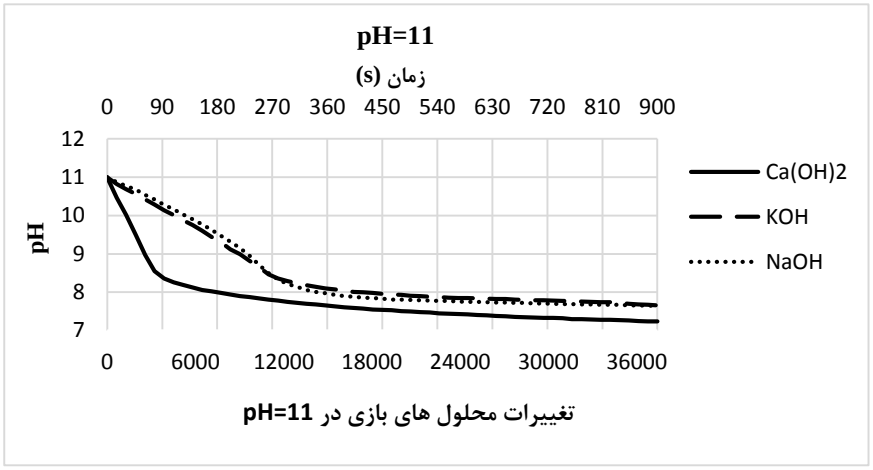
نکته‌ای که در سه شکل (۴-۴) و (۴-۵) و (۴-۶) بسیار حائز اهمیت است، ایجاد مقدار pH ثابت در انتهای تمام این آزمایش‌هاست. زیرا پس از pH=7 مقدار بیشتری گاز CO_2 در محیط حل نمی‌شود، به همین دلیل دیگر کاهش pH وجود ندارد. همان‌طور که در شکل‌های (۴-۴) و (۴-۵) و (۴-۶) مشاهده می‌شود، به‌طور متوسط پس از ۴۸۰ ثانیه تغییر چندانی در pH محیط به وجود نیامده و لذا افزودن بیشتر اسید یا باز تغییر زیادی در pH نخواهد گذاشت.



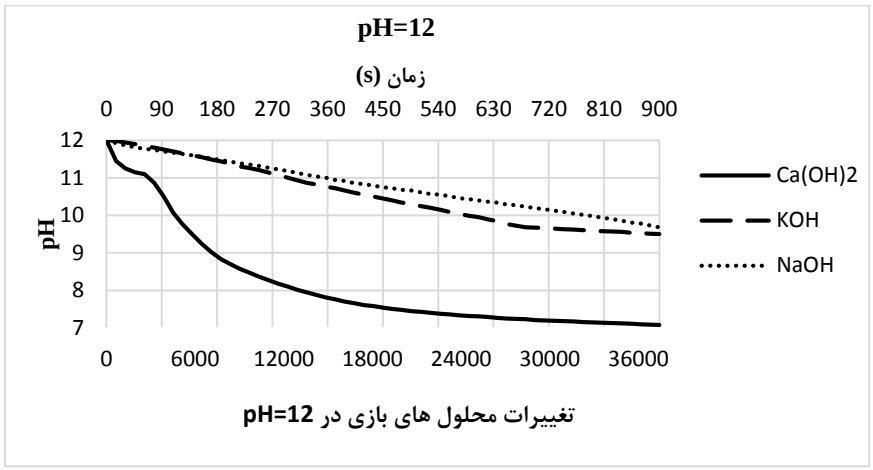
شکل ٤-٤ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH=۹ در حضور گاز حاصل از احتراق گاز شهری



شکل ٤-٥ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH=۱۰ در حضور گاز حاصل از احتراق گاز شهری



شکل ٤-٦ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH=١١ در حضور گاز حاصل از احتراق گاز شهری

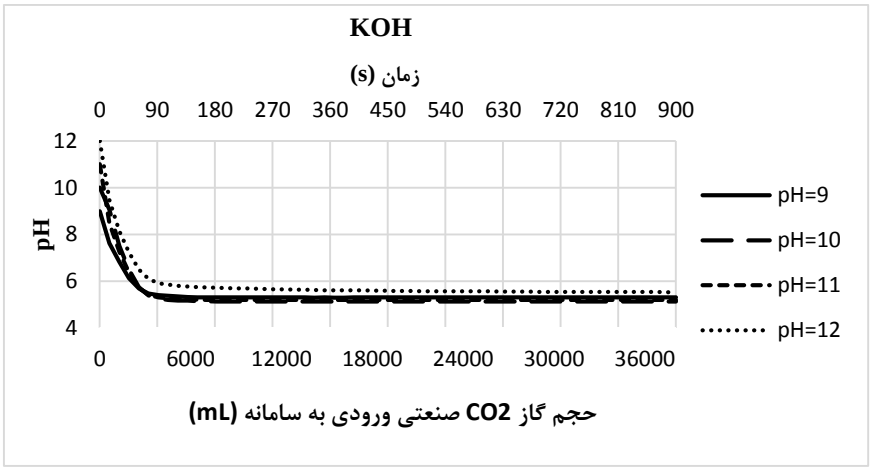


شکل ٤-٧ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH=١٢ در حضور گاز حاصل از احتراق گاز شهری

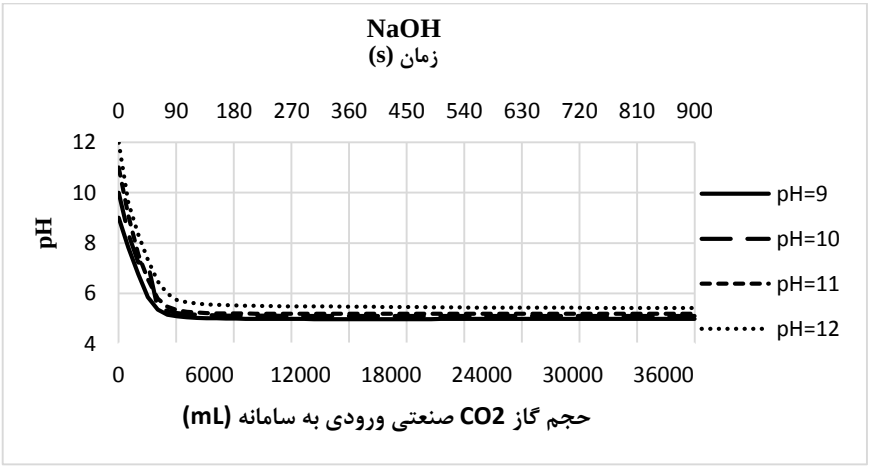
۴-۳ بررسی نتایج آزمایش‌های انجام‌شده بر روی محلول‌های $NaOH, KOH, Ca(OH)_2$ در حضور میناب گاز CO_2 صنعتی

همانند قسمت ۴-۲ آزمایش‌های این قسمت نیز انجام‌گرفته‌اند ولی گاز مورد استفاده در این قسمت CO_2 صنعتی می‌باشد.

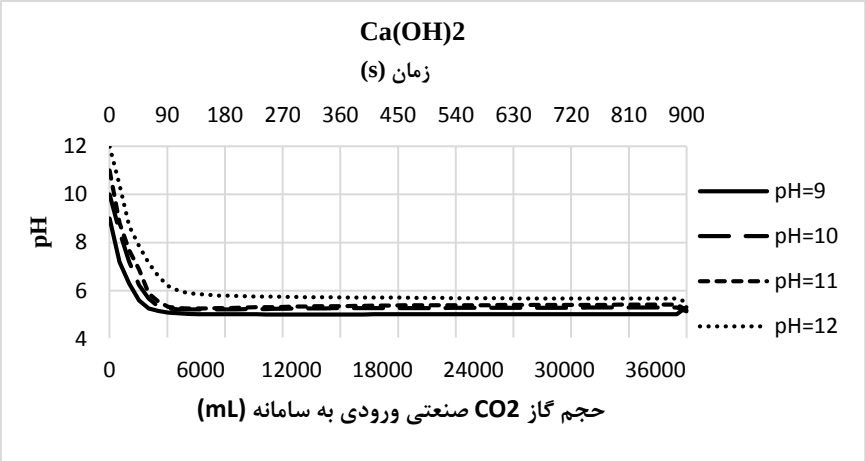
میناب CO_2 صنعتی به علت خلوصی که دارد، دارای قدرت اسیدی بالاتری نسبت به میناب حاصل از احتراق گاز شهری است. ازاین‌رو، همان‌طور که از شکل‌های (۴-۸) و (۴-۹) و (۴-۱۰) استنباط می‌شود، این اسید توانایی کاهش pH تا حدود ۵ را دارد، این روند به علت قدرت اسیدی میناب استفاده‌شده بسیار سریع رخ می‌دهد.



شکل ٤-٨ میزان تغییرات محلول‌های با pH =۹،۱۰،۱۱،۱۲ که توسط محلول ۲ مولار KOH تهیه‌شده در حضور گاز CO_2 صنعتی



شکل ٤-۹ میزان تغییرات محلول‌های با pH =۹،۱۰،۱۱،۱۲ که توسط محلول ۲ مولار NaOH تهیه‌شده در حضور گاز CO_2 صنعتی



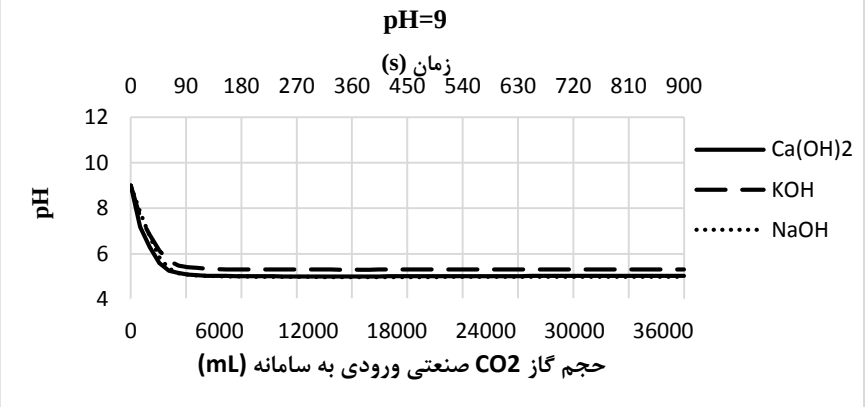
شکل ٤-١٠ میزان تغییرات محلول‌های با pH =۹،۱۰،۱۱،۱۲ که توسط محلول اشباع‌شده $Ca(OH)_2$ تهیه‌شده در حضور گاز CO_2 صنعتی

ازآنجاکه در pH های اسیدی، کربن دی‌اکسید به‌صورت گاز باقی می‌ماند (چالکش امیری، ۱۳۸۴) لذا در pH = ۵ گازهای اعمال‌شده از سطح محلول خارج می‌شوند و تغییر بیشتری در pH ایجاد نمی‌شود. با توجه به شکل (۲-۵)، نسبت H_2CO_3 به HCO_3^- زیاد بوده بنابراین حضور HCO_3^- تقریباً ناچیز است. این موضوع سبب اسیدی شدن محیط گردیده است.

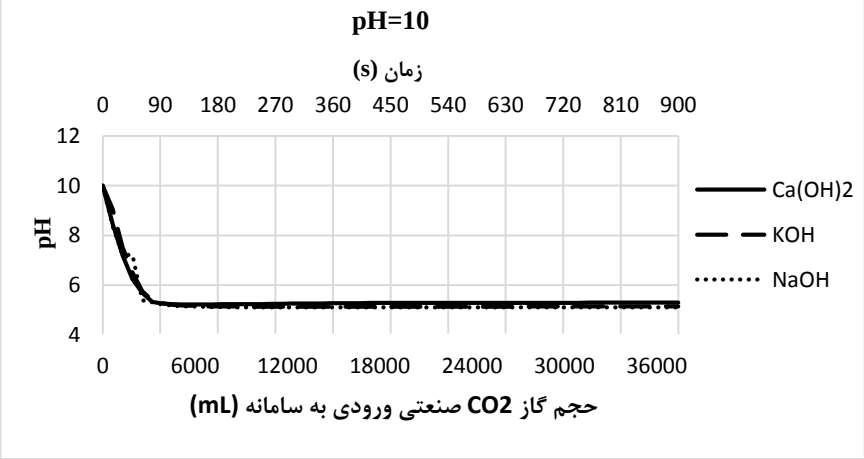
۴-۳-۱ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH های متفاوت ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ در حضور گاز CO_2 صنعتی

با توجه به شکل‌های (۴-۱۱) و (۴-۱۲) و (۴-۱۳) و (۴-۱۴)، مشاهده می‌کنید که به دلیل اسید تولیدشده توسط گاز CO_2 صنعتی، سرعت کاهش pH و ایجاد محیط اسیدی در آن بالا است. نوع باز مورد استفاده و pH محلول مورد آزمایش تأثیری بر مدت‌زمان ثابت شدن pH نداشته است. شکل‌های (۴-۱۱) و (۴-۱۲) و (۴-۱۳) نشان‌دهنده اسیدی شدن محیط در pH=۵/۳۳ است، اما شکل (۴-۱۴) که مربوط به آزمایش‌های انجام‌شده در pH=۱۲ می‌باشد، اسیدی شدن محیط را در pH=۶ نشان می‌دهد. علت این امر قدرت بازی بسیار بالا و همچنین حضور میزان بیشتر OH^- در محیط است.

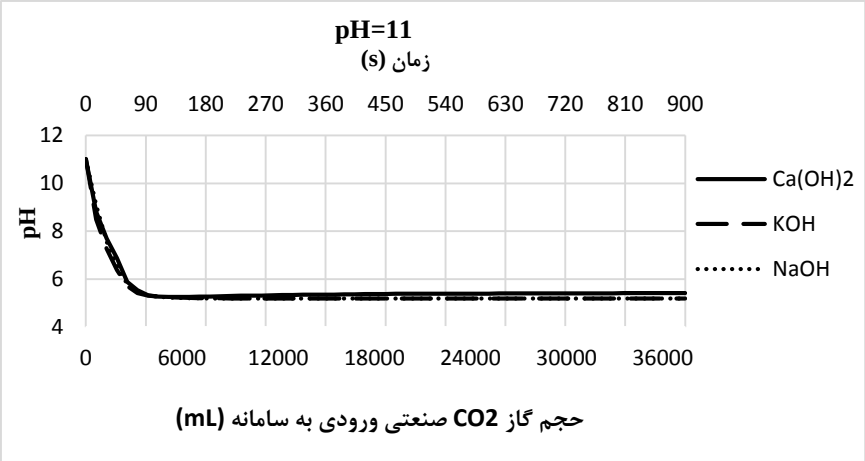
علت اختلاف شکل‌های (۴-۷) و (۴-۱۴) را می‌توان به‌طور خلاصه به‌این‌ترتیب بیان نمود. اولاً گازهای مورد استفاده تفاوت دارند، ثانیاً درجه حرارت آن‌ها یکی نیست. در خصوص تفاوت جنس گاز کافی است به عناصر متشکل گاز حاصل از احتراق توجه شود. مقداری هوا، CO_2 و نیتروژن هوا پس از حذف اکسیژن در فرآیند سوختن وجود دارد. در حالی که CO_2 صنعتی تا ۹۹ درصد خلوص دارد. از سوی دیگر علی‌رغم خنک کردن گاز حاصل از احتراق، کماکان اختلاف درجه حرارت بین دو گاز بیشتر از $30^{\circ}c$ بود. خنک کردن بیش از اندازه گاز حاصل از احتراق گاز شهری، موجب خاموش شدن شعله می‌گردد؛ زیرا سرد شدن زیاد گاز باعث تجمع آن می‌گردد و مانع از عبور گاز گرم می‌شود. درنهایت مکش از بین می‌رود.



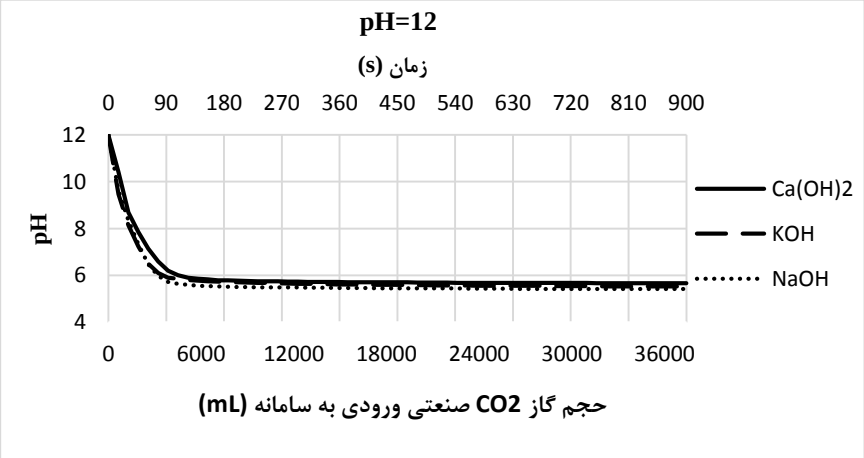
شکل ٤-١١ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH=۹ در حضور گاز CO_2 صنعتی



شکل ٤-١٢ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH=۱۰ در حضور گاز CO_2 صنعتی



شکل ٤-١٣ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH=١١ در حضور گاز CO_2 صنعتی



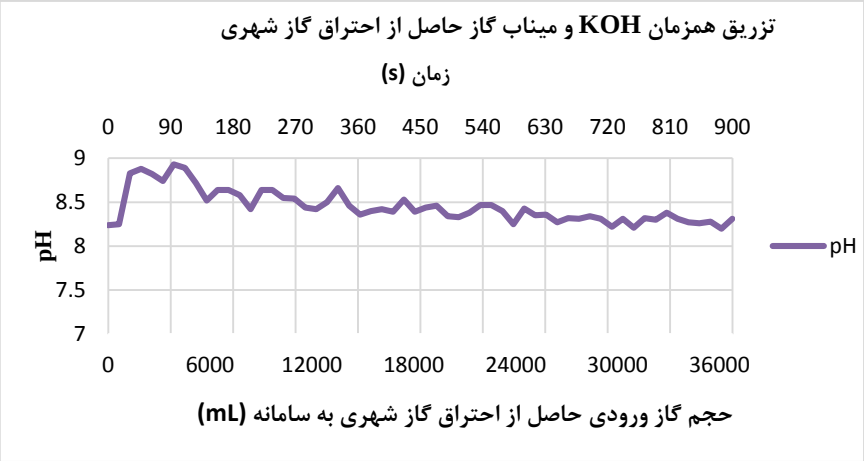
شکل ٤-١٤ مقایسه تغییرات محلول‌های بازی در pH=١٢ در حضور گاز CO_2 صنعتی

۴-۴ ترکیب هم‌زمان اسید و باز

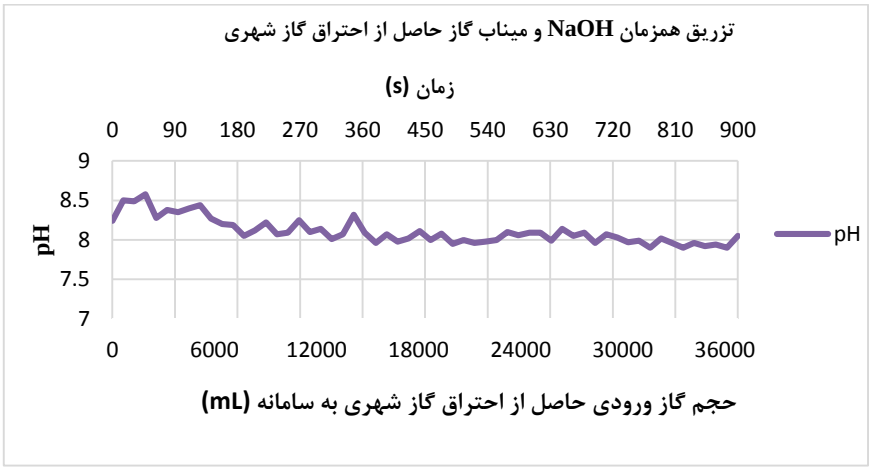
این آزمایش‌ها بر روی ۱۰ لیتر آب شهری با دمای ۲۵ $^{\circ}$C و pH اولیه ۸/۲۴ انجام گرفت. هم‌زمان با ورود میناب حاصل از احتراق گاز شهری به آب شهری، محلول بازی در داخل ظرفی در بالای منبع اصلی قرارگرفته و به‌صورت قطره‌ای به داخل منبع اصلی اضافه می‌شد.

در هر ثانیه میزان ۴۳mL گاز حاصل از احتراق گاز شهری وارد سیستم می‌شود و در جدول (۴-۱) سرعت باز ورودی به آزمایش ذکرشده است. با توجه به شکل‌های (۴-۱۵) و (۴-۱۶)، می‌توان این‌گونه

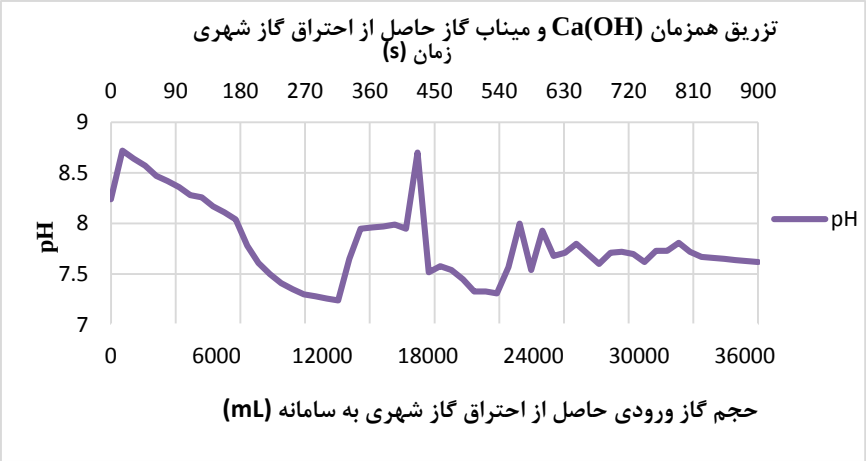
استنباط کرد که اسید H_2CO_3 تولیدشده توسط حاصل از احتراق گاز شهری به‌طور هم‌زمان محلول‌های بازی KOH و NaOH را خنثی می‌کند و اجازه افزایش و یا کاهش زیاد pH را نمی‌دهد؛ اما در شکل (۴-۱۷) به دلیل ضعیف بودن محلول $Ca(OH)_2$ و همچنین سرعت واکنش پایینی که دارد، تغییرات pH بسیار زیاد بود.



شکل ٤-١٥ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق هم‌زمان میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری و محلول ۲ مولار KOH



شکل ٤-١٦ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق هم‌زمان میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری و محلول ۲ مولار NaOH



شکل ٤-١٧ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق هم‌زمان میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری و محلول اشباع‌شده $Ca(OH)_2$

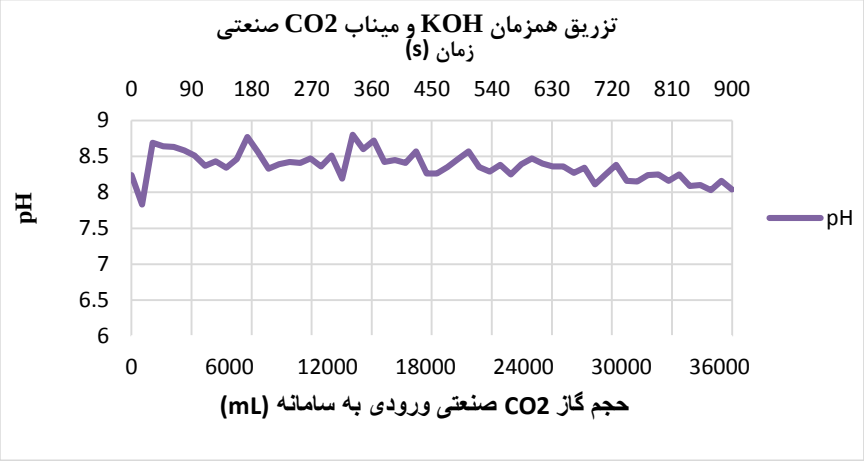
جدول ٤-١ سرعت افزودن محلول بازی به سیستم حاوی میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری

محلول بازی	$Ca(OH)_2$	NaOH	KOH
سرعت ورود به سیستم (mL/s)	۵/۵	۰/۰۷۳	۰/۰۶۷

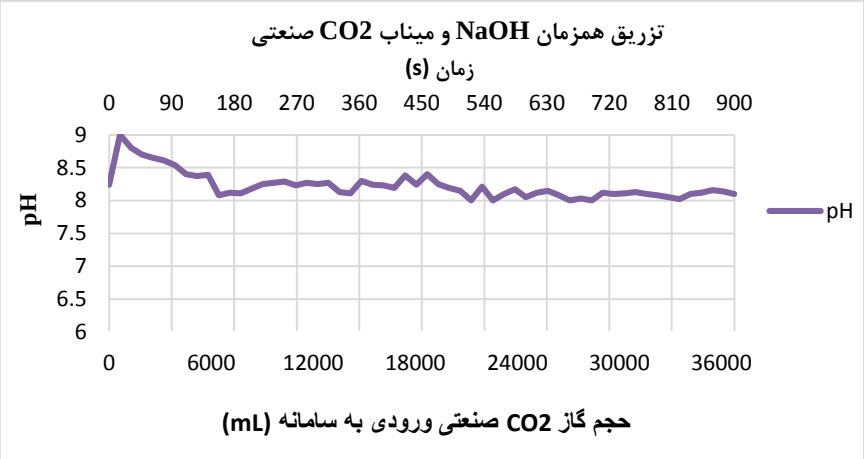
مجدداً همین آزمایش‌ها در حضور میناب CO_2 صنعتی نیز انجام گرفتند که نتایج را در ادامه مشاهده می‌کنید.

در هر ثانیه میزان ۴۳mL گاز CO_2 صنعتی وارد سیستم می‌شود و در جدول (۴-۲) سرعت باز ورودی به آزمایش ذکرشده است. با توجه به شکل‌های (۴-۱۸) و (۴-۱۹)، می‌توان این‌گونه نتیجه گرفت که اسید H_2CO_3 تولیدشده توسط CO_2 صنعتی توان خنثی کردن ۱/۹mL از محلول ۲ مولار NaOH و ۲mL از محلول ۲ مولار KOH را دارد. با مقایسه شکل‌های (۴-۱۸) و (۴-۱۹)، متوجه اختلاف بسیار کم میزان NaOH و KOH مورد استفاده در آزمایش می‌گردید؛ زیرا NaOH و KOH هر دو بازهای بسیار قوی می‌باشند و قدرت بازی آن‌ها یکسان است؛ بنابراین می‌توان ادعا کرد که تأثیر هرکدام از این محلول‌ها بر روی pH یکسان خواهد بود.

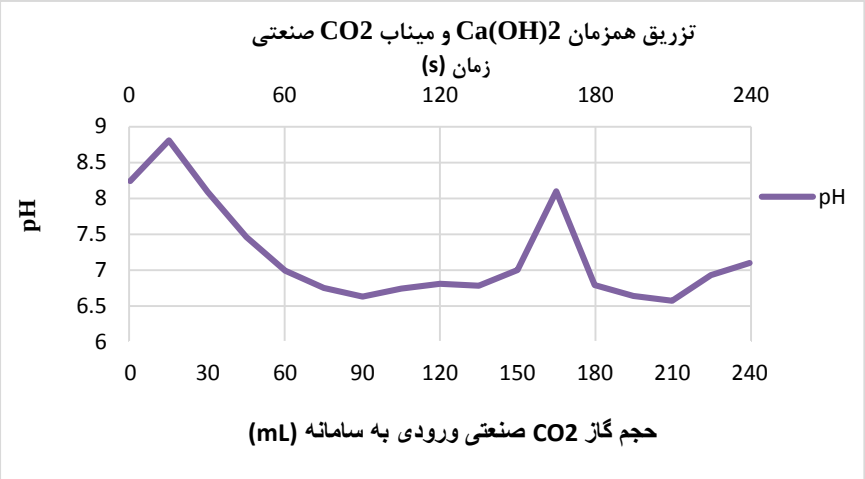
همان‌طور که از شکل (۴-۲۰) مشخص است، $Ca(OH)_2$ به دلیل قدرت بازی بسیار ضعیف خود توان کافی جهت مقابله با اسید تولیدشده توسط میناب را نداشت و استفاده زیاد از آن نیز باعث برگشت محلول به pH اولیه نمی‌شد. به علت استفاده از حجم بسیار بالای محلول $Ca(OH)_2$ در آزمایش، این آزمایش تنها در مدت‌زمان ۲۵۰ ثانیه انجام شد.



شکل ٤-١٨ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق هم‌زمان میناب CO_2 صنعتی و محلول ۲ مولار KOH



شکل ٤-١٩ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق هم‌زمان میناب CO_2 صنعتی و محلول ۲ مولار NaOH



شکل ٤-٢٠ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق هم‌زمان میناب CO_2 صنعتی و محلول اشباع‌شده $Ca(OH)_2$

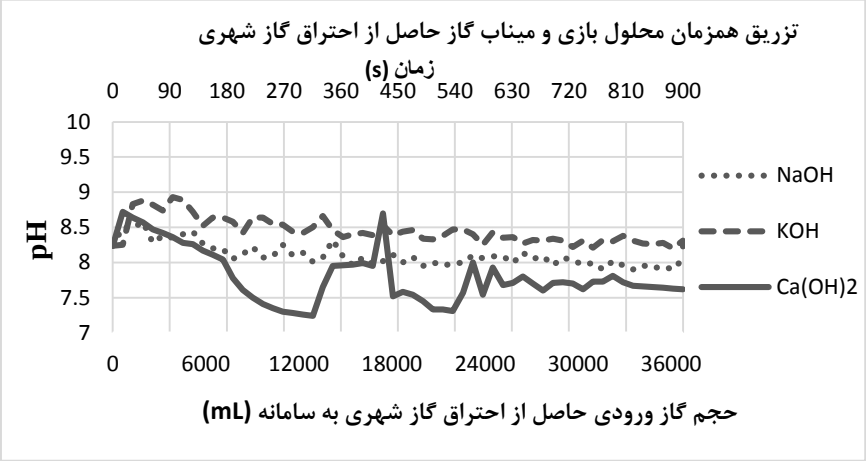
جدول ٤-٢ سرعت افزودن محلول بازی به سیستم حاوی میناب CO_2 صنعتی

محلول بازی	$Ca(OH)_2$	NaOH	KOH
سرعت ورود به سیستم (mL/s)	۶۶/۶۷	۱/۹	۲

۴-۴-۱ مقایسه ترکیب هم‌زمان محلول‌های بازی و گاز حاصل از احتراق گاز شهری

از مقایسه شکل (۴-۲۱) می‌توان استنباط کرد که نزدیکی شکل‌های مربوط به KOH و NaOH به یکدیگر بیان‌کننده یکسان بودن قدرت بازی این دو محلول است. حال‌آنکه $Ca(OH)_2$ باقدرت بازی کمتری نسبت به دو محلول دیگر، شکلی متفاوت از آن‌ها دارد و واکنش‌های آن آهسته‌تر از KOH و NaOH است. لذا میزان واریانس $Ca(OH)_2$ از KOH و NaOH که به‌سرعت واکنش می‌دهند، بیشتر است. آزمون F-test بین هر سه نمونه گرفته شد. که نتیجه آن وابستگی و تقارن رفتاری سه نمونه را نشان می‌دهد.

KOH و NaOH به دلیل سرعت واکنش‌پذیری بالاتری که نسبت به $Ca(OH)_2$ دارند، سریع‌تر با محیط واکنش داده و pH را به‌خوبی کنترل کردند. همان‌طور که از جدول (۴-۳) مشخص است، میزان متوسط pH آزمایش‌های انجام‌شده در حضور KOH و NaOH به میزان pH اولیه که ۸/۲۴ بود نزدیک‌تر است. همچنین کوچک‌تر بودن واریانس این دو نمونه نشان‌دهنده تغییرات کمتر pH این آزمایش‌ها می‌باشد.



شکل ٤-۲۱ ترکیب هم‌زمان محلول‌های بازی و گاز حاصل از احتراق گاز شهری

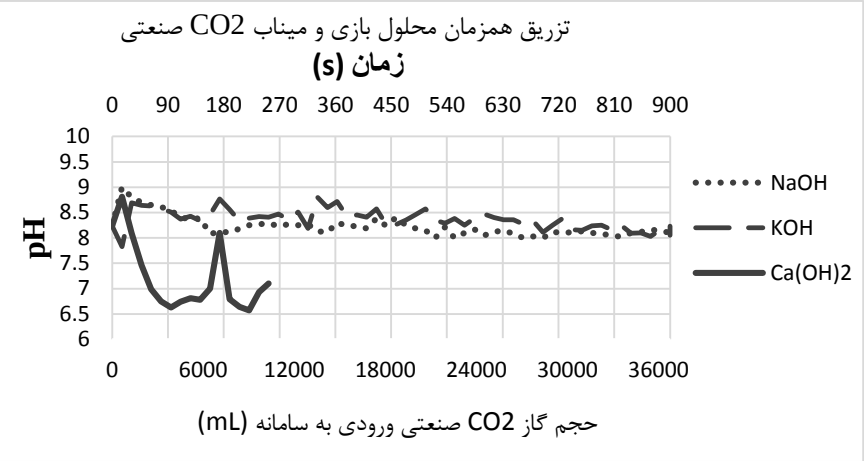
جدول ٤-۳ اطلاعات آماری ترکیب هم‌زمان اسید ناشی از گاز حاصل از احتراق گاز شهری و باز

ماده	KOH	NaOH	$Ca(OH)_2$
متوسط pH	۸/۴۴	۸/۱	۷/۷۹
میزان واریانس	۰/۰۳۴	۰/۰۲۶	۰/۱۴
F-test	۹۱/۰۱۶۳۱		

۴-۴-۲ مقایسه ترکیب هم‌زمان محلول‌های بازی و گاز CO_2 صنعتی

با توجه به شکل (۴-۲۲) می‌توان به این نتیجه رسید که KOH و NaOH دارای قدرت بازی یکسانی هستند به همین دلیل میزان تغییرات pH آن‌ها نسبت به یکدیگر کم است. از طرفی $Ca(OH)_2$ به علت قدرت واکنش‌پذیری پایین و توان بازی کمی که نسبت به محلول‌های بازی KOH و NaOH دارد، تغییرات pH بیشتری را نمایش می‌دهد. به دلیل استفاده از حجم بسیار بالای محلول $Ca(OH)_2$ در آزمایش، این آزمایش تنها در مدت‌زمان ۲۵۰s انجام شد اما آزمایش‌های مربوط به محلول‌های KOH و NaOH در مدت‌زمان ۹۰۰s انجام شدند.

قوی بودن اسید تولیدشده توسط میناب CO_2 صنعتی باعث تغییرات زیادی در pH محلول مورد آزمایش شد. با این وجود محلول‌های ۲ مولار NaOH و KOH که جهت کنترل pH مورد استفاده قرار گرفتند در این امر موفق بوده و تغییر زیادی در مقدار pH به وجود نیامد. با این وجود محلول $Ca(OH)_2$ به دلیل سرعت واکنش‌پذیری کمی که دارد، نتوانست pH را به‌خوبی کنترل کند. از طرفی میزان واریانس هرکدام از نمونه‌ها که در جدول (۴-۴) نشان داده‌شده است، میزان متوسط تفاوت pH لحظه‌ای نمونه در طی آزمایش با pH متوسط را بیان می‌کند؛ طبق این اطلاعات KOH و NaOH با سرعت واکنش‌پذیری بالایی که دارد، کمترین میزان اختلاف را داشته است. آزمون F-test بین هر سه نمونه گرفته شد. که نتیجه آن وابستگی و تقارن رفتاری سه نمونه را نشان می‌دهد.



شکل ٤-٢٢ ترکیب هم‌زمان محلول‌های بازی و گاز CO_2 صنعتی

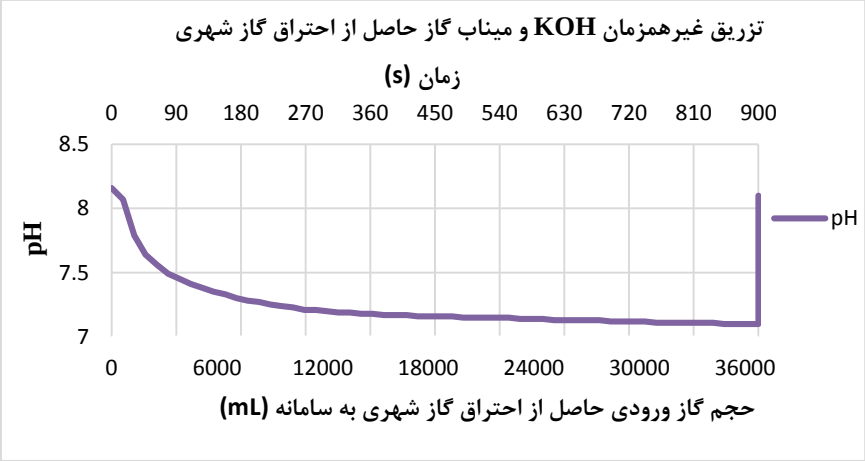
جدول ٤-٤ اطلاعات آماری ترکیب هم‌زمان اسید صنعتی و باز

ماده	KOH	NaOH	$Ca(OH)_2$
متوسط pH	۸/۳۶	۸/۲۲	۷/۲
میزان واریانس	۰/۰۳۶	۰/۰۴۱	۰/۴۶
F-test	۱۰۰/۶۸۹۴۳		

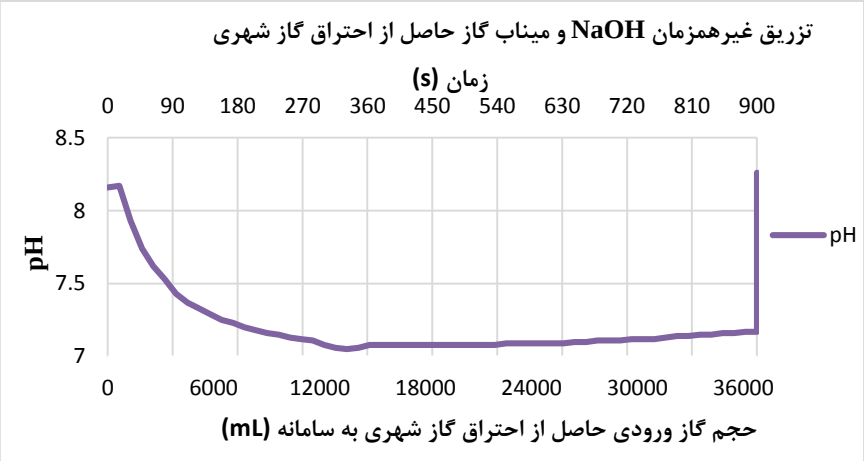
۴-۵ ترکیب غیر هم‌زمان اسید و باز

این آزمایش‌ها بر روی ۱۰ لیتر آب شهری با pH=۸/۱۶ دمای $25^{\circ}c$ انجام گرفت. پس از ۱۵ دقیقه اعمال میناب CO_2 (حاصل احتراق گاز شهری یا صنعتی) سعی شد تا با استفاده از محلول بازی ($NaOH$، KOH، $Ca(OH)_2$)، pH به میزان اولیه‌اش که معادل ۸/۱۶ است، برگردد. هدف از این آزمایش بررسی توان میناب اسیدی تولیدشده در برابر محلول بازی مورد استفاده است. شکل‌های (۴-۲۳) و (۴-۲۴) نشان‌دهنده کاهش pH بر اثر ورود میناب حاصل از احتراق گاز شهری می‌باشند و در انتها با افزودن محلول بازی ۲ مولار KOH و NaOH در هر آزمایش، pH محیط آزمایش به pH اولیه

آب شهری که معادل ۸/۱۶ رسید. در طی این آزمایش اعمال میناب حاصل از احتراق گاز شهری باعث شد تا pH محیط در هر دو آزمایش به حدود ۷,۱۷ برسد. میناب اسیدی تولیدشده تنها توان کاهش pH تا مقدار ۷ را داشته و افزودن مقدار بیشتر میناب تأثیری بر میزان pH نخواهد گذاشت. با اضافه کردن mL ۲ محلول ۲ مولار KOH و mL ۲/۰۲ محلول ۲ مولار NaOH، pH محیط به pH اولیه آب شهری رسید. این میزان از باز قوی واردشده بیشتر از ظرفیت بافری محیط بوده، لذا تأثیر اسید ضعیف موجود در محیط را از بین برده و سبب افزایش pH شده است. مشاهده می‌کنید که یکسان بودن قدرت بازی KOH و NaOH به یکدیگر سبب یکسان بودن میزان محلول بازی موردنیاز جهت تنظیم pH شود.

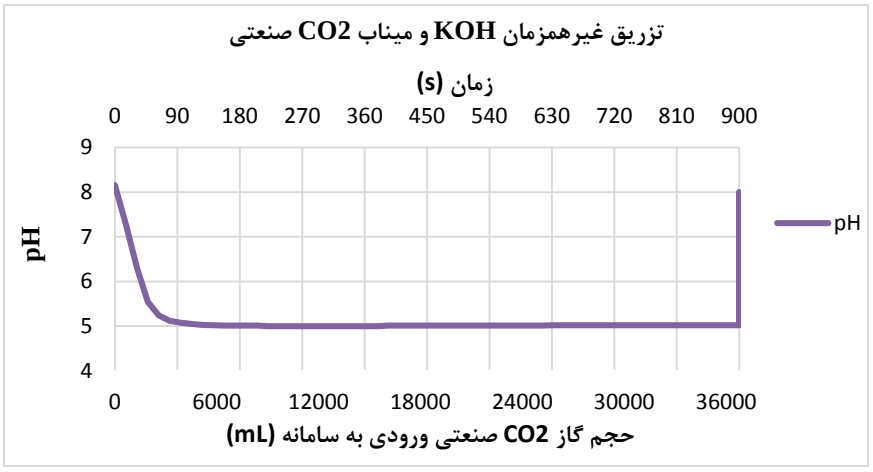


شکل ٤-۲۳ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق غیر هم‌زمان محلول ۲ مولار KOH و میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری

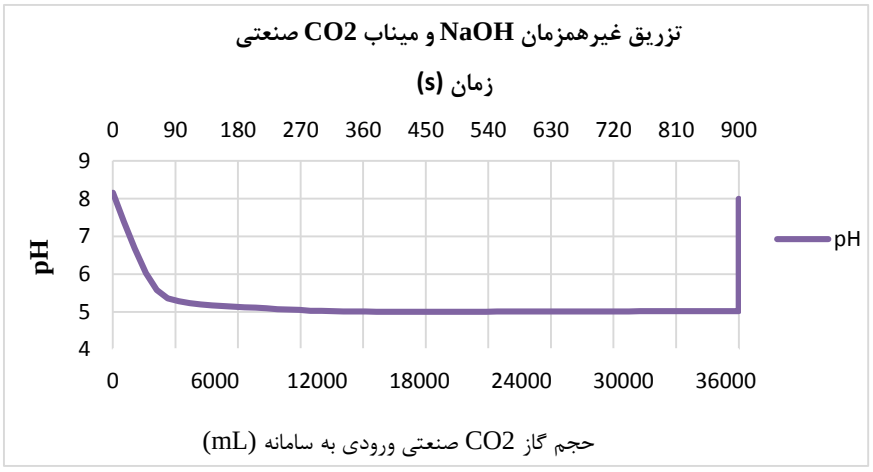


شکل ٤-٢٤ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق غیر هم‌زمان محلول ۲ مولار NaOH و میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری

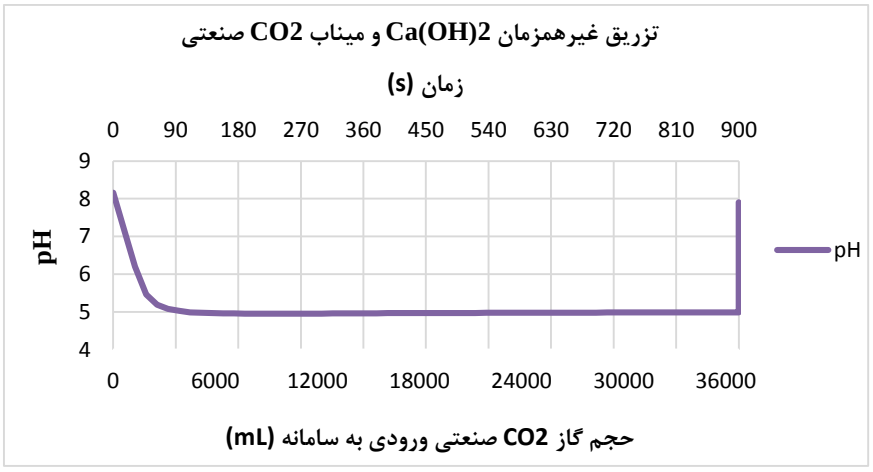
شکل‌های (۴-۲۵) و (۴-۲۶) و (۴-۲۷) نشان‌دهنده کاهش pH بر اثر ورود میناب CO_2 صنعتی می‌باشند و در انتها با افزودن محلول بازی KOH و NaOH و $Ca(OH)_2$ در هر آزمایش، pH محیط آزمایش به pH اولیه آب شهری که معادل ۸/۱۶ رسید. در طی این آزمایش اعمال میناب CO_2 صنعتی باعث شد تا pH محیط در هر دو آزمایش به حدود ۵ برسد. با اضافه کردن mL ۱۰۴ محلول ۲ مولار KOH، mL ۱۰۴ محلول ۲ مولار NaOH و mL ۱۰۶ محلول $Ca(OH)_2$، pH محیط به pH اولیه آب شهری رسید. این میزان از باز قوی واردشده بیشتر از میزان OH^- محیط بوده، لذا تأثیر اسید ضعیف تولیدشده توسط میناب CO_2 صنعتی موجود در محیط را از بین برده و سبب افزایش pH شده است. از میزان تقریباً یکسان محلول‌های بازی KOH و NaOH و $Ca(OH)_2$ جهت رسیدن به pH=۸/۱۶ که pH اولیه آب شهری می‌باشد، استفاده‌شده است. ازآنجایی‌که گاز CO_2 در pH های اسیدی در محیط باقی نمی‌ماند و به‌صورت گاز از محیط خارج می‌شود، لذا میزان اسید تولیدشده (طبق شکل ۲-۵) در هر سه حالت یکسان است؛ بنابراین به میزان باز یکسانی جهت خنثی کردن اسید ضعیف موجود در محیط احتیاج است.



شکل ٤-٢٥ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق غیر هم‌زمان محلول ۲ مولار KOH و میناب CO_2 صنعتی



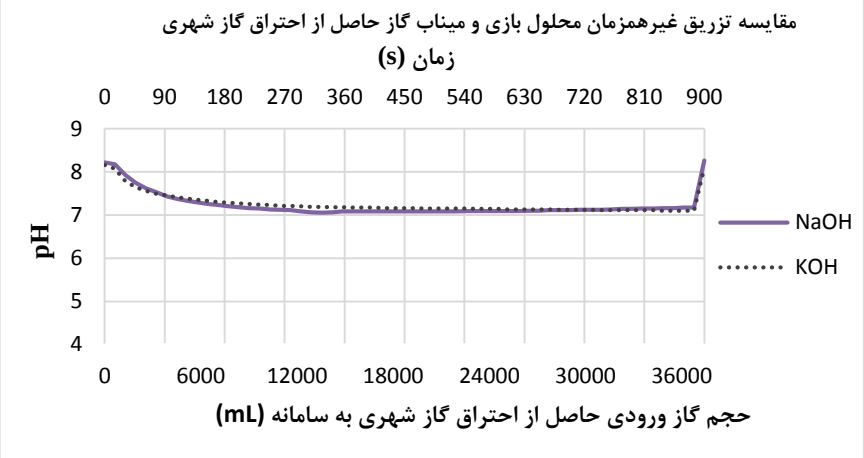
شکل ٤-٢٦ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق غیر هم‌زمان محلول ۲ مولار NaOH و میناب CO_2 صنعتی



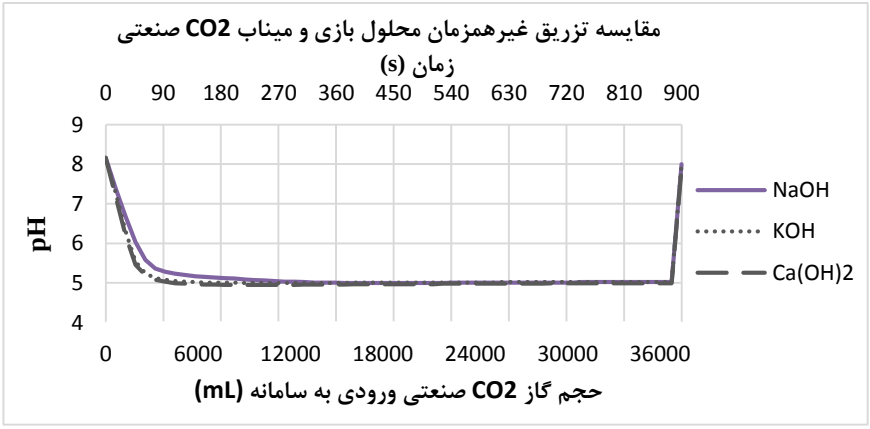
شکل ٤-٢٧ میزان تغییرات pH آب شهری در تزریق غیر هم‌زمان محلول اشباع‌شده $Ca(OH)_2$ و میناب CO_2 صنعتی

۴-۵-۱ مقایسه تنظیم pH توسط ترکیب غیر هم‌زمان اسید و بازهای متنوع

همان‌طور که از شکل‌های (۴-۲۸) و (۴-۲۹) مشخص است، میناب حاصل از احتراق گاز شهری به دلیل انحلال کمتر در آب نسبت به میناب CO_2 صنعتی، باعث کاهش کمتر pH آب شهری شده است. گاز حاصل از احتراق گاز شهری دارای دمای بیشتری نسبت به گاز CO_2 صنعتی می‌باشد، وقتی دما افزایش پیدا می‌کند، حرکت مولکول‌های گاز بیش‌تر شده و بنابراین احتمال این‌که ذرات گاز حل‌شده در مایع، به فاز گازی فرار کنند بیش‌تر می‌شود و ذرات گاز موجود، کم‌تر حل می‌شوند (سیلبربرگ، ۱۳۹۰). همچنین وجود ناخالصی در گاز حاصل از احتراق گاز شهری نیز سبب کاهش کمتر میزان pH شده است.



شکل ٤-۲۸ مقایسه تزریق غیر هم‌زمان محلول بازی و میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری



شکل ٤-۲۹ مقایسه تزریق غیر هم‌زمان محلول بازی و میناب CO_2 صنعتی

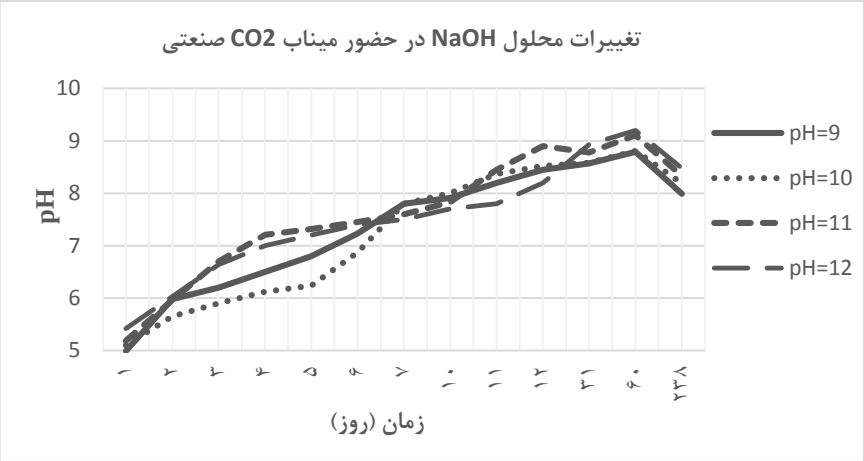
۴-۶ تأثیر زمان بر نتایج آزمایش‌های انجام‌شده بر روی محلول‌های $NaOH, KOH, Ca(OH)_2$ در حضور میناب گاز CO_2 صنعتی

در طی انجام آزمایش نمونه‌هایی محلول مورد آزمایش برداشته شد و میزان pH آن‌ها به‌طور پیوسته اندازه‌گیری و یادداشت شد. هدف از این کار بررسی مدت‌زمان باقی ماندن ذرات میناب در محیط و روند تغییرات pH نمونه‌ها بود. آب شهری استفاده‌شده در این آزمایش‌ها دارای pH=۸ بود. نمونه اولیه حاوی آب شهری با pH های ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ می‌باشد که با افزودن محلول‌های بازی KOH، NaOH و $Ca(OH)_2$ به‌دست‌آمده است. شکل‌های (۴-۳۰) و (۴-۳۱) و (۴-۳۲) نشان‌دهنده تغییرات pH در طول زمان هستند. همان‌طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌کنید، تغییرات تمام نمونه‌های آزمایش‌ها در راستای رسیدن به pH اولیه آب شهری که معادل ۸ بود، می‌باشد.

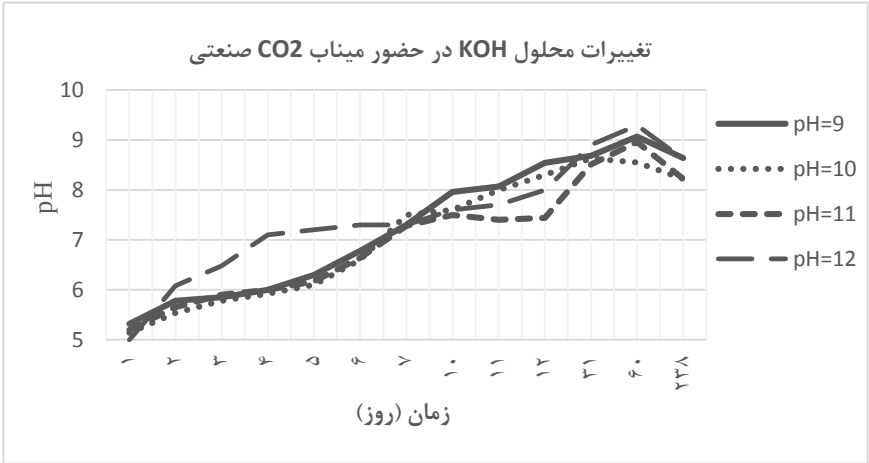
در تمام شکل‌های (۴-۳۰) و (۴-۳۱) و (۴-۳۲)، می‌توان شاهد افزایش pH با گذر زمان بود. به‌مرورزمان میکروحباب های CO_2 موجود در محلول به دلیل زیاد بودن فشار داخلی‌شان می‌ترکند و در محلول انحلال می‌یابند. CO_2 های انحلالی با CO_2 های موجود در جو واکنش می‌دهند و از سطح محلول فرار می‌کنند. این امر سبب افزایش پیوسته pH به‌مرورزمان می‌شود. همچنین دمای پایین محیط در روز ۲۳۸ ام و یا خنثی شدن اثرات کلی بازها و اسیدها نیز می‌تواند علت کاهش نهایی pH، باشد.

قوی و یا ضعیف بودن باز مورد آزمایش نیز بر روی مدت‌زمان بازگشت تأثیر می‌گذارد. KOH و NaOH با قدرت بازی بیشتر نسبت به $Ca(OH)_2$، با سرعت بیشتری به pH اولیه خود بازگشته است. شیب شدیدتر شکل‌های (۴-۳۰) و (۴-۳۱) که مربوط به KOH و NaOH می‌باشند، نشان‌دهنده این

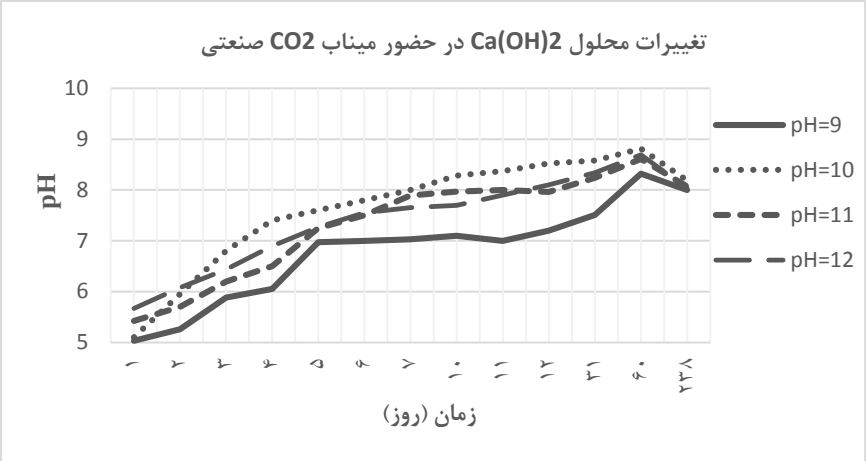
نکته است. $Ca(OH)_2$ استفاده‌شده در این آزمایش به‌صورت اشباع بوده، بنابراین پس از اتمام آزمایش هم یون‌های OH^- بیشتری نسبت به آزمایش‌های انجام‌شده با حضور KOH و NaOH، ۲ مولار در محیط وجود خواهد داشت و همین امر سبب افزایش آهسته‌تر pH نسبت آزمایش‌های انجام‌شده با دو ماده دیگر شده است.



شکل ٤-۳۰ میزان تغییرات محلول‌های با pH =۹،۱۰،۱۱،۱۲ که توسط NaOH ۲ مولار تهیه‌شده در حضور گاز CO_2 صنعتی با گذر زمان



شکل ٤-۳۱ میزان تغییرات محلول‌های با pH =۹،۱۰،۱۱،۱۲ که توسط KOH ۲ مولار تهیه‌شده در حضور گاز CO_2 صنعتی با گذر زمان

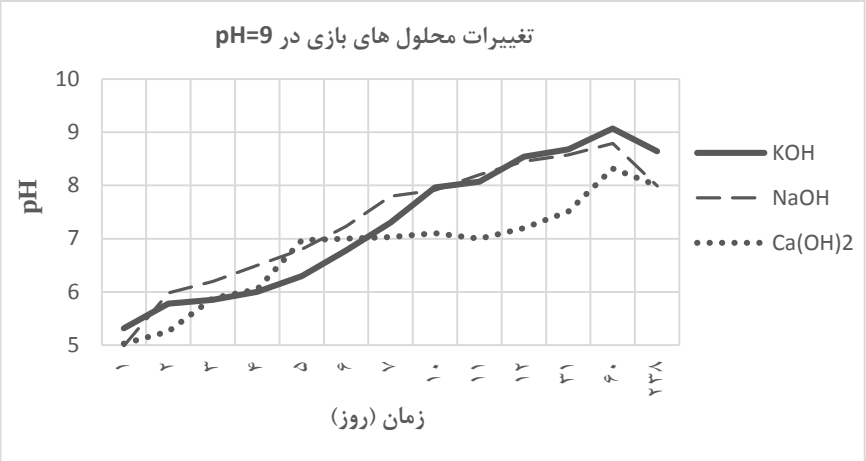


شکل ٤-٣٢ میزان تغییرات محلول‌های با pH =۹،۱۰،۱۱،۱۲ که توسط محلول $Ca(OH)_2$ اشباع‌شده تهیه‌شده در حضور گاز CO_2 صنعتی با گذر زمان

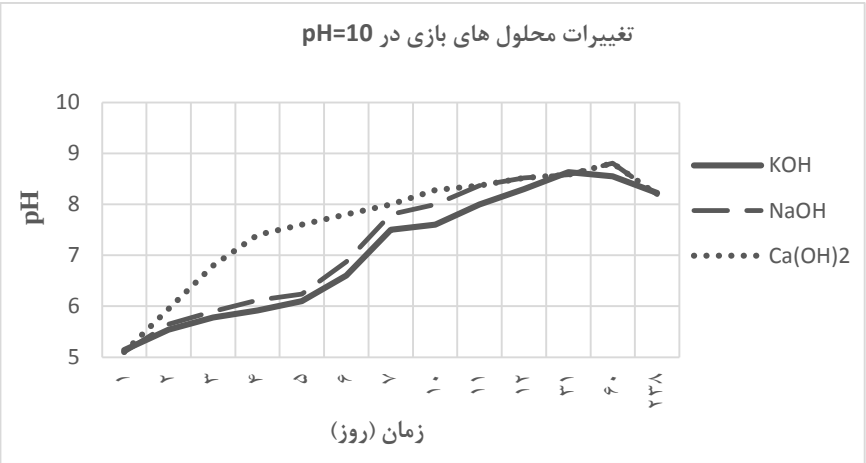
۴-۶-۱ مقایسه تأثیر زمان بر نتایج آزمایش‌های انجام‌شده بر روی محلول‌های $NaOH, KOH, Ca(OH)_2$ در حضور میناب گاز CO_2 صنعتی در pH های یکسان

در شکل‌های (۴-۳۳) تا (۴-۳۶) می‌توان افزایش pH جهت رسیدن به pH اولیه آب شهری را مشاهده کرد. KOH و NaOH با قدرت بازی یکسانی که دارند دارای تغییرات تقریباً یکسانی هستند؛ اما $Ca(OH)_2$ در آزمایش انجام‌شده در pH های ۹ و ۱۰، پس از تقریباً ۶ روز تغییرات چشم‌گیری در میزان pH نداشته است و با گذشت ۳۰ روز مجدداً افزایش pH ادامه یافت. علت این امر وجود ذرات معلق OH^- در محیط بود که به دلیل استفاده کردن از محلول اشباع‌شده $Ca(OH)_2$ در محیط باقی‌مانده بود.

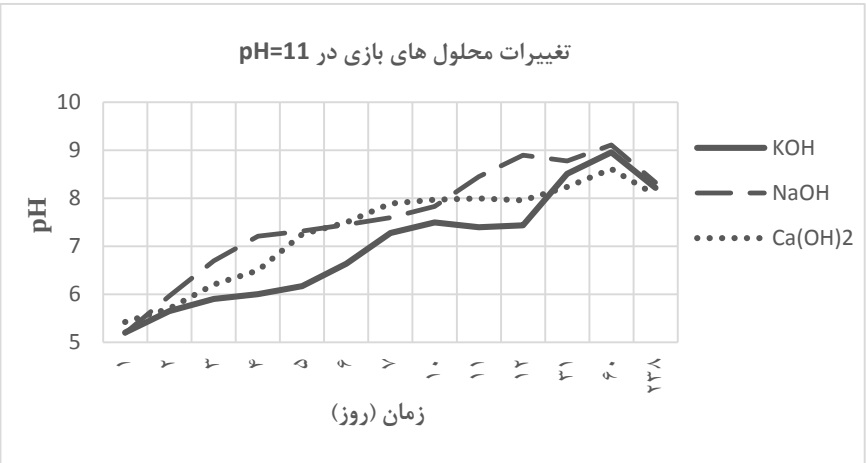
با افزایش pH شاهد تغییرات یکسانی در میزان pH پس از گذشت زمان می‌شویم. میزان OH^- موجود در محیط‌های آزمایش با pH=12، مقدار تقریباً یکسانی بوده که تغییرات یکسانی را به دنبال داشت.



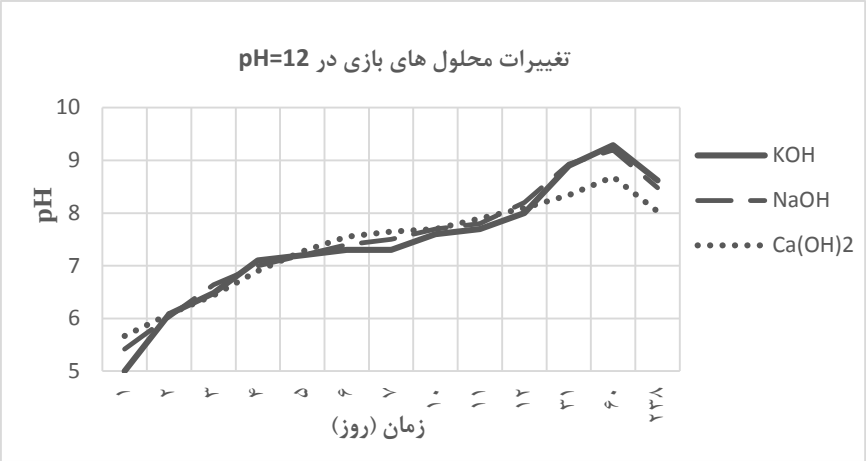
شکل ٤-٣٣ تغییرات محلول‌های بازی در pH=۹ در حضور میناب CO_2 صنعتی



شکل ٤-٣٤ تغییرات محلول‌های بازی در pH=۱۰ در حضور میناب CO_2 صنعتی



شکل ٤-٣٥ تغییرات محلول‌های بازی در pH=۱۱ در حضور میناب CO_2 صنعتی



شکل ٤-٣٦ تغییرات محلول‌های بازی در pH=۱۲ در حضور میناب CO_2 صنعتی

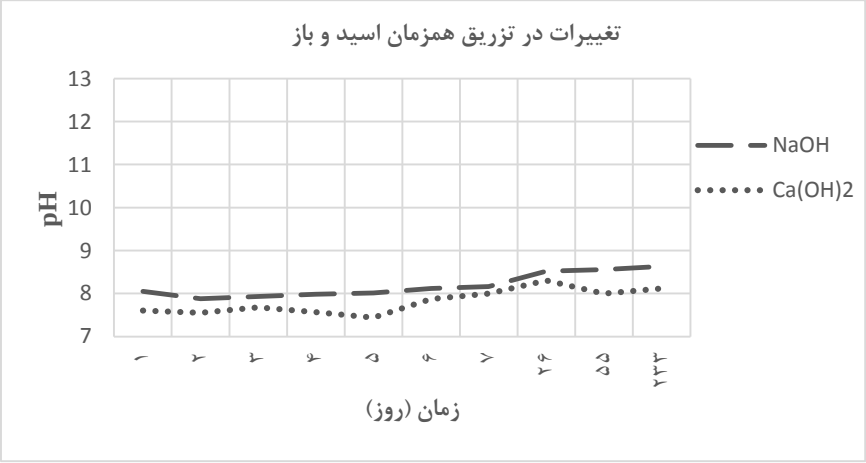
۴-۷ تأثیر زمان بر ترکیب هم‌زمان اسید و باز

در آزمایش‌های انجام‌شده به‌صورت ترکیب هم‌زمان گاز CO_2 و محلول بازی، نمونه‌هایی را در انتهای آزمایش برداشته و در زمان‌های مشخص pH آن‌ها یادداشت گردید تا مدت‌زمان باقی ماندن ذرات میناب در محیط و روند تغییرات pH نمونه‌ها مورد بررسی قرار گیرد.

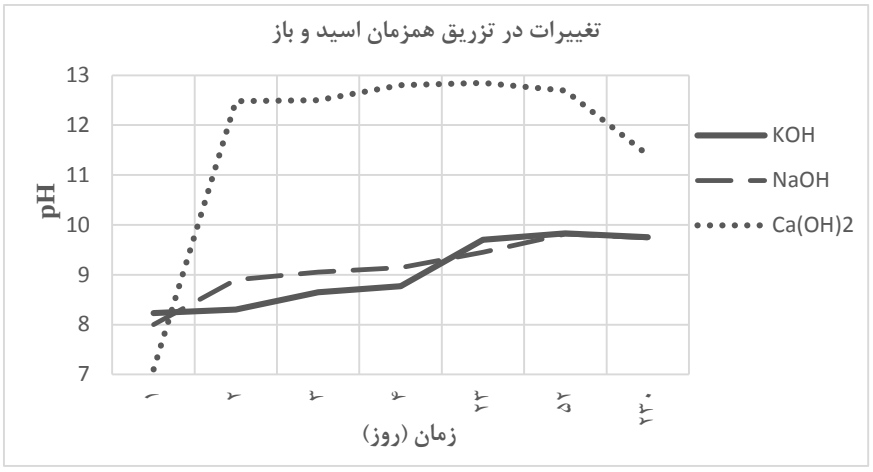
در طی آزمایش‌های هم‌زمان، میزان اسید و باز ورودی به‌گونه‌ای تنظیم گردید که بتوانند یکدیگر را خنثی نموده و تغییر زیادی در مقدار pH ایجاد نکنند. به همین علت گذر زمان تغییر چندانی در این پارامتر ایجاد نکرده است. این امر به‌خوبی در شکل (۴-۳۷) مشاهده می‌شود. اسید تولیدشده توسط گاز حاصل از احتراق گاز شهری، به دلیل ناخالصی‌هایی که دارد دارای قدرت اسیدی کمتری نسبت به اسید تولیدشده توسط گاز CO_2 صنعتی دارد، لذا به میزان کمتری محلول بازی جهت ثابت نگه‌داشتن pH نیاز است. میزان محلول‌های بازی اضافه‌شده در آزمایش گاز حاصل از احتراق گاز شهری در جدول (۴-۱)، ذکرشده است. محلول‌های بازی اضافه‌شده به محیط آزمایش، با میناب‌های اسیدی تولیدشده توسط دستگاه به‌طور هم‌زمان واکنش می‌دهد، لذا این امر سبب می‌شود پس از قطع کردن ورود میناب اسیدی، هیچ محلول بازی در محیط باقی نماند و pH تقریباً بدون تغییر باقی بماند.

اما در شکل (۴-۳۸)، به علت قوی‌تر بودن اسید تولیدشده توسط گاز CO_2 صنعتی نسبت به اسید تولیدشده توسط گاز حاصل از احتراق گاز شهری ، به مقدار بیشتری محلول بازی جهت ثابت نگه‌داشتن pH نیاز است. میزان محلول‌های بازی اضافه‌شده در آزمایش گاز CO_2 صنعتی در جدول (۴-۲)، ذکرشده است. این محلول‌های بازی توان خنثی کردن تمام میناب‌های اسیدی را نداشته‌اند و همین امر سبب شده است تا پس از اتمام آزمایش، با مرور زمان OH^- باقی‌مانده در محیط سبب افزایش pH گردند.

نکته قابل‌توجه تغییرات اولیه شدید صورت گرفته بر روی نمونه آزمایش با محلول بازی $Ca(OH)_2$ است. $Ca(OH)_2$ سرعت واکنش‌پذیری پایینی دارد و به‌صورت اشباع‌شده در آزمایش استفاده شد، لذا ذراتی از این محلول بدون انحلال در محیط باقی‌مانده بود. در واکنش‌های رخ داده در این محلول، برخی از ذرات رسوب‌کرده و برخی دیگر حل می‌شوند، لذا تأثیرات متفاوتی بر میزان pH خواهند گذاشت. به دلیل میزان حلالیت محدود $Ca(OH)_2$ و تبدیل‌شدن به $CaCO_3$، کاهش pH را مشاهده می‌کنید.



شکل ٤-۳۷ تغییرات pH تزریق هم‌زمان محلول بازی و میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری



شکل ٤-٣٨ تغییرات pH تزریق هم‌زمان محلول بازی و میناب CO_2 صنعتی

۴-۸ تأثیر زمان بر ترکیب غیر هم‌زمان اسید و باز

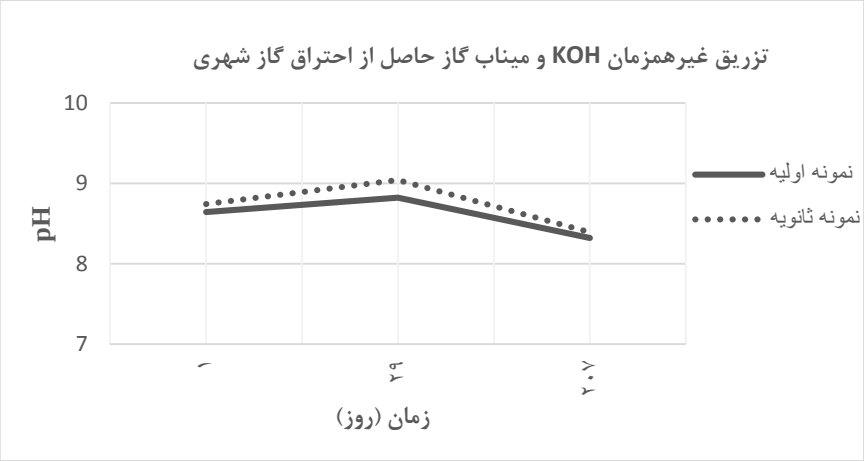
آزمایش‌هایی بر روی ۱۰ لیتر آب شهری با pH=۸/۱۶ دمای $25^{\circ}c$ انجام گرفت. پس از ۱۵ دقیقه اعمال میناب CO_2 صنعتی یا گاز حاصل از احتراق گاز شهری سعی شد تا با استفاده از محلول بازی (NaOH، KOH، $Ca(OH)_2$)، pH به میزان اولیه‌اش که معادل ۸/۱۶ است، برگردد. در انتهای این آزمایش از هر محلول نمونه‌ای جهت بررسی میزان تغییرات pH با گذر زمان برداشته شد. هدف از این آزمایش بررسی تغییرات pH با گذر زمان و مدت‌زمان باقی ماندن خاصیت میناب‌های تولیدشده است. در شکل‌های (۴-۳۹) و (۴-۴۰) که مربوط به میناب حاصل از احتراق گاز شهری می‌باشند، نمونه‌های اولیه و ثانویه تغییرات pH یکسانی را نشان می‌دهند. علت این امر از بین رفتن میناب حاصل از احتراق گاز شهری و انحلال گاز CO_2 با محلول می‌باشد. از طرفی CO_2 انحلالی با CO_2 محیط واکنش می‌دهد و سبب تغییرات در pH محلول می‌شوند. همچنین حباب‌های CO_2 به علت خالص نبودن گاز CO_2 مورد استفاده در آزمایش، ممکن است حاوی هوا، بخارآب و گاز CO_2 باشند. لذا با توجه به میزان این گازها، تغییرات pH کاهشی و یا افزایشی خواهد بود.

در آزمایش‌های مربوط به میناب CO_2 صنعتی، گذر زمان باعث افزایش pH گشته است. با توجه

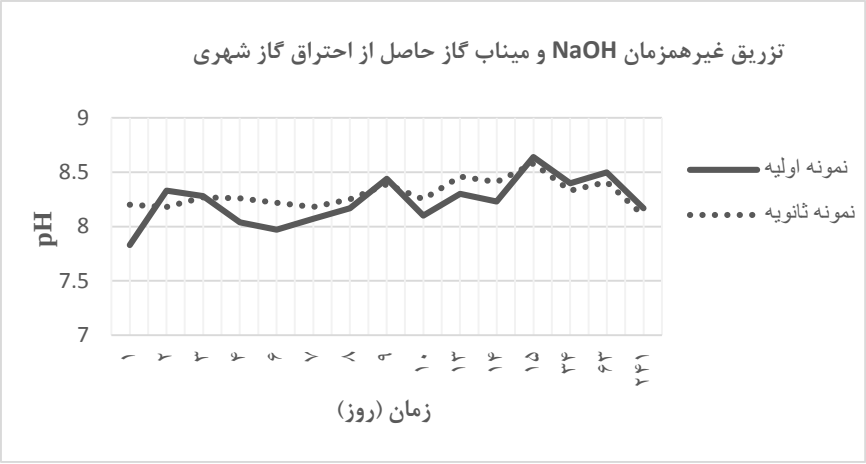
به‌سرعت بالای واکنش‌پذیری KOH و NaOH نسبت به $Ca(OH)_2$، روند افزایش pH سریع‌تر رخ‌داده است. این فرآیند در محلول $Ca(OH)_2$ به علت قدرت واکنش‌پذیری پایین آن با سرعت کمتری رخ می‌دهد.

میناب CO_2 صنعتی توانسته است تا pH را تا میزان ۵ کاهش دهد. همان‌طور که جدول (۴-۵) نشان می‌دهد، برای برگرداندن pH محلول به pH اولیه، به میزان یکسانی از باز ۲ مولار KOH و NaOH نیاز است.

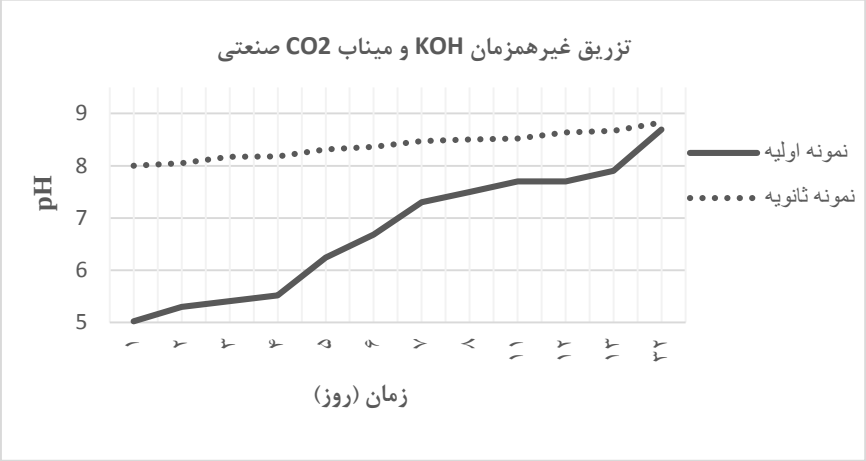
در نمونه‌های ثانویه شکل‌های (۴-۴۱) و (۴-۴۲)، به دلیل خنثی کردن میناب‌های اسیدی تولیدشده توسط بازهای KOH و NaOH، تغییراتی در pH محیط مشاهده نمی‌شود. در شکل (۴-۴۳) به علت ضعیف بودن و سرعت واکنش‌پذیری پایین محلول بازی اشباع‌شده $Ca(OH)_2$، میناب اسیدی تولیدشده به مقدار کمی در محیط باقی‌مانده و سبب کاهش pH شد. پس از خنثی شدن این مقدار میناب اسیدی، افزایش pH مشاهده می‌شود.



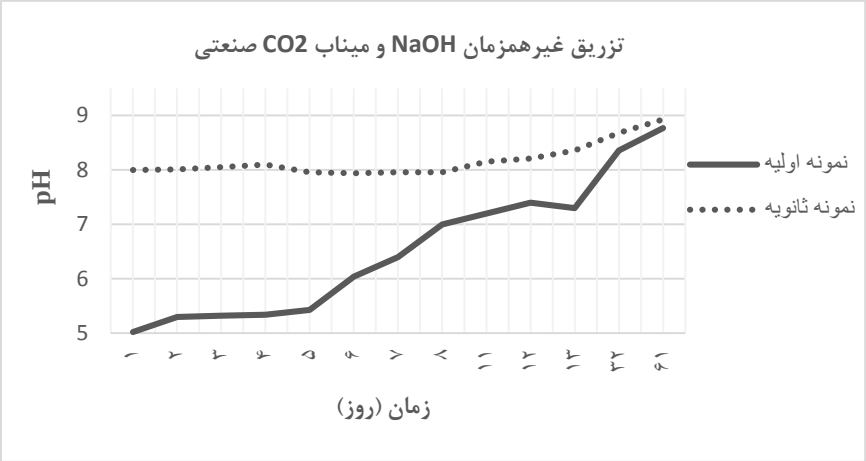
شکل ٤-۳۹ تغییرات تزریق غیر هم‌زمان KOH و میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری



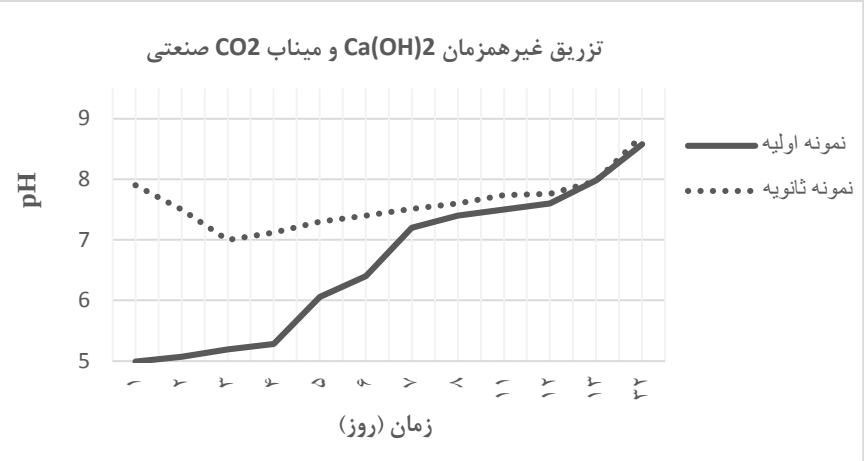
شکل ٤-٤٠ تغییرات تزریق غیر هم‌زمان NaOH و میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری



شکل ٤-٤١ تغییرات تزریق غیر هم‌زمان KOH و میناب CO_2 صنعتی



شکل ٤-٤٢ تغییرات تزریق غیر هم‌زمان NaOH و میناب CO_2 صنعتی



شکل ٤-٤٣ تغییرات تزریق غیر هم‌زمان $Ca(OH)_2$ و میناب CO_2 صنعتی

توضیحات:

نمونه اولیه: نمونه محلول پس از اعمال میناب CO_2 به مدت ۱۵ دقیقه ———

نمونه ثانویه: نمونه محلول پس از اعمال باز موردنظر تا زمان رسیدن به pH اولیه .....

میزان باز واردشده در این آزمایش‌ها به شرح زیر می‌باشد:

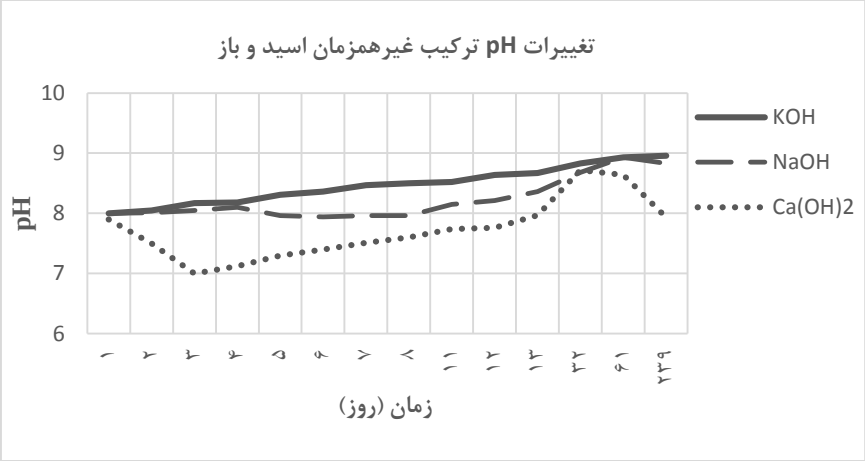
جدول ٤-۵ میزان محلول بازی واردشده در آزمایش ترکیب غیر هم‌زمان اسید و باز

میزان باز مورد استفاده (mL) / نوع گاز واردشده	KOH	NaOH	$Ca(OH)_2$
میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری	۲	۲/۰۲	----
میناب CO_2 صنعتی	۱۰۴	۱۰۴	۱۰۶

۴-۸-۱ مقایسه تأثیر زمان بر ترکیب غیر هم‌زمان محلول بازی و میناب CO_2

در شکل (۴-۴۴) که مربوط به نمونه‌های ثانویه تزریق غیر هم‌زمان محلول بازی و میناب CO_2

صنعتی است، به دلیل خنثی شدن میناب‌های اسیدی توسط باز واردشده به محیط، pH تغییر چندانی نمی‌کند. بااین‌وجود پس‌ازاینکه میناب‌ها از محیط خارج شدند افزایش pH محیط و فعالیت مواد بازی باقی‌مانده شروع خواهد شد. تمام محلول‌ها تمایل به باقی ماندن در pH اولیه خود دارند و عواملی همچون تغییر دما، واکنش با محیط اطراف و یونیزاسیون محلول سبب تغییر pH می‌شود. درواقع در این نمونه خاصیت میناب از بین رفته است. به‌جز در محلول بازی اشباع‌شده $Ca(OH)_2$ که میناب اسیدی تولیدشده به مقدار کمی در محیط باقی‌مانده و سبب کاهش pH در روز دوم شد. پس از خنثی شدن این مقدار میناب اسیدی، افزایش pH مشاهده می‌شود.



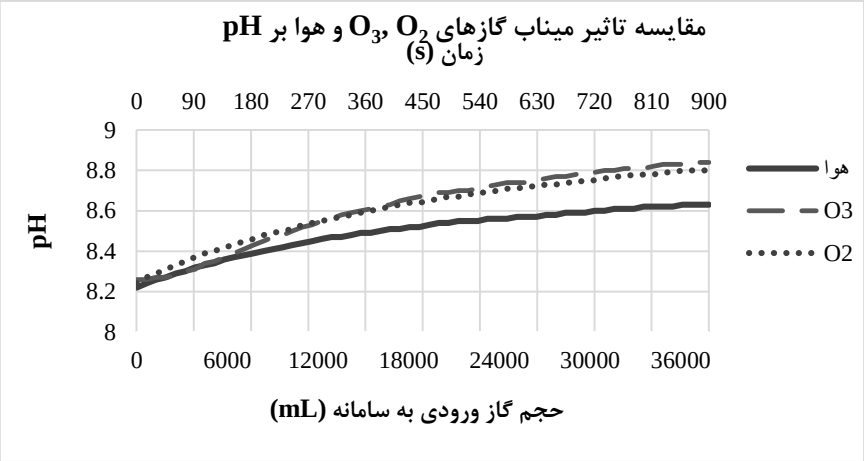
شکل ٤-٤٤ تغییرات نمونه ثانویه تزریق غیر هم‌زمان محلول بازی و میناب CO_2 صنعتی

۴-۹ مقایسه قدرت میناب گازهای O_3, O_2 و هوا در تغییر pH

این آزمایش‌ها بر روی ۱۰ لیتر آب شهری با دمای $25^{\circ}c$ انجام گرفت و هدف از انجام آن انـدازه‌گیری توان میناب گازهای O_3, O_2 و هوا در تغییر pH بود. با توجه به شکل (۴-۴۵)، افزایش pH آب شهری با استفاده از میناب گازهای O_3, O_2 و هوا اتفاق می‌افتد. همان‌طور که قبلاً بیان شـد، انحـلال ازن در آب سبب افزایش OH° گردیده و افزایش pH را به دنبال دارد (Staehelln and Holgne, 1982).

با توجه به شکل استنباط می‌گردد که ازن و اکسیژن توانایی تقریباً یکسانی جهت افزایش pH

دارند، درحالی‌که به علت کم بودن میزان اکسیژن موجود در هوا، توانایی میناب هوا جهت افزایش pH کمتر از میناب اکسیژن و ازن می‌باشد؛ اما به‌طورکلی می‌توان نتیجه گرفت میناب این سه گاز تأثیر تقریباً یکسانی بر روی pH آب شهری خواهند داشت؛ اما تأثیر آن‌ها بر روی فاضلاب‌ها بستگی به مواد موجود در فاضلاب دارد، لذا تأثیر یکسانی نخواهند داشت.



شکل ٤-٤٥ میزان تغییرات pH آب شهری در حضور میناب‌های O_3, O_2 و هوا

فصل ۵ : نتیجه گیری و پیشنهاد

۵-۱ مقدمه:

در این بخش، به جمع‌بندی نتایج به‌دست‌آمده از پژوهش حاضر پرداخته‌شده و برای هر نوع گاز مورد استفاده جهت تولید میناب، با توجه تأثیر آن در مقدار pH محیط، شرایط مطلوب و مؤثر بیان گردیده است. در پایان نیز پیشنهادهایی در راستای ادامه و تکمیل این پژوهش ارائه‌شده است.

۵-۲ جمع‌بندی نتایج مربوط به استفاده از میناب CO_2 صنعتی و میناب گاز حاصل از احتراق گاز شهری

در این پژوهش با روش‌های متفاوت قدرت میناب CO_2 صنعتی و میناب حاصل از احتراق گاز شهری مورد آزمایش قرار گرفت. ازجمله: ایجاد محلول با$pH=۹،۱۰،۱۱،۱۲$ توسط محلول ۲ مولار (KOH, NaOH) و محلول اشباع‌شده،$Ca(OH)_2$ کاهش pH آن توسط میناب CO_2 صنعتی و میناب حاصل از احتراق گاز شهری، ترکیب هم‌زمان محلول ۲ مولار (KOH, NaOH) و محلول اشباع‌شده $Ca(OH)_2$ با میناب CO_2 صنعتی و میناب حاصل از احتراق گاز شهری، کاهش pH توسط میناب CO_2 صنعتی یا گاز حاصل از احتراق گاز شهری، سپس افزایش آن از طریق محلول ۲ مولار (KOH, NaOH) و محلول اشباع‌شده $Ca(OH)_2$، کلیه آزمایش‌ها در سیستم پیوسته صورت گرفته و تأثیر پارامترهای مؤثر بر تغییر pH توسط باز مورد استفاده شامل pH اولیه محیط، حجم و نوع باز مورد استفاده، نوع گاز و زمان استفاده‌شده مورد بررسی قرار گرفتند. در همه موارد pH، در زمان اندکی با کمک میناب CO_2 به نحو چشمگیری کاهش یافت. نتایج به‌دست‌آمده به‌صورت زیر جمع‌بندی می‌گردد.

pH اولیه محیط

بر اساس نتایج، هرچقدر pH اولیه محیط کمتر باشد، ورود میناب CO_2 باعث کاهش سریع‌تر pH می‌گردد. علت این امر کم‌تر بودن میزان OH^- موجود در محیط است. در راستای همین ویژگی، در

pH های پایین محیط سریع‌تر به pH ثابت می‌رسد و ازآن‌پس ورود بیشتر میناب اسیدی تغییری در میزان pH نخواهد داشت. هرچقدر pH اولیه بیشتر باشد، این تغییرات کندتر صورت می‌گیرند.

حجم و نوع باز مورد استفاده

میزان باز واردشده در این آزمایش رابطه مستقیمی با قدرت میناب اسیدی مورد استفاده داشت. هرچه میناب اسیدی قوی‌تر بود، به مقدار باز بیشتری نیاز داشتیم. میناب CO_2 صنعتی با قدرت اسیدی بالای خود، توان خنثی کردن مقدار بیشتری از باز ترکیب‌شده را داشت.

محلول‌های بازی ۲ مولار (KOH, NaOH) و محلول اشباع‌شده $Ca(OH)_2$ که در آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت، دارای سرعت واکنش‌پذیری و قدرت بازی متفاوتی می‌باشند. هرچقدر سرعت واکنش‌پذیری بیشتر باشد، تغییرات pH با سرعت بیشتری صورت می‌گیرد. از طرفی قدرتی بازی بیشتر نیاز به میناب اسیدی بیشتری یا قوی‌تری جهت کاهش pH است.

نوع گاز

بر اساس نتایج، میزان کاهش pH محیط شدیداً به نوع گاز مورد استفاده بستگی دارد. میناب اسیدی تولیدشده توسط CO_2 صنعتی به‌مراتب بیشتر از میناب اسیدی تولیدشده توسط میناب حاصل از احتراق گاز شهری کاهش pH را به دنبال داشته است. علت این امر خلوص بالای اسید تولیدشده توسط گاز CO_2 صنعتی می‌باشد. قوی‌تر بودن میناب اسیدی باعث تسریع در ثابت شدن pH محیط می‌گردد. همچنین میناب CO_2 صنعتی pH را به میزان بیشتری نسبت به میناب حاصل از احتراق گاز شهری پایین می‌آورد.

زمان

هرچقدر سرعت واکنش‌پذیری محلول بازی مورد استفاده در آزمایش بیشتر باشد، تغییر سریع‌تر میزان pH را به دنبال خواهد داشت. در این آزمایش‌ها $Ca(OH)_2$ با سرعت واکنش‌پذیری پایین و قدرت

بازی کم خود مدت‌زمان طولانی‌تری را جهت تغییر pH نیاز دارد. همچنین هرچقدر میزان و خلوص میناب اسیدی واردشده بیشتر باشد، مدت‌زمان کمتری طول می‌کشد تا pH ثابت شود.

۵-۳ جمع‌بندی نتایج مربوط به افزایش pH با استفاده از میناب گازهای O_3, O_2 و هوا

در این پژوهش به‌منظور افزایش pH محیط از میناب گازهای O_3, O_2 و هوا استفاده گردید. کلیه آزمایش‌ها در سیستم پیوسته صورت گرفته است. نتایج به‌دست‌آمده به‌صورت زیر جمع‌بندی می‌گردد.

O_2

با توجه به نتایج، مشخص است که اکسیژن با افزایش مقدار OH^- موجود در محیط سبب افزایش pH می‌گردد. روند این افزایش به‌طور پیوسته بوده اما مقدار این افزایش بستگی به غلظت اکسیژن وارده دارد. هرچقدر غلظت بیشتر باشد، pH با سرعت بیشتری افزایش پیدا می‌کند.

O_3

با توجه به بررسی‌های انجام‌شده، متوجه می‌شویم که ازن با افزایش مقدار OH^- موجود در محیط سبب افزایش pH می‌گردد. روند این افزایش به‌طور پیوسته بوده و با سرعت ثابتی است. بدون شک تأثیر غلظت ازن واردشده بر میزان افزایش pH امری بدیهی است. هرچقدر غلظت بیشتر باشد، pH با سرعت بیشتری افزایش پیدا می‌کند.

هوا

هوای موجود در محیط اطراف ما دارای میزان اکسیژن بسیار کمی است. لذا این مقدار کم اکسیژن موجود، سبب افزایش بسیار کمی در pH محیط می‌شود. هرچقدر هوای اطراف تمیزتر و میزان اکسیژن آن بیشتر باشد، افزایش pH بیشتری را به همراه خواهد داشت.

۵-۴ نتیجه‌گیری:

تنظیم pH با استفاده از فناوری میناب کاربردی کاملاً صنعتی دارد؛ زیرا با استفاده از ۱۰۰٪ گاز موردنظر جهت تولید میناب، می‌توان pH را تا میزان موردنظر خود کاهش و افزایش داد. با استفاده از این فناوری می‌توان به‌راحتی محیط را اسیدی یا بازی کرد. اصولاً این کار را در فشارهای بالا انجام می‌دهند، اما مشاهده شد که در فشار معمولی هم‌توان انجام این کار توسط این دستگاه وجود دارد. در زمان روشن بودن دستگاه، حجم گاز ورودی به دلیل مکش دستگاه زیاد است، این امر سبب می‌شود تا به‌طور سریع و مداوم بتوان از آن استفاده کرد. با توجه به استفاده از میناب حاصل از احتراق گاز شهری جهت کاهش pH می‌توان به این نتیجه رسید که این روش بسیار ارزان‌قیمت خواهد بود و نسبت دیگر روش‌های صنعتی جهت کاهش pH صرفه اقتصادی زیادی خواهد داشت.

۵-۵ پیشنهادات برای پژوهش‌های آتی

با توجه به عملکرد بسیار خوب میناب گازهای متفاوت در تنظیم pH، موارد زیر جهت انجام پژوهش‌های آتی پیشنهاد می‌گردد:

- بررسی تأثیر میناب گاز حاصل از دودکش کارخانه‌ها جهت تنظیم pH فاضلاب صنعتی
- بررسی تأثیر میناب ازن جهت افزایش pH محیط اسیدی

- بررسی تأثیر دمای آب بر روی تغییرات pH در زمان تزریق میناب اسیدی یا میناب بازی
- بررسی تأثیر دما گاز واردشده به دستگاه بر روی pH محیط
- بررسی میزان پایداری خاصیت اسیدی یا خاصیت بازی میناب‌ها در فاضلاب صنعتی

مراجع:

ابینگ د، (۱۹۹۳)، "شیمی عمومی" ترجمه حبیبی م، جلد سوم، انتشارات دانشگاه اصفهان، صص ۲۲۱ و ۲۲۲ و ۲۴۱.

ادریسی م، (۱۳۸۷)، "شیمی عمومی برای دانشجویان دانشکده‌های مهندسی" چاپ اول، انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صص ۲۱۸ و ۲۲۶.

اسموت ر، اسمیت ر، پرایس ج، (۱۳۷۹)،"شیمی عمومی با نگرش کاربردی" مترجمان: سیدی ع، خلخالی م،، چاپ دوم، انتشارات فاطمی صص ۶۳۷ و ۶۳۸ و ۶۴۷.

اسکوگ د، وست د، هالر ف، کروچ ا، (۱۳۸۹)،"مبانی شیمی تجزیه" مترجمان: ربانی م، عامل محرابی ا، بندرچیان ف، چاپ اول، انتشارات ترجمان خرد و دانش نگار، صص ۳۹۲ و ۳۹۳ و ۲۷۹ و ۲۵۰ و ۲۴۷ و ۲۴۸ و ۴۲۲ و ۴۲۶.

براون ت، جونیور ه، برستن ب، (۱۳۹۱)، "شیمی عمومی" مترجمان: هاشمی م، عزآبادی ع، جلد اول، چاپ سوم، انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، صص ۳۶۴ و ۳۶۶ و ۴۸۹ و ۶۲۹.

پارسافر غ، شفیعی ا، جلالی هروی م، پورجوادی ع، باقرزاده م، (۱۳۹۰)، "شیمی با نگرش تحلیلی" جلد سوم، انتشارات فاطمی، صص ۴۱۵.

تیبوث تی.اچ.وای، (۱۳۸۳)، "اصول کنترل کیفیت آب" ترجمه دانشور ن، چاپ اول، انتشارات دانشگاه تبریز، صص ۲۴ و ۲۵.

چالکش امیری م، (۱۳۸۶)، "اصول تصفیه آب (شامل ضمیمه تصفیه فاضلاب ها و پساب ها)" چاپ چهارم، انتشارات ارکان، صص ۶ و ۳۰ و ۱۶۲.

حقی و، (۱۳۹۶)، پایان‌نامه ارشد: "کاهش درگ به کمک نانو تکنولوژی"، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شاهرود.

ذاکر ن، (۱۳۸۸)، "خصوصیات و تغییرات فصلی pH در فلات قاره جنوبی دریای خزر " **مجله محیط‌شناسی**، شماره ۵۱، ص ۲۶-۱۹.

رئوفی م، و ملاردی م، (۱۳۸۱)، "اصول تصفیه آب و پساب‌های صنعتی" انتشارات مبتکران، صص ۴۰ و ۱۱۴.

زرولی م، بذرافشان ا، (۱۳۸۸)، "درسنامه جامع تکنولوژی آب و فاضلاب" جلد اول، انتشارات سماط، صص ۳۱ و ۳۲.

زیمدال ا، (۱۳۸۲)، " شیمی عمومی " مترجمان: اسدی م، صالحی ب، چاپ اول، انتشارات دانشگاه شیراز، ص ۱۱۶.

زیمدال ا، (۱۳۸۵)، " شیمی عمومی " مترجمان: اسدی م، صالحی ب، چاپ دوم، انتشارات دانشگاه شیراز، ص ۶۳۰.

سیلبربرگ م، (۱۳۹۰)، "اصول شیمی عمومی" جلد دوم، مترجمان: میرمحمدصادقی م، پارسافر غ، سعیدی م، انتشارات نوپردازان، صص ۸ و ۱۲.

فریدی ا، سروری م، (۱۳۹۵)، " میکرو /نانو حباب در صنعت آب و فاضلاب" **ماهنامه فناوری نانو**، سال پانزدهم، شماره ۳.

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

کریمی اندانی م، (۱۳۹۵)، پایان‌نامه ارشد: "بررسی آزمایشگاهی اثر میکرو –نانو حباب‌ها بر بهبود

تصفیه فاضلاب شهری (مطالعه موردی فاضلاب شهری شهر شاهرود)" دانشکده مهندسی عمـران، دانشگاه صنعتی شاهرود.

کریمی اندانی م، ساغروانی ف، (۱۳۹۵)، " بررسی آزمایشگاهی اثر میکرو –نانو حباب‌ها بر بهبـود تصفیه هوازی فاضلاب شهری " **دومین کنفرانس علوم مهندسـی و فنـاوری هـای محـیط زیست.**

لارنس ا، (۱۳۹۰)، "روح آب" ترجمه رنگین‌کمان ح، چاپ اول، انتشارات نسل نواندیش، ص ۹۲.

متکالف ک، ویلیامز ه، کاستکا ج، جوزف ف، (۱۳۶۹)،"شیمی مدرن" متـرجم: قلـی زاده ا، چـاپ سوم، انتشارات سپهر، صص ۲۹۸ و ۳۷۷ و ۳۸۲.

مدنی ح، (۱۳۶۴)، "مکانیک سیالات و هیدرولیک " چاپ اول، انتشارات واحد فوق برنامـه بخـش فرهنگی دفتر مرکزی جهاد دانشگاهی، صص ۲۷۴ و ۱۱۱.

مرندی ر، زرندی م، (۱۳۸۹)، "بررسی تصفیه بیولوژیکی آب زهکش اسیدی معدن مس سرچشمه بر پایه عملکرد رآکتورهای ناپیوسته با عملیـات متـوالی (SBR)" **مجلـه علـوم و تکنولـوژی محیط‌زیست**، دوره دوازدهم، شماره ۳.

مظفری نائینی ر، (۱۳۹۲)، پایان نامه ارشد:" بررسی الگوهای هیدرودینامیکی استاندارد جریان به کمک نانو-میکروحباب هوا"، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شاهرود.

مظفری نایینی ر، ساغروانی ف، (۱۳۹۲)، "بررسی تاثیرات هیدرورینامیکی میکرو – نانو حباب هوا بر خصوصیات فیزیکی – شیمیایی آب شهری" **هفتمین کنگره ملی مهندسی عمران**.

مورتیمر چ، (۱۹۸۶)، "شیمی عمومی" مترجمان: پورجوادی ع، خواجه نصیر طوسی ا، عابدینی م، مستشاری ع، نفیسی موقر ج، جلد اول، چاپ نوزدهم، انتشارات مرکز نشر دانشگاهی، صص ۴۴۷ و ۴۴۸ و ۴۵۸ و ۳۱۷.

مورتیمر چ، (۱۳۲۶)، "شیمی عمومی" مترجم: یاوری ع، جلد دوم، چاپ هفتم، انتشارات نشر علوم دانشگاهی، صص ۳۶۴ و ۳۶۶ و ۴۸۹ و ۶۲۹.

وسلی و، (۱۳۷۹)،"تصفیه فاضلاب های صنعتی" مترجمان: جعفرزاده م، ترکیان ا، عظیمی قالیباف ا، چاپ اول، انتشارات هفت آسمان، صص ۹۳ و ۹۵ و ۱۰۳-۱۰۰ و ۱۷۳.

یاسائی اردکانی م، (۱۳۶۹)، "مبانی شیمی عمومی " چاپ اول، انتشارات کسری، صص ۱۵۶ و ۲۲۸ و ۲۳۶.

Agarwal, A., Ng, W., Liu, Y. (2011). ”Principle and applications of microbubble technology for water treatment”. **Chemosphere**, Volume 84, pp 1175-1180.

Attard, P. (2010). ”The stability of nanobubbles”. **The European Physical Journal Special Topics,** pp 1-2.

Basheer, S., Chellappan, S., Beena, P., Sukumaran, R., Elyas, k., Chandrasekaran, M. (2011). ”Lipase from marine Aspergillus awamori BTMFW032: production, partial purification and application in oil effluent treatment”. **New biotechnology**, Volume 28.

Cheng, Y., Yuan, T., Deng, Y., Cong, L., Zhou, J., Lei, Z., Shimizu, K., Zhang, Z. (2018). ”Use of sulfur-oxidizing bacteria enriched from sewage sludge to biologically remove H_2S from biogas at an industrial-scale biogas plant”. **Bioresource technology reports**.

Craig, V. (2011). ”Very small bubbles at surfaces-the nanobubble puzzle”. **Soft Matter,** Volume 7, pp 40-48.

Cruz, R., Flores, J. (2017). ”Reduction of coliforms presents in domestic residual waters by air-ozone micro-nanobubbles in Carhuaz city, Peru”. **Journal of nanotechnology**, Volume1, pp 9-16.

Dahrazma, B., Naghedinia, A., Ghasemian Gorji, H., Saghravani, S. F. (2019). ”Morphological and physiological responses of cucumis sativus L. to water with Micro-Nanobubbles”. **Journal of Agricultural Science and Technology**, Volume 21, pp 181-192.

Gao, W., Wang, J. (2014). ”The environmental impacts of micro/nanomachines”. **American Chemical Society**,Volume 8, Number 4,pp 3170-3180.

Greenwood, R., Kendall, K. (1998). "Selection of suitable dispersants for aqueous suspensions of Zirconia and Titania powders using acoustophoresis". **Journal of the European Ceramic society**, pp 479-488.

Hampton, M.a., Nguyen, A.V. (2010). ”Nanobubbles and the nanobubble bridging capillary force”. **Advances in Colloid and Interface Science,** Volume 154, pp 30-55.

Jin, F., Li, J., Ye, X., Wu, C. (2007). ”Effects of pH and ionic strength on the stability of nanobubbles in aqueous solutions of α-Cyclodextrin”. **Department of chemistry**, Volume 111, pp 11745-11749.

Kim, Y., Oh, J., Zahng, M., Lee, J., Park, Y., Lee, K., Kwon, E. (2019). ”Reduction of Na and K contents in bio-heavy oil using micro-/nano-sized CO_2 bubbles”. **Journal of CO_2 Utilization**, Volume 34, pp 430-436.

Kumar, P., Krishna, S., Verma, K., Pooja, k., Bhagawn, D., Himabindu, V. (2018). ”Phycoremediation of sewage wastewater and industrial flue gases for biomass generation from microlage”. **South African journal of chemical engineering**, Volume 25, pp 133-146.

Lim, B., Kim, D. (2017). ”Selective acidic elution of Ca from sewage sludge ash for phosphorus recovery under pH control”. **Journal of industrial and engineering chemistry**, Volume 46, pp 62-67.

Liu, S., Kawagoe, Y., Makino, Y., Oshita, S. (2013).”Effects of nunobubbles on the physicochemical properties of water: The basis for peculiar properties of water containing nunobubbles”. **Chemical engineering science**, Volume 93, pp 250-256.

Maryam, B., Buyukgungor, H. (2017). ”Wastewater reclamation and reuse trends in Turkey: Opportunities and challenges”. **Journal of water process engineering**.

Moraise, C., Bonetti, A., Mota, A., Campos, C., Souto, H., Naves, M., Santos, V., Junior, E., Pavanin, L., Rezende, A., Spano, M., Pereira, B. (2018). ”Evaluation of

toxicity, mutagenicity and carcinogenicity of samples from domestic and industrial sewage". **Chemosphere**, Volume 201, pp 342-350.

Nakasaki, K., Yaguchi, H., Sasaki, Y., Kubota, H. (1993). "Effects of pH control on composting of garbage". **Water management and research**, Volume 11, pp 117-125.

National Coal Board, (1982). Technical management of water in the coal mining industry, **The national coal board**, London p 129.

Ohgaki, K., Khanh, N., Joden, Y., Tsuji, A., Nakagawa, T. (2010). "Physicochemical approach to nanobubble solutions". **Chemical Engineering Science,** Volume 65, pp 1296-1300.

Rajam,R., Harish,R., Guru Prasad,S., Ramanathan,S. (2016). " Review Article NANO BUBBLES". **British Journal of Pharmaceutical and Medical Research**, Volume 01, Issue 02, pp 72-79.

Staehelln, J., Holgne, J. (1982). "Decomposition of Ozone in Water: Rate of initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen peroxide". **Environmental scientific technology**, Volume 16, pp 676-681.

Takahashi, M., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Ohnari, H., Himuro, S., Shakutusi, H. (2003). "Effect of shrinking microbubble on gaz hydrate formation". **The journal of physical chemistry**, Volume 107.

Takahashi, M. (2005). "ζ potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas – water interface". **The journal of physical chemistry**, Volume 109, pp 21858 – 21864.

Temesgen, T., Bui, T. T., Han, M., Kim, T., Parl, H. (2017). "Micro and nanobubbble technologies as a new horizon for water-treatment techniques". **Advanced in Colloid and Interface Science,** Volume 246, pp 40-51.

Truesdale, G., Downing, A., Lowden, G. (1994). "The solubility of oxygen in pure water and sea-water". **Journal of applied chemistry,** Volume 05, pp 53-62.

Tsuge, H. (2015). Micro- and Nanobubbles Fundamentals and Applications, **Pan Stanford Publishing,** Printed in the USA.

Ushikubo, F., Enari, M., Furukawa, T., Nakagawa, R., Makino, Y., Kawagoe, Y., Oshita, S. (2010). "Zeta-potential of micro- and / or nano- bubbles in water

produced by some kinds of gases". **IFAC proceeding volumes**, volume 43, issue 26,pp 283-288.

Ushikubo, F., Furukawa, T., Nakagawa, R., Enari, M., Makino, Y., Kawagoe, Y., Shiina, T., Oshita, S. (2010). "Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**, Volume 361, pp 31-37.

Wang, L., Hung, Y., Shammas, N. (2005). "Physicochemical treatment processes". **Handbook of environmental engineering**, Volume 3, pp 107.

Zimmerman, W., Tesar, V., Bandulasena, H. (2011). "Towards energy efficient nanobubble generation with fluidic oscillation". **Current opinion in colloid and interface science**, Volume 16, pp 350-356.

Abstract

Currently, adjusting pH of waste water by using lime, sodium carbonat and coloridric acid. Unfortunatly, these materials entrance to the environment as pollution and have disadvantages for environment. Present study aimed to adjust the pH of an aqueous solution by micro/nanobubbles (MNB) of pure CO_2 (P. CO_2) and CO_2 of burning methane (B. CO_2) as well as O_3, O_2, and air in a continuous system. In this research, samples with alkalinity pH prepared by aqueous 2M of KOH, NaOH and saturated solution $Ca(OH)_2$ followed by reduction of the pH by injecting MNB of P. CO_2 and B. CO_2. In the next step, simultaneous injection of MNB to alkaline aqueous 2 molars of KOH, NaOH and saturated solution $Ca(OH)_2$ with MNB P. CO_2 and B. CO_2 was studied. Furthermore, in some experimental at first, pH was decreased by MNB P. CO_2 and B. CO_2 and then increased it by injecting 2 M solution of KOH, NaOH and saturated solution $Ca(OH)_2$. At the end, pH increased by adding MNB of O_3, O_2, and air into the water.The type and volume of alkaline and acid used, time, and initial pH were effective parameters in this research. According to the results, MNB P. CO_2 could decrease solutions' pH more than other MNB and could fix pH after 120 seconds. The highest pH achieved by MNB of O_3 and O_2.

Keywords: Micro/nanobubbles (MNB), CO_2 gas, O_3 gas, O_2 gas, pH.

Faculty of Civil Engineering

M.Sc. Thesis in Environmental Engineering

Adjustment pH of Wastewater by using MNB Technology

By: Samira sadat Tabatabaei

Supervisor:

Dr. Seyed Fazlolah Saghravani

Advisor:

Dr. Ghadam Ali Bagherian

January 2020