

# پاکسازی ناخالصی های نفتی از آب بر پایه فناوری نانو

مترجم: جواد ملکوتی خواه

دانشجوی دکتری تخصصی نانو بیوتکنولوژی، دانشگاه تهران  
jmalakoutikhah@gmail.com

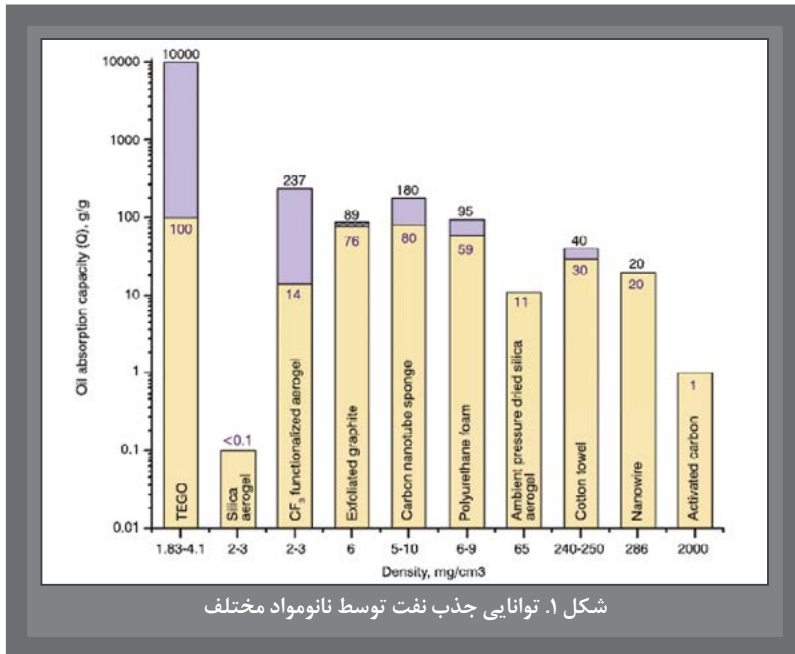
## ۱ مقدمه

صدها نوع ترکیب می توانند در نفت حضور داشته باشند. هر نوع نفت خام شامل ۲۰۰ تا ۳۰۰ نوع ترکیب مختلف است. حدود ۵۰-۹۸ درصد از ترکیبات نفتی به هیدروکربن ها مربوط است که عمدتاً آلکان ها (پارافین ها) (به شکل گاز، مایع و یا جامد با سمیت نسبتاً پایین و زیست تخریب پذیر)، سیکلوآلکان های با ۵ تا ۶ اتم کربن در هر حلقه (پایدار و با زیست تخریب پذیری کم)، ترکیبات آروماتیک (۲۰ تا ۴۰ درصد نفت) مثل ترکیبات فرار (بنزن، تولوئن، زایلن)، ترکیبات دو حلقه ای مثل نفتالن، ترکیبات سه حلقه ای (آنتراسین، فنانترن) و ترکیبات چند حلقه ای (پیرن) می باشد. علاوه بر هیدروکربن ها، میزان ترکیبات سولفوری و اسیدهای چرب و ترکیبات نیتروژنی و نیز وانادیوم و نیکل به ۱۰ درصد می رسد.

در طی استخراج و فرآوری نفت به ویژه در مکان های تصادفی، مخلوط فازهای آب، نفت و مواد جامد تفکیک شده می تواند مشکلات جدی برای محیط زیست فراهم آورد. محصولات نفتی که وارد محیط زیست آبی می شوند خیلی زود حالت ابتدایی خود را تغییر می دهند. در دریا، نفت می تواند در شکل های متفاوتی مثل فیلم های سطحی (سطح صاف و صیقلی)، امولسیون های آب در نفت و نفت در آب، توده ها و کلوخه های نفتی، به شکل محلول، توسط رسوبات کف و

روش های بر پایه فناوری نانو برای حذف آلودگی های نفتی و جداسازی از آب موضوع این بحث هستند. نشتهای نفتی در طی استخراج، فرآوری و انتقال آن غیر قابل اجتناب است و می تواند منجر به تأثیرات بزرگ و متفاوت از آلودگی های کوچک خاک و آب دریا تا بلایای عظیم گردد. علاوه بر روش های معمول برای حذف آلودگی های نفتی، اخیراً تکنیک های نانویی گسترش یافته که از آهن با ظرفیت صفر (nZVI)، نانولوله های کربنی، اسفنج ها، آنروژل ها، نانوکامپوزیت ها، اکسیدهای نانوساختار فلزی و غیر فلزی، نیتريت ها، نمک ها، و ژئولیت ها استفاده می شود. برخی از این مواد می توانند با روش های «سبزتر» با هزینه کم تر و بدون آسیب به محیط زیست فراهم شوند. اکنون این روش ها (به جز nZVI) به دلیل دانش ناکافی از سمیتشان، بررسی اندک جزئیات و هزینه های بالا، در مقیاس کوچک به کار برده می شوند. برخی از این روش ها هنوز موضوع مطالعات آزمایشگاهی هستند. سهولت ساخت، کاهش هزینه ها و دردسترس بودن تجاری نانومواد و پیش سازهای آن ها موضوع اصلی بررسی های اخیر هستند.

**واژه های کلیدی:** نانومواد، نشته نفت، پاکسازی، nZVI، دی اکسید تیتانیوم، پراکسیدها.



به ویژه جاذب‌های نانومتخلخل. برای مثال اکسیدهای گرافیت که با گرما ورقه شده، آئروژل‌هایی که با تری فلئوئورکربن عامل‌دار شده‌اند و اسفنج‌های نانولوله‌ی کربنی در میان سایر جاذب‌ها ظرفیت جذب نفتی بالایی دارند. به طور خلاصه، نانومواد برای پاکسازی آلودگی‌های نفتی شامل موارد زیر است.

- ۱ آئروژل‌ها (آئروژل آب‌گریز، آئروژل سیلیکایی عامل‌دار شده با تری فلئوئورکربن، آئوروس‌ها)
  - ۲ پخش‌کننده‌های نانویی (میس‌های تشکیل-دهنده محلول‌های کلئیدی مواد شیمیایی بر پایه زیستی)
  - ۳ نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی (اکسید آهن، نانورس‌ها، آهن/کربن، اکسید آهن/کربن، نانوکامپوزیت‌های پلیمری مغناطیسی)
  - ۴ غشاها (بر پایه‌ی نانوسیم‌های اکسید منگنز)
  - ۵ فوم‌ها (ابراگریزها و ابرچربی دوست‌ها)
  - ۶ فیلترها و پدها (فیلترهای کتان‌ی آب‌دوست یا دافع چربی، کاغذهای فیلتر ابرچربی دوست و یا ابرآب‌گریز)
  - ۷ نانوساختارهای کربنی (گرافن کرمی‌شکل، اسفنج‌های نانولوله‌های کربنی)
  - ۸ ارگانوکلی (رس‌های آلی) آب‌گریز نانوساختار
  - ۹ نانو و میکرو اکسید تیتانیوم برای تجزیه فتوکاتالیستی
- انتخاب‌پذیری نانومواد فیلتری، غشایی و جاذب بایستی برای طیف گسترده‌ای از حلال‌های آلی و مواد نفتی، برای جداسازی مؤثر نفت و آب لازم است و بنابراین آلودگی‌های نفتی را پاکسازی می‌کند. جاذب‌های مرسوم بر پایه پلی‌پروپیلن، الیاف شیشه‌ای پوشیده با سیلیکون، کتان خام، و

حل‌های متعددی برای دست و پنجه نرم کردن با مشکل نشت نفت پیشنهاد شده است که شامل استفاده از میکروارگانوسم‌ها برای تجزیه نفت، ابزارهای مکانیکی مانند کفگیرمانند، پمپ‌ها، جداکننده‌های مکانیکی، و غیره، مواد جاذب برای حذف نفت از آب از طریق جذب و استفاده از پخش‌کننده‌های شیمیایی مثل دترجنت‌ها می‌باشند.

در این‌جا، روش‌های مدرن حذف آلودگی‌های نفتی با استفاده از تکنیک‌های بر پایه فناوری نانو ارائه شده است. حوزه کاربردهای نانومواد برای تمیز کردن و پاکسازی آب تنها در چند سال اخیر توسعه یافته است.

## ۲ نگاه کلی به روش‌های بر پایه فناوری نانو برای پاکسازی آب از آلودگی محصولات نفتی

به طور کلی دو مسیر تصفیه اصلی برای آلودگی شناخته شده است: جذبی و واکنشی. هردوی این روش‌ها می‌توانند به عنوان فرآیندهای پاکسازی در محل یا خارج از محل به کار برده شوند.

در مورد آب‌های آلوده‌ی نفتی، روش‌های مرسوم معمولاً برای حل مشکل نشت حجیم نفت کافی نیستند. در سال‌های اخیر، نانوفناوری به عنوان منبع بالقوه راه‌حل‌های جدید برای بسیاری از مشکلات بزرگ دنیا پدیدار شده است. هر چند کاربرد فناوری نانو برای پاکسازی آلودگی‌های نفتی هنوز در مراحل ابتدایی است، ولی برای آینده امیدوارکننده است. در پنج سال گذشته، علاقه به جستجوی روش‌های یافتن راه‌حل‌های مناسب برای پاکسازی آلودگی‌های نفتی با استفاده از نانومواد به صورت جهانی رشد چشمگیری داشته است (شکل ۱، جدول ۱)،

سوسپانسیون‌ها جذب شده یا جمعاعتی توسط ارگانوسم‌های آبی، حضور داشته باشد. در مورد محیط زیست سرد، تبخیر، انحلال و تجزیه نفت به شدت آهسته است. در شرایط زمستانی، آب سرد به شدت بر روی چگالی آب اثر می‌گذارد و باعث ضخامت زیاد و چسبندگی آن می‌شود و به تشکیل کلوخه‌های نفتی نیز کمک می‌کند. از طرف دیگر یخ می‌تواند به عنوان تشکیلات طبیعی، مانع پخش شدن نفت شود و زمان بیشتری برای انجام پاسخ را ایجاد کند. اغلب موارد آلودگی‌های آب از اجرای حفر گاز که از شکاف‌های هیدرولیکی با حجم بالا (HVHF) استفاده می‌کند ایجاد می‌شوند. برخی از مشکلات شامل ریزش، انفجار، شکاف و رخنه‌ی آلودگی به منابع آب آشامیدنی در اطراف روستاها در ارتباط با حفر گاز به روش HVHF، گزارش شده است.

مطالعات علمی مستقل که عدم آلودگی آب را پس از عملیات استخراج گاز به روش HVHF نشان دهد لازم است. در زمان عملیات حفر با ایجاد شکاف در سنگ نفت‌زا، آن‌ها بر روی اینکه این شکاف به کجا گسترش می‌یابد، کنترل ندارند و بنابراین سیالات و گاز طبیعی می‌تواند در جهت‌های غیرقابل پیش‌بینی حرکت کند و می‌تواند به چاه‌ها و سفره‌های آب زیرزمینی برسد.

در طی حفر شکاف‌های هیدرولیکی، انجام و فرآیند انگیزش، آب همراه با آلودگی‌ها در گودال لجن از خاک عبور کرده و سرازیر می‌شود و خاک‌های اطراف، آب‌های سطحی و زیرزمینی را آلوده می‌کند. بر اساس گزارش آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده، آلودگی‌های ناشی از نفت، شامل هیدروکربن‌های آلیفاتیک (متان) و آروماتیک (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، زایلن‌ها، و ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای)، مخلوط آن‌ها (سوخت‌های دیزلی)، سولفید هیدروژن، فلزات (کروم، سرب، جیوه، روی و غیره)، اکسیدهای نیترژن، دی‌اکسید گوگرد، و ترکیبات آلی فرار، اغلب، کارسینوژن‌های بالقوه، مواد انفجاری و مضر برای دستگاه تنفسی، قلب و سیستم عصبی مرکزی می‌باشد.

نشت گاز طبیعی، حفاری، فعالیت ماشین‌آلات سنگین، معادن زغال سنگ، سیالات محرک، سوخت دیزل، و دود ناشی از سوخت گاز طبیعی از منابع عمده آلودگی هستند. آلودگی‌های رادیواکتیوی نیز ممکن است رخ دهد. در موارد ریزش نفت به داخل اقیانوس علاوه بر زیان به سلامت جوامع انسانی واقع در اطراف منطقه ساحلی، آلودگی محیط زیست آبی (گیاهان دریایی، مرجان، جلبک، پستانداران و پرندگان دریایی) نیز می‌تواند رخ دهد. به‌علاوه ضررهای مالی ناشی از نشت نفت به شرکت‌های نفتی هنگفت است. راه

جدول ۱. روش‌های بر پایه‌ی فناوری نانو برای پاکسازی نشت نفتی

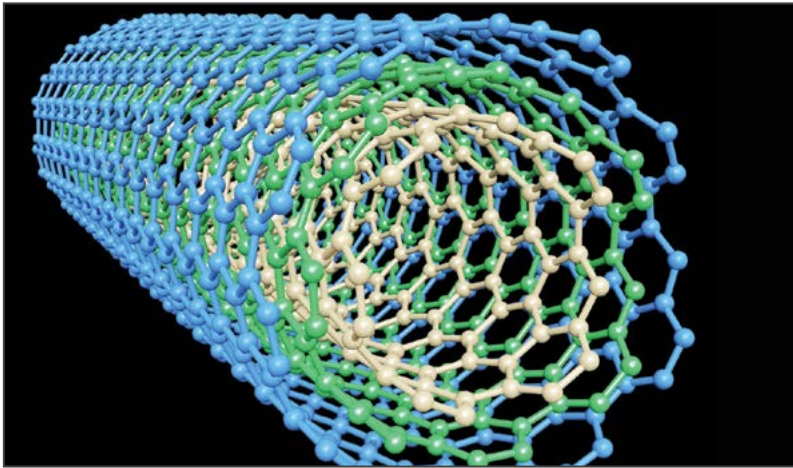
روش	نوع آن	توضیح
نانوپخش‌کننده‌ها	جذبی و واکنش، در محل	استفاده از مولکول‌های سورفاکتانت کاهش‌دهنده کشش سطحی نفت و آب؛ قطرات کوچک نفت در آب پخش می‌شوند و به منبع غذایی خوبی برای باکتری‌های طبیعی تبدیل می‌شوند. مواد پخش‌کننده فرآیند زیست تخریب‌پذیری را کاتالیز می‌کنند.
ارگانوکل‌های آبگریز	جذبی، در محل	اصلاح رس‌های طبیعی آبگریز (بنتونیت‌ها)، با چهار آمین آن‌ها را آب‌گریز می‌کند و می‌تواند به صورت کارا و انتخابی نفت را از آب جذب کند.
غشاهای نانوسیم	جذبی، در محل	جاذب‌های بر پایه غشاهای نانوسیم ابرآبگریز با نانوسیم‌های غیرآلی، می‌توانند نفت را ۲۰ برابر وزن خود جذب کنند.
اکسید تیتانیوم میکرو و نانو	واکنشی، در محل	تخریب فتوکاتالیزی آب‌های آلوده به نفت با استفاده از ذرات اکسید آهن در مقیاس نانو و میکرو
پدهای جاذب کتانی و کاغذهای صافی	جذبی، در محل	پدهای جاذب کتانی با استفاده از مواد غیر پشمی، توانایی جذب نفت به ۷۰ برابر وزن‌شان می‌رسد.
لیپیدهای DAG-PEG	جذبی و واکنشی، در محل	لیپیدهای، دی آسیل گلیسرول-پلی‌اتیلن گلیکول، آب و نفت را به دام انداخته و محتویات و وزیکول‌ها را در سوسپانسیون پخش می‌کند. وزیکول‌های تشکیل شده پایدار هستند تا زمانی که با فیچی‌های مکانیکی با انرژی بالا و یا فعالیت آنزیمی یا با گرما تخریب شوند.
اکسید گرافیت ورقه شده (متورق)، آنروژلهایی که با تری‌فلوئوروکربن عامل‌دار شده‌اند و اسفنج‌های نانولوله‌ی کربنی	جذبی، در محل	اسفنج‌های نانولوله‌کربنی چنددیواره ساده (بی‌آرایش) که بسیار سبک هستند و چگالی ۴ میلی‌گرم در سانتی‌متر مکعب را دارند (در مقایسه با اسفنج‌های نانولوله‌کربنی ۵/۸ تا ۲۵/۵) و مساحت سطح ۵۸۰ متر مکعب در هر گرم
Recam	جذبی و واکنشی، در محل	رکم‌ها بر پایه‌ی کربن هستند و شامل سلول‌های گرافتی و نانولوله‌های کربنی هستند. توانایی جذب نفت: ۹۰ گرم نفت در هر گرم. با جفت شدن با نانوذرات اکسید تیتانیوم، به حذف نفت از آب آلوده از طریق فرآیند تجزیه فتوکاتالیزی کمک می‌کنند.
کامپوزیت پلیمری مغناطیسی	جذبی و واکنشی، در محل	کامپوزیت پلیمری مغناطیسی، جایی که نانوذرات سوپرمغناطیس مگمیت ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) به ماتریس پلیمری رزین آلکیل متصل می‌شوند، بخشی از محصول پلیمری می‌تواند بیش از ۸ برابر نفت را از آب حذف کند.
فوم هیبرید گرافن و نانولوله‌ی کربنی ابرآبگریز و ابرچربی‌دوست	جذبی، در محل	می‌تواند به طور انتخابی نفت و حلال‌های آلی را از آب، با ظرفیت جذب بالا و تجدیدپذیری خوب حذف کند
ابزار چندمنظوره بر پایه‌ی فوم‌های نیکلی ابرآبگریز و ابرچربی‌دوست	جذبی، در محل	این ابزار با چگالی کم بر سطح آب شناور می‌ماند و می‌تواند نفت را تا سه برابر وزن خود جذب کند

با فرآیند دو مرحله‌ای سل و ژل تهیه و با اسید و باز کاتالیز شده‌اند، شامل خشک‌کننده‌ی الکوژل‌ها با فشار محیط برای مطالعه بر روی جذب مایعات آلی متفاوت استفاده می‌شوند. چهار آلکان، چهار ترکیب آروماتیک، چهار الکل و سه نوع چربی برای جذب و جداسازی مایعات آلی استفاده شده‌اند. گرانول‌های آنروژل آب‌گریز ظرفیت و سرعت جذب بسیار بالا را نشان می‌دهند. جداسازی حلال‌ها و چربی‌ها از طریق نگهداری گرانول‌های آنروژل که مایع جذب کرده‌اند در دماهای متفاوت و وزن کردن آن‌ها در بازه‌های زمانی منظم تا زمانی که تمام مایع جذب شده جدا شود، مطالعه شد و نشان

## ۱.۲ آنروژل‌ها

کارهای اولیه بر روی آنروژل‌ها، اهمیت این ماده را برای پاکسازی آب نشان می‌دهد. آنروژل‌های حاوی گروه تری‌فلوئوروکربن، با استفاده از  $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  و  $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$  در متانول ساخته شدند. آنروژل‌ها بر اساس جذب آب و آزمایش قطره معلق، آب‌گریز هستند. تصفیه نفت و مخلوط آب و نمک نشان می‌دهد که همه آنروژل‌های تری‌فلوئوروکربنی نفت را از آب جدا می‌کنند و نشان می‌دهد که این ترکیبات نفت را بیش‌تر جذب می‌کنند. تحقیقات اخیر در این زمینه امیدوارکننده است. به ویژه گرانول‌های آنروژلی سیلیکا که

غیره تمایل دارند که آب و حلال‌های آلی را جذب کنند، در حالی که اسفنج‌های نانولوله‌ی کربنی، غشاهای نانوسیم، نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی پوسته- هسته آب‌گریز به صورت انتخابی از مخلوط نفت و آب، نفت را به دلیل ترکیب استثنایی از ویژگی‌های ابرآبگریزی و ابرچربی دوستی، جذب می‌کنند. ویژگی‌های دیگر نانومواد مثل اسفنج‌های نانولوله‌ی کربنی و آنروژل‌ها، استحکام، انعطاف‌پذیری بالا، و تحمل آن‌ها در چرخه‌های فشرده و با فشار زیاد بدون تأثیر بر ویژگی‌های آن‌هاست. این ویژگی‌ها برای بازیافت نفت و نیز تولید و استفاده مجدد از مواد بسیار سودمند است.



می‌دهد که ساختار آتروژل‌ها چندان تحت تأثیر جذب حلال نمی‌باشد، در حالی که جذب چرب منجر به کوتاهی آن و ساختار فشرده پس از جذب می‌شود.

## ۲.۲ اسفنج‌ها و نانولوله‌های کربنی

یکی از شناخته شده‌ترین مواد در نانوفناوری که کاربرد بسیار زیادی دارد، نانوذرات حاوی کربن به ویژه موارد عامل‌دار شده است که به طور گسترده برای حذف آلودگی‌های مختلف از آب استفاده می‌شود. از میان آن‌ها، نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره و چنددیواره (حذف فنانترن، پیرن و نفتالن)، فولرن  $C_{60}$  (نفتالن)، نانولوله‌های کربنی چند دیواره در پیوند با بتاسیکلودکسترین (فنانترن، لیندان، کلوروبنزن)، نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (بنزن، تولوئن، اتیلن بنزن، پی-زایلن) و... را می‌توان نام برد. نانولوله‌های کربنی با اشکال مشخص‌شان به صورت تنها و یا نانوکامپوزیت، برای حل مشکلات نشت نفتی به طور موفقیت‌آمیزی استفاده شده‌اند. بنابراین دو نوع نانولوله کربنی (نانولوله‌های کربنی که به طور عمودی آرایش یافته‌اند<sup>۳</sup> (VACNTs) و با پیش‌ماده کاتالیزوری فروسن تهیه می‌شوند و نانولوله‌های کربنی آگلومره شده) برای جذب نفت استفاده می‌شوند. جذب نفت از طریق نانولوله‌های کربنی به مساحت سطح مواد کربنی بستگی ندارد. جذب زیاد VACNTs به دلیل فضاهای بین لوله‌ای با منافذ بزرگ ایجاد شده است. VACNTs ظرفیت جذب نفتی بالایی دارد. به علاوه، نانولوله‌های کربنی و نانوالیاف بر سطح ورمیکولیت گسترده که به عنوان فیلوسیکات‌ها طبقه‌بندی می‌شوند و زمانی که از طریق فرآیند CVD ساخته می‌شوند برای حذف آلودگی‌های نفتی در آب استفاده می‌شوند.

اسفنج‌های نانولوله‌ی کربنی برای پاکسازی لکه‌های نفتی از آب دریا استفاده می‌شوند. این روش با دو جاذب مرسوم شامل پارچه‌های الیافی پلی‌پروپیلن و نمدهای پشمی مقایسه می‌شود. اسفنج‌های نانولوله‌ی کربنی نسبت به دو جاذب دیگر ظرفیت جذب نفتی بالاتری دارند. ماکسیمم ظرفیت جذب نفتی اسفنج‌های نانولوله‌ی کربنی ۱۲ تا ۱۳/۵ بار بیشتر از دو جاذب دیگر است. به علاوه، برخلاف دو جاذب دیگر، اسفنج‌های نانولوله‌ی کربنی ابرآب‌گریز هستند و هیچ آبی را طی پاکسازی نفتی جذب نمی‌کنند.

## ۲.۲ نانو آهن یا ظرفیت صفر (nZVI) و نانوکامپوزیت‌های آهنی

ذرات آهن صفر ظرفیتی با مقیاس ناو، سطح مقطع بزرگتری نسبت به ذرات آهن صفر ظرفیتی با مقیاس ماکرو دارند که منجر

دسترس، سبزیجات، گیاهان، غلات سرشار از پلی‌فنول (پلی‌فنول‌ها آنتی‌اکسیدان و از عوامل احیاکننده هستند) پیشنهاد می‌شوند. nZVI و نانوکامپوزیت‌های آن اخیراً برای پاکسازی آب از نفت استفاده شده‌اند. بنابراین، نانوذرات آهن سنتز شده با اندازه ذرات ۴۰ تا ۸۰ نانومتر به عنوان کاتالیزورهای شبیه فنتون برای تجزیه نفت و آلودگی‌های هیدروکربنی در خاک با استفاده از روش فراصوت استفاده می‌شوند. تأثیر قدرت فراصوت، اثر دما، غلظت  $H_2O_2$  و nZVI در حذف آلودگی نفتی مطالعه شده است. مطالعات نشان می‌دهد که تجزیه به طور غیرقطعی با افزایش قدرت فراصوت رخ نمی‌دهد ولی به نقطه بهینه می‌رسد و با افزایش بیشتر قدرت فراصوت کاهش می‌یابد. تخریب آلودگی با افزایش دما و غلظت  $H_2O_2$  و nZVI افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که تأثیر حذف هیدروکربن‌ها از طریق اکسیداسیون فنتون و nZVI از ۸۰ تا ۹۸ درصد است. شرایط بهینه تخریب شامل  $pH=3$ ، قدرت اولتراسونیک ۵۰۰ وات، غلظت  $nZVI=0.4$  گرم بر لیتر و غلظت  $H_2O_2$  ۳۰ میلی مولار است. روش جداسازی نفت از آب با استفاده از نانوذرات آهن و آهن‌باها توسعه یافته است. این تکنیک، اجازه می‌دهد که از نفت دوباره استفاده شود و بنابراین هزینه‌های پاکسازی جبران می‌شود. این روش شامل اضافه کردن نانوذرات آهن و سپس جدا کردن نفت با آهن‌با است. محققان پیشنهاد می‌کنند که این روش بسیار ساده‌ای است، هرچند که باید در یک ظرف خاص انجام شود تا نانوذرات اقیانوس را آلوده نکنند. کارهای دیگر به روش مشابه پیشنهاد شده است که معایبی دارد. از جمله آن‌ها این است که غلظت نفت و آب را در مخلوط باید دانست. تکنیک دیگری که در آن آهن‌با در داخل رودخانه و نه بیرون آن قرار می‌دهند، همانند روش بالا می‌تواند با نتایج خوبی بدون در نظر گرفتن غلظت هر یک از اجزا، استفاده می‌شود. نانوکامپوزیت‌های آهن/کربن

به واکنش‌پذیری بالاتری می‌شود. nZVI برای تصفیه بیش از ۷۰ نوع آلودگی محیطی مثل هیدروکربن‌های پلی‌کلردار (آلیفاتیک و آروماتیک)، مواد به شدت سمی مثل  $Cu(II)$ ،  $As(V)$ ،  $As(III)$ ، نیتريت‌ها و طیف وسیعی از رنگ‌های صنعتی سمی استفاده می‌شوند.

بنابراین نانوذرات آهن با ظرفیت صفر پتانسیل برای تصفیه خاک، آب و آب زیرزمینی آلوده شده توسط طیف وسیعی از مواد آلوده کننده دارد. در طی فرآیند، ذرات معمولاً به ترکیبات آهن تبدیل می‌شوند. هرچند فاکتورهای اصلی که مانع استفاده از nZVI در کاربردهای تجاری می‌شود شامل موارد زیر است:

**۱ هزینه نامشخص:** علیرغم نتایج امیدوارکننده حاصل از تحقیقات، nZVI هنوز تکنولوژی جدیدی است و تنها نمونه‌های کوچکی از آن شناخته شده است و بنابراین هزینه‌ی واقعی کاربرد آن در این حوزه هنوز نامشخص است.

**۲ عملکرد نانوذرات:** nZVI به شدت واکنش‌پذیر است و به سرعت در مجاورت هوا اکسید می‌شود که بر ذخیره‌سازی ذرات، واکنش‌پذیری و انتقال بی‌خطر آن اثر می‌گذارد. **۳ سرنوشت نانوذرات در کاربردهای در مقیاس بالا:** ذرات nZVI تمایل دارند که انباشته شوند و به سطوح جامد بچسبند که منجر به محدودیت حرکت در آب‌های زیرزمینی می‌شود.

روش‌های تولید مرسوم آهن میکرو و نانوذره‌ای، از مسیرهای بالا به پایین، معایب مختلفی دارد. از جمله: شدت انرژی، گرانی، سخت بودن در رسیدن به ابعاد نانویی، واکنش‌پذیری با هوا، احتراق خودبه‌خودی و فرایند خطرناک. در مسیر پایین به بالا، (احیای شیمیایی آهن ۲ و ۳) معایب آن عبارتست از: احیاکننده‌های شدید (سدیم بورهیدرید)، خطرناک، فرساینده، سمی، واکنش غیرقابل کنترل با بورهیدرید به همراه تولید گاز. در اینجا، روش‌های «سبزتر» با استفاده از منابع زیست‌تجدیدپذیر با استفاده از عصاره‌های گیاهی، چای، و میوه‌های در

مغناطیسی برای جداسازی مواد هیدروکربنی مایع از آب استفاده می‌شوند.

علاوه بر نانوذرات آهن تنها(خالص)، نانوکامپوزیت‌های آهن/کربن ماکرومتخلخل سه بعدی، به عنوان مواد جذبی انتخابی برای حذف نفت از سطح آب استفاده می‌شوند. این نانوکامپوزیت‌ها ویژگی ابرآگریزی و ابرچربی‌دوستی را بدون هیچ‌گونه اصلاح با مواد شیمیایی دارای سطح انرژی کم نشان می‌دهند. نانوکامپوزیت‌های ماکرومتخلخل، سریع و به طور انتخابی طیف وسیعی از چربی‌ها و حلال‌های آلی آگریز را در سطح آب جذب می‌کنند و مواد نفتی جذب شده از سطح آب تحت میدان مغناطیسی حذف می‌شود. ظرفیت جذب مواد نفتی این نانوکامپوزیت‌ها بسیار بیشتر از نانوذرات  $Fe_3O_4@C$  گزارش شده است. به علاوه این نانوکامپوزیت‌ها هنوز پس از حذف نفت از سطح آب به شدت ویژگی‌های آگریزی و چربی‌دوستی خود را حفظ می‌کنند.

کامپوزیت‌های آهن/کربن دیگر، اسفنج‌های نانولوله‌ی کربنی (spongeM-CNT)، ساختارهای متخلخل شامل نانولوله‌های کربنی با اتصالات داخلی غنی از آهن از طریق CVD و با استفاده از فروسن و دی کلروبنزن به عنوان پیش‌ماده ساخته می‌شوند. اسفنج‌های M-CNT ساختار اصلی، ظرفیت بالا و انتخاب‌پذیری را پس از هزار بار جذب و احیا همچنان حفظ می‌کنند.

#### ۴.۲ نانوکامپوزیت‌های کربن-اکسید آهن

مواد کامپوزیتی بر پایه‌ی فوم‌های پلی‌یورتان که به طور تجاری در دسترس است و با نانوذرات اکسید آهن سوپر مغناطیس کلئیدی (SPIONs) و ذرات پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE) کمتر از میکرون، عامل دار شده است، به طور مؤثری می‌تواند مواد نفتی را از آب جدا کند. این عامل دار کردن مرکب، سرعت جذب مواد نفتی را افزایش می‌دهد. این مواد به خاطر وزن سبک، به راحتی در آب شناور می‌شوند. این فرآیند ارزان قیمت، می‌تواند به راحتی، برای پاکسازی نشت‌های نفتی با مساحت زیاد در آب به صورت صنعتی درآید. فوم‌های نیکل/کربن، کربن/کبالت، کربن/اکسید آهن مغناطیسی بسیار سبک، در مقیاس سانتی‌متر، از طریق اسفنج‌های پلی‌یورتان که به طور تجاری، پیرولیز (تجزیه حرارتی) شده‌اند و با لایه‌های پلی‌الکترولیت گرفت پیوند داده شده‌اند، ساخته شده است. پس از اصلاح با پلی‌سیلوکسان با سطح انرژی کم، فوم‌های بسیار سبک، ابرآگریزی و ابرچربی‌دوستی را نشان می‌دهد که به سرعت و به صورت انتخابی، انواع مختلفی از مواد نفتی را از سطح آب آلوده تحت میدان مغناطیسی جذب می‌کند. توانایی جذب مواد نفتی ۱۰۰ برابر بیشتر از فوم‌های

هم‌وزن خودشان می‌شود و یکی از بارزترین مواد جاذب در میان هم‌تایانش است. به علاوه، نانوکامپوزیت مغناطیسی پایدار از کلاژن و SPION که با فرایند ساده و با به کارگیری پس‌مانده‌های پروتئینی از صنعت چرم‌سازی تهیه می‌شود. این نانوکامپوزیت‌ها جذب انتخابی مواد نفتی و توانایی ردیابی مغناطیسی را نشان می‌دهند و به آن اجازه می‌دهد که برای حذف آلودگی‌های نفتی کاربرد داشته باشد. توانایی تحمل محیطی نانوکامپوزیت‌هایی که مواد نفتی را جذب کرده‌اند، نشان می‌دهد که از طریق حرارت، به نانوکربن گرافیتی دو عملکردی تبدیل می‌شوند.

ذرات سیاه کربنی (CB) عامل دار شده با پی آمینوبنزوئیک اسید (PABA)، از نظر کشش سطحی فعال هستند و می‌توانند در امولسیون‌های نفت در آب در رقت‌های بالا پایدار باشند. علاوه بر توانایی جذب آروماتیک‌های چندحلقه‌ای که برای محیط زیست سمی هستند، ویژگی‌های کشش سطحی این ذرات توسط فاکتورهای محیطی مثل pH و قدرت یونی می‌تواند تنظیم شود. بر این اساس این فناوری بی‌خطر برای محیط زیست سودمند است و برای پاکسازی نشت نفتی با استفاده از نانوذرات پایدار شده توسط ذرات سیاه کربنی عامل دار شده توسط PABA، پیشنهاد می‌شود. فرض می‌شود که گروه کربوکسیل PABA متصل به ذرات CB می‌تواند به نمک‌های آهن متصل و برای سنتز نانوذرات مغناطیسی احیا شود. این ویژگی‌ها سبب می‌شود که این ذرات کامپوزیتی، امولسیون‌های نفتی را جذب و آلودگی‌های نفتی را حذف کنند.

#### ۵.۲ اکسیدهای دیگر، پراکسیدها، نیتریدها، نمک‌ها و زئولیت‌ها

اخیراً، مواد با استفاده از پراکسیدها و اکسیدهای با سایز نانو (معمولاً کلسیم)، برای پاکسازی نشت‌های نفت سوختی از تانک‌های نفتی زیرزمینی به صورت در محل استفاده می‌شوند. نتایج اصلی حاصل از این فناوری اکسایش و کاهش، روش‌های سریع‌تر و ارزان‌تر و در نهایت آلودگی کلی کم‌تر را در مقایسه با روش‌های پاکسازی قبلی ارائه می‌کند. اکثر این جایگاه‌ها در نیوجرسی قرار دارند.

تیتانیوم اکسید با ساختار کریستالی آناناز<sup>۴</sup> ( $TiO_2$ )، برای پاکسازی نشت نفتی، ماده‌ای عالی است و اثرات فتوکاتالیستی بالا، مقاومت به غیرفعال‌سازی، جذب در طیف نزدیک به فرابنفش، پایداری در محیط‌های آبی اسیدی و بازی، فعالیت در دمای محیط و عدم سمیت زیستی در اشکال توده‌ای و حجیم را نشان می‌دهند. علی‌رغم چنین ویژگی‌های ماده‌ای و فتوکاتالیزوری تیتانیوم، به خاطر یک سری از مشکلات، به محصولات تجاری پاکسازی نشت

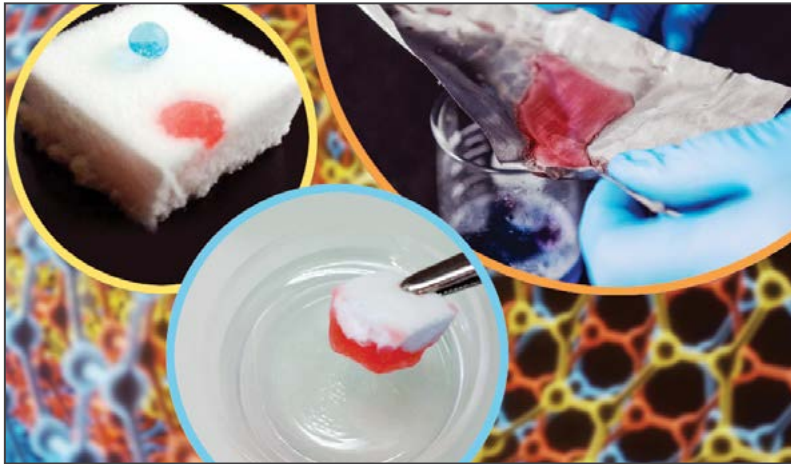
نفتی ملحق نشده‌است. تیتانیوم به شکل پودری تمایل شدیدی به ایجاد شکل خوشه دارد. این آگلومراسیون، کاهش فعالیت کاتالیزی را نشان می‌دهد. مشکل دیگر استفاده از تیتانیوم برای پاکسازی نشت نفتی، جداسازی و بازیابی سوسپانسیون حاوی نانوذرات و میکروذرات پس از استفاده است. نانوذرات تیتانیوم بازیابی نشده، ممکن است وارد سلول‌های انسانی و حیوانی شوند و اثرات سمی را نشان دهند. برای مثال نانوذرات و میکروذرات تیتانیوم، مانع اتصال 3H-thymidine به سلول‌های ماکروفاژ-منوسیت انسانی می‌شوند.

نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، در معرض تابش نور، اکسیژن فعال (ROS) ایجاد می‌کنند و می‌توانند علی‌رغم مشکلات بالا، اجزای نفت خام را در مواد آلوده‌کننده آب به ترکیبات کم‌خطرتر  $CO_2$  و  $H_2O$  تجزیه کنند. این رادیکال‌های آزاد، یک یا تعداد بیشتری الکترون جفت‌نشده در پوسته‌ی بیرونی خود دارند و بنابراین قادر به آغاز واکنش‌های زنجیره‌ای هستند.

یک نوع ماده‌ی جداکننده‌ی آب و نفت، که با رسوبدهی میکروسفراهای (MS) سیلیکا مزوپور، بر روی کاغذ صافی تهیه می‌شود. MSها با قطر ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر با روش سورفاکتانت-الگو ساخته و با اکلیل‌تری‌اتوکسی سیلان octyl-triethoxysilane (OTS) اصلاح می‌شوند. مزوپوره‌های یکنواخت در میکروسفرا دیده می‌شود و مساحت سطح میکروسفرا بیشتر از ۱۰۰۰ مترمربع در هر گرم است. فیلم نازک با نشان دادن آب‌گریزی و چربی‌دوستی کارایی جداسازی فوق‌العاده‌ای را بین آب و نفت نشان می‌دهد که به ۹۸/۸ درصد می‌رسد. به علاوه توانایی حذف هیدروکربن‌های نفتی زئولیت‌های اصلاح‌شده، برای مثال BTEX، از فاضلاب زمین‌های نفتی ارزیابی شده است. به ویژه، زئولیت‌ها می‌توانند با سایر تکنیک‌ها (احیای شیمیایی از طریق ZVI، تجزیه زیستی از طریق میکروارگانیزم‌ها) برای حفظ و تخریب آلودگی استفاده شوند. بنابراین توسعه نانوسیم‌های ساخته‌شده از پتاسیم منگنز اکسید می‌تواند نفت و سایر آلودگی‌های آلی را ضمن بازیابی نفت، پاکسازی کند. این نانوسیم‌ها، شبکه‌ی تورمانندی را تشکیل می‌دهند که تا بیست برابر وزن خود محلول‌های آب‌گریز را جذب می‌کنند، در حالی که آب را از طریق پوشش ضد آب خود، دفع می‌کنند. از آنجایی که پتاسیم منگنز اکسید حتی در دماهای بالا هم بسیار پایدار است و نفت سریع‌تر از نانوسیم‌ها می‌جوشد، بنابراین می‌تواند دوباره استفاده شود. سرانجام، نانوصفحات نیترید بور متخلخل، با مساحت سطح ویژه‌ی بالا، عملکرد جذبی بسیار خوبی را برای طیف گسترده‌ای از مواد نفتی، حلال‌ها و رنگ‌ها نشان می‌دهند.

## Offshore.ir

پایگاه اطلاع رسانی انرژی و مهندسی ایران



مواد نانوساختار تا ۳۳ برابر وزن خود، نفت و حلال‌های آلی را جذب می‌کنند، در حالی که آب را دفع می‌کنند. نانوصفحات اشباع شده، هنوز بر سطح آب تمیز شده شناور هستند و بنابراین به راحتی حذف می‌شوند. نانوصفحات نیتريد بور اشباع به راحتی برای استفاده‌ی مجدد سوختن و ایجاد حرارت در هوا به دلیل مقاومت زیاد در برابر اکسید شدن، تمیز می‌شوند.

### ۳ بهترین نانوماده برای پاکسازی آب چیست؟ آیا چنین ماده‌ای وجود دارد؟

به دلیل تنوع نانومواد، نانوکامپوزیت‌ها، مواد جاذب و عوامل اکسیداتیو، نتیجه‌گیری در مورد این‌که کدام روش و ماده برای پاکسازی نفتی مناسب است، دشوار است. فاکتورهای زیادی بر چنین تصمیمی تأثیر می‌گذارند. سهولت ساخت نانومواد، پایداری در هوا و آب، کاهش احتمالی فعالیت آن، محصولات نهایی استفاده از آن و سمیت آن‌ها، هزینه‌ی تولید، ذخیره و به کارگیری، از جمله این فاکتورها هستند. برای مثال در مورد nZVI، هزینه‌های نامشخص، عملکرد نانوذرات که به شدت واکنش‌پذیر هستند و در مجاورت هوا اکسید می‌شوند، تمایل به آلودگی شدن و چسبیدن به سطوح جامد، استفاده از آن‌ها را محدود می‌کند و لسی به دلیل انحلال و سمیت کم از آن‌ها استفاده می‌شود.

ساخت نانولوله‌های کربنی هنوز گران‌قیمت است. هر چند ظرفیت جذب بالا و همچنین امکان تشکیل کامپوزیت‌های مغناطیسی با آهن و اکسیدهای آن، امتیاز بزرگی است. با استفاده از آهن‌با این امکان ایجاد می‌شود که از نفت دوباره استفاده شود و در نتیجه هزینه‌های پاکسازی جبران گردد.

اسفنج‌های نانولوله‌های کربنی ابرآبگریز هستند و هیچ‌گونه آبی را در طی پاکسازی نشسته نفتی جذب نمی‌کنند. گرانول‌های آئروژل آب‌گریز ظرفیت جذب بسیار بالا و سرعت جذب بالایی دارند. در مورد اکسید تیتانیوم، علی‌رغم ویژگی‌های فلزی و فتوکاتالیزوری مؤثر، به دلیل مشکلات (تمایل به ایجاد خوشه، مشکلات جداسازی و بازیافت سوسپانسیون حاوی نانوذرات و یا میکروذرات پس از استفاده، نانوذرات تیتانیوم غیربازیافت‌شده ممکن است

برسد. بنابراین احتمال می‌رود که این فناوری، راه‌حل زیستی تجاری شده برای پاکسازی نفت در آینده باشد. دیگر فاکتورهای اجرایی مثل ظرفیت جذب، سرعت جذب نفت خام، فاکتورهای تولید، قابلیت بازگشت به چرخه‌ی زیستی، و هزینه‌ی از بین بردن مواد نیز مورد بحث هستند.

### ۴ نتیجه‌گیری

پاکسازی نشسته نفتی با استفاده از نانومواد مهندسی شده، مؤثرتر از تکنیک‌های مرسوم است؛ چرا که منجر به تأثیر پاسخی بهتر و متمایز نسبت به مواد شیمیایی مرسوم می‌شوند. عملکرد عالی نانومواد را می‌توان به مساحت سطح افزایش یافته و نیز واکنش‌پذیری بالاتر و قابلیت استفاده به صورت در محل، مربوط کرد. گرفتن ناخالصی‌های نفت با نانوذرات مغناطیسی و حذف بیشتر توسط آهن‌با لازم است که بهینه شود. علی‌رغم سمیت احتمالی آن‌ها، ثابت شده است که نانومواد پتانسیل زیادی برای ایجاد راه‌حل‌های بدیع برای پاکسازی نشسته نفتی از طریق ساختارهای بی‌نظیرشان، ویژگی‌های عالی و عملکرد فوق‌العاده‌شان دارند. به عنوان کار آینده در این راستا، مواد بر پایه‌ی سیستم‌های سه تایی (نانوجاذب، nZVI، اکسیدکننده‌های قوی، برای مثال پراکسیدهای آلی و غیرآلی، آئروژل، اکسیدکننده، نانوذرات مغناطیسی) به نظر می‌رسد که امیدوار کننده باشد.

وارد سلول‌های انسانی و حیوانی شوند و اثرات سمی برجای گذارند) هنوز به محصولات تجاری پاکسازی آلودگی نشسته نفتی ملحق نشده‌اند. همه‌ی این مشکلات و مشکلات دیگر، همراه با مزایای هر روش، نیاز ما را به توسعه نانومواد برای پاکسازی آب و نفت بر اساس شرایط روشن می‌سازد (دوری یا نزدیکی از منابع آب تمیز، شهرها و روستاها، دمای هوا، نوع آب یا درصد نمک آن، ساختار زمین‌شناسی چاه نفت، کار در محل یا خارج از محل). از نظر سمیت، استفاده از nZVI و ترکیباتش با پرسولفات‌ها در موارد مشابه مناسب‌تر است. در موارد دیگر، استفاده از جاذب‌ها و تصفیه با نانوذرات مغناطیسی بهتر است. بنابراین کاربرد احتمالی در هر زمان به شرایط بتن و مقیاس آن بستگی دارد. آئروژل‌ها یکی از اصلی‌ترین گزینه‌ها برای کاهش نشسته‌های نفتی هستند. هر چند که هزینه‌ی بالای آن یکی از فاکتورهای اصلی است که مانع استفاده گسترده از آن می‌شود. نانولوله‌های کربنی و اسفنج‌های نانولوله‌ی کربنی و دیگر مواد نانوساختار کربنی همانند نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی، به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان برای پاکسازی نشسته نفتی پتانسیل دارند. نانولوله‌های کربنی چند دیواره، ۱۰۰ تا ۱۵۰ دلار در هر کیلوگرم هستند و انتظار می‌رود که در آینده نزدیک به ۱۰ تا ۲۰ دلار برسند. قیمت کنونی نانوصفحات گرافنی، ۳۸۵ تا ۵۲۵ دلار در هر کیلوگرم است و پیش‌بینی می‌شود که به ۱۱ دلار در هر کیلوگرم

پی‌نوشت‌ها:

1. high-volume hydraulic fracturing
2. United States Environmental Protection Agency
3. vertically aligned CNTs
4. anatase phase

منبع:

1. Boris I. Kharisov a, H.V. Rasika Dias b, Oxana V. Kharissova, Nanotechnology-based remediation of petroleum impurities from water. Journal of Petroleum Science and Engineering, 122(2014)705-718