

بسم الله الرحمن الرحيم



دانشکده مهندسی عمران
پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست

حذف آلومینیوم از محلول آبی با استفاده از نانو ذرات اکسیدهای فلزی در سیستم ناپیوسته

نگارنده
پدرام واحدی

اساتید راهنما
دکتر بهناز دهرآزما
دکتر محسن خسروی

دی ماه ۱۳۹۷

شماره: ۹۷/۳۴۴
تاریخ: ۱۷/۱۱/۱۴

باسمه 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 آقای پدرام واحدی با شماره دانشجویی ۹۵۱۵۶۹۴ رشته مهندسی عمران گرایش مهندسی محیط زیست تحت عنوان حذف آلومینیوم از محلول آبی با استفاده از نانوذرات اکسیدهای فلزی در سیستم نایبوسته که در تاریخ ۹۷/۱۰/۲۴ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه:): ☒ مردود: ☐			
نوع تحقیق: نظری ☐ عملی ☒			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر بهناز دهرآزما	دانشیار	
۲- استاد راهنمای دوم	دکتر محسن خسروی	استادیار	
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر سعید گلپای	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر سید فضل اله ساغروانی	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر هادی قربانی	دانشیار	

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 تحصیلی) تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

۹۷/۱۱/۱۴

تقدیم نامہ

ماحصل آموختہ ہایم را تقدیم می کنم بہ آنان کہ مہر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است

بہ استوارترین تکیہ گاہم، دستان پر مہر پدرم

بہ سبزترین مگاہ زندگیم، چشمان سبز مادرم

کہ ہرچہ آموختم در مکتب عشق شما آموختم و ہرچہ بگو شتم قطرہ ای از دریای بی کران مہربانیان را

سپاس نتوانم بگویم

و تقدیم بہ برادر و خواہرم ہمراہان ہمیشگی و پشتوانہ های زندگیم

تشکر و قدردانی

اکنون که به یاری پروردگار و راهنمایی اساتید بزرگوار موفق به پایان این رساله شده‌ام وظیفه خود دانسته که نهایت سپاسگزاری را از زحمات اساتید فرهیخته و فرزانه سرکار خانم دکتر بهناز دهرآزما و جناب آقای دکتر محسن خسروی که با نکته‌های دلاویز و گفته‌های بلندشان، صحیفه‌های سخن را علم‌پرور نمودند و همواره راهنما و راه‌گشای اینجانب در اتمام و اکمال این پایان‌نامه بوده‌اند تقدیر و تشکر نمایم.

با تقدیر و درود فراوان از اساتید بزرگوار دکتر سید فضل الله ساغروانی و دکتر هادی قربانی که زحمت داوری این پایان‌نامه را متقبل شدند.

همچنین بر خود لازم می‌دانم از سرکار خانم مهندس هاجر قاسمیان و جناب آقای مهندس علی ابراهیمی به‌منظور کمک‌های بی‌دریغشان کمال تشکر را داشته باشم.

تعهد نامه

اینجانب **پدرام واحدی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی عمران-مهندسی محیطزیست دانشکده مهندسی عمران دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه حذف آلومینیوم از محلول آبی با استفاده از نانو ذرات اکسیدهای فلزی در سیستم ناپیوسته تحت راهنمایی دکتر بهناز دهرآزما و دکتر محسن خسروی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول 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 افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

هدف از پژوهش حاضر استفاده از جاذب‌های زئولیت پودری، زئولیت دانه‌ای شده و زئولیت دانه‌ای اصلاح شده با نانواکسید منگنز برای دست یافتن به نرخ حذف بالای آلومینیوم از محلول آبی در سیستم ناپیوسته بوده است. در این پژوهش ابتدا زئولیت دانه‌ای با اصلاح دمایی زئولیت پودری ساخته شد و سپس به‌وسیله روش تخریب حرارتی نانوذرات اکسید منگنز بر روی سطح زئولیت دانه‌ای خوابانده شد و پس از آن هر سه جاذب جهت حذف آلومینیوم از محلول آبی در شرایط مختلف استفاده گردید. خصوصیات جاذب‌ها به‌وسیله آنالیزهای SEM، EDX، XRD و FTIR تعیین گردید. تاثیر عوامل موثر بر فرآیند جذب از جمله دوز جاذب، pH، مدت‌زمان تماس و غلظت اولیه آلاینده مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج مشخص گردید که بیشینه درصد حذف آلومینیوم از محلول آبی در سه غلظت اولیه ۱، ۵ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر از آلومینیوم توسط جاذب های پودر زئولیت در زمان ۱۲۰ دقیقه به‌ترتیب ۹۰/۵، ۸۸/۲ و ۸۳/۱ درصد، زئولیت دانه‌ای در زمان ۶۰ دقیقه به‌ترتیب ۱۰۰، ۹۹/۴ و ۹۸/۹ درصد و برای زئولیت دانه‌ای اصلاح شده با نانواکسید منگنز در زمان ۱۵ دقیقه به‌ترتیب ۹۹/۲، ۹۹ و ۹۸/۶ می باشد. نتایج آنالیز FTIR نشان‌دهنده این موضوع بود که ۴ پیک مربوط به گروه‌های عاملی C-H و C=C پس از اصلاح زئولیت دانه‌ای با نانواکسید منگنز حذف گردیده و این امر می‌تواند عامل بهبود عملکرد جذب این جاذب نسبت به دو جاذب بوده باشد. با توجه به نتایج، فرآیند جذب آلومینیوم توسط زئولیت پودری، دانه‌ای و دانه‌ای اصلاح شده با نانواکسید منگنز از مدل ایزوترم فروندلیچ و مدل سینتیک جذب شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. به‌طور کلی جاذب‌های زئولیت دانه‌ای و زئولیت دانه‌ای اصلاح شده با نانواکسید منگنز نسبت به جاذب زئولیت پودری علاوه بر کارایی بالاتر، به راحتی از محلول جدا می‌گردند. همچنین در صورت استفاده از جاذب زئولیت دانه‌ای اصلاح شده با نانواکسید منگنز در مدت‌زمان کم‌تر و با مقدار دوز جاذب کم‌تر، حذف بیشتری نسبت به دو جاذب دیگر حاصل گردید.

کلمات کلیدی: آلومینیوم، جذب، زئولیت، اصلاح، تخریب حرارتی، نانواکسید منگنز

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱- واحدی، پ. دهرآزما، ب. خسروی، م.، (۱۳۹۶)، "ارزیابی عملکرد ژئولیت دانه‌ای در مقایسه با ژئولیت پودری در حذف آلومینیوم از محلول آبی" پنجمین کنفرانس ملی پژوهش‌های کاربردی در مهندسی عمران، معماری و مدیریت شهری، ۱۳ و ۱۴ دی ۱۳۹۶، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، تهران.

فهرست مطالب

فصل اول کلیات	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ بیان مساله	۴
۳-۱ ضرورت انجام تحقیق	۵
۴-۱ اهداف تحقیق	۶
۵-۱ روش انجام تحقیق	۷
۶-۱ ساختار پایان نامه	۸
فصل دوم مروری بر تحقیقات پیشین	۱۱
۱-۲ مقدمه	۱۲
۲-۲ آلومینیوم	۱۲
۱-۲-۲ روش‌های حذف آلومینیوم از آب	۱۳
۲-۲-۲ آلومینیوم در محیط زیست	۱۷
۳-۲-۲ تأثیرات آلومینیوم بر سلامت انسان	۱۸
۳-۲ نانو تکنولوژی و محیط زیست	۱۹
۱-۳-۲ نانو اکسیدهای فلزی	۲۰
۴-۲ فرآیند جذب	۲۰
۱-۴-۲ عوامل مؤثر بر جذب	۲۱
۲-۴-۲ انواع جذب	۲۳
۳-۴-۲ کاربرد فرآیند جذب در محیط زیست	۲۴
۴-۴-۲ مزایای فرآیند جذب	۲۵
۵-۴-۲ معایب فرآیند جذب	۲۶

۵-۲ ایزوترم‌های جذب	۲۶
۱-۵-۲ ایزوترم لانگمویر	۲۶
۲-۵-۲ ایزوترم فروندلیچ	۲۷
۳-۵-۲ ایزوترم تمکین	۲۸
۴-۵-۲ ایزوترم D-R	۲۹
۶-۲ سینتیک‌های جذب	۳۱
۱-۶-۲ سینتیک مرتبه صفر (معادله الویچ)	۳۱
۲-۶-۲ سینتیک مرتبه اول (معادله لاگرگرن)	۳۲
۳-۶-۲ سینتیک مرتبه دوم	۳۳
۷-۲ حذف آلومینیوم با استفاده از فرآیند جذب	۳۳
۸-۲ زئولیت و فرآیند جذب	۳۸
۱-۸-۲ زئولیت	۳۸
۲-۸-۲ استفاده از زئولیت در حذف آلاینده‌ها	۳۹
فصل سوم مواد و روش‌ها	۴۱
۱-۳ مقدمه	۴۲
۲-۳ مواد	۴۲
۳-۳ انتخاب و ساخت جاذب‌ها	۴۳
۱-۳-۳ روش تهیه زئولیت دانه‌ای	۴۳
۲-۳-۳ روش اصلاح سطح G-Zeolite با نانوذرات اکسید منگنز	۴۶
۴-۳ روش‌های بررسی خصوصیات فیزیکو شیمیایی جاذب‌ها	۴۸
۱-۴-۳ روش تعیین درصد نمک محلول	۴۸
۲-۴-۳ روش تعیین میزان کدورت	۴۹

۵۰	 ۳-۴-۳ روش تعیین درصد تخلخل
۵۰	 ۳-۵ روند کلی آزمایش‌های جذب آلومینیوم توسط جاذب‌ها
۵۲	 ۳-۶ آزمایش‌های بهینه‌سازی جذب آلومینیوم
۵۳	 ۳-۶-۱ روش بررسی تأثیر pH محلول بر میزان جذب آلومینیوم
۵۳	 ۳-۶-۲ روش بررسی تأثیر مدت‌زمان تماس بر میزان جذب آلومینیوم
۵۳	 ۳-۶-۳ روش بررسی تأثیر دوز جاذب بر میزان جذب آلومینیوم
۵۴	 ۳-۷ روش محاسبه ظرفیت جذب جاذب و درصد حذف آلومینیوم
۵۵	 ۳-۸ روش محاسبه ایزوترم‌ها و سینتیک جذب
۵۵	 ۳-۹ آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۵۶	 ۳-۱۰ آنالیز پرتو X براساس پراش انرژی (EDX)
۵۷	 ۳-۱۱ آنالیز پراش پرتو X (XRD)
۵۷	 ۳-۱۲ آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)
۵۸	 ۳-۱۳ آنالیز میکروسکوپ پلاریزان
۵۹	 فصل چهارم نتایج و بحث
۶۰	 ۴-۱ مقدمه
۶۰	 ۴-۲ بهینه‌سازی سنتز جاذب G-Zeolite
۶۰	 ۴-۲-۱ تعیین درصد نمک محلول جاذب G-Zeolite
۶۱	 ۴-۲-۲ تعیین مقدار کدورت جاذب G-Zeolite
۶۴	 ۴-۲-۳ تعیین درصد تخلخل جاذب G-Zeolite
۶۶	 ۴-۳ ارزیابی خصوصیات جاذب‌های ساخته‌شده در این تحقیق
۶۶	 ۴-۳-۱ نتایج آنالیز پراش پرتو X (XRD)
۷۰	 ۴-۳-۲ نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

۳-۳-۴	نتایج آنالیز پرتو X براساس پراش انرژی (EDX)	۷۵
۴-۳-۴	نتایج آنالیز طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)	۷۹
۴-۴	نتایج ارزیابی مقطع صیقلی جاذب‌ها	۸۳
۵-۴	نتایج آزمایش‌های بهینه‌سازی جذب آلومینیوم توسط جاذب‌ها	۸۴
۴-۵-۱	تأثیر pH محلول	۸۴
۴-۵-۲	تأثیر مدت زمان تماس	۸۶
۴-۵-۳	تأثیر دوز جاذب	۹۱
۴-۶	بررسی ایزوترم‌های جذب	۹۵
۴-۷	بررسی سینتیک‌های جذب	۱۰۰
۱۰۹	فصل پنجم نتیجه‌گیری و پیشنهادات	
۵-۱	مقدمه	۱۱۰
۵-۲	جمع‌بندی نتایج فرآیند جذب	۱۱۰
۵-۲-۱	انتخاب جاذب	۱۱۰
۵-۲-۲	بهینه‌سازی فرآیند جذب	۱۱۰
۵-۳	جمع‌بندی نتایج مدل‌های ایزوترم جذب	۱۱۱
۵-۴	جمع‌بندی نتایج مدل‌های سینتیک جذب	۱۱۲
۵-۵	جمع‌بندی نتایج SEM	۱۱۳
۵-۶	جمع‌بندی نتایج EDX	۱۱۴
۵-۷	جمع‌بندی نتایج XRD	۱۱۴
۵-۸	جمع‌بندی نتایج FTIR	۱۱۴
۵-۹	پیشنهادات برای مطالعات آتی	۱۱۵
۱۱۶	مراجع	

فهرست اشکال

- شکل ۱-۲- شکل شماتیک آلومینوسیلیکات زئولیت ۳۸
- شکل ۱-۳- زئولیت دانه‌ای تهیه شده در این تحقیق ۴۴
- شکل ۲-۳- زئولیت‌های دانه‌ای قرار داده شده در کوره در ۳ دمای مختلف ۴۵
- شکل ۳-۳- نمونه زئولیت‌های دانه‌ای خشک‌شده در آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت ۴۵
- شکل ۴-۳- روند آماده‌سازی و اصلاح سطح زئولیت‌های دانه‌ای با نانواکسید منگنز ۴۷
- شکل ۵-۳- زئولیت‌های دانه‌ای تهیه شده در تحقیق حاضر ۴۸
- شکل ۶-۳- کدورت‌سنج استفاده شده در این تحقیق به منظور اندازه‌گیری کدورت محلول ۴۹
- شکل ۷-۳- روند کلی آزمایش‌های حذف آلومینیوم ۵۲
- شکل ۸-۳- مقطع صیقلی تهیه شده ۵۸
- شکل ۱-۴- میزان نمک محلول جاذب G-Zeolite در دماها و زمان‌های مختلف قرارگیری در کوره ۶۱
- شکل ۲-۴- تأثیر دمای اصلاح بر کدورت ناشی از جاذب G-Zeolite قرار داده شده در کوره به مدت ۴ ساعت در زمان‌های ته‌نشینی مختلف ۶۲
- شکل ۳-۴- تأثیر دمای اصلاح بر کدورت ناشی از جاذب G-Zeolite قرار داده شده در کوره به مدت ۸ ساعت در زمان‌های ته‌نشینی مختلف ۶۲
- شکل ۴-۴- تأثیر دمای اصلاح بر کدورت ناشی از جاذب G-Zeolite قرار داده شده در کوره به مدت ۱۰ ساعت در زمان‌های ته‌نشینی مختلف ۶۳
- شکل ۵-۴- تأثیر دمای اصلاح بر کدورت ناشی از جاذب G-Zeolite قرار داده شده در کوره به مدت ۱۲ ساعت در زمان‌های ته‌نشینی مختلف ۶۳
- شکل ۶-۴- تأثیر دمای اصلاح بر میزان تخلخل جاذب G-Zeolite در زمان‌های مختلف قرارگیری در کوره ۶۵
- شکل ۷-۴- آنالیز XRD پودر زئولیت ۶۸
- شکل ۸-۴- آنالیز XRD پودر نانواکسید منگنز سنتز شده در دمای ۹۰۰°C ۶۹
- شکل ۹-۴- تصویر SEM از سطح مقطع داخلی G-Zeolite در بزرگنمایی‌های مختلف ۷۱
- شکل ۱۰-۴- تصویر SEM از سطح مقطع داخلی MG-Zeolite در بزرگنمایی‌های مختلف ۷۲
- شکل ۱۱-۴- تصویر SEM از سطح بیرونی G-Zeolite در بزرگنمایی‌های مختلف ۷۳

- شکل ۴-۱۲- تصویر SEM از سطح بیرونی MG-Zeolite در بزرگنمایی‌های مختلف..... ۷۴
- شکل ۴-۱۳- تصویر SEM نانوذرات اکسید منگنز بر روی MG-Zeolite..... ۷۵
- شکل ۴-۱۴- آنالیز صفحه‌ای EDX سطح مقطع داخلی MG-Zeolite..... ۷۷
- شکل ۴-۱۵- آنالیز صفحه‌ای EDX سطح بیرونی MG-Zeolite..... ۷۷
- شکل ۴-۱۶- آنالیز صفحه‌ای EDX نحوه توزیع عناصر بر روی سطح مقطع داخلی MG-Zeolite..... ۷۸
- شکل ۴-۱۷- آنالیز صفحه‌ای EDX نحوه توزیع عناصر بر روی سطح بیرونی MG-Zeolite..... ۷۹
- شکل ۴-۱۸- طیف FT-IR جاذب‌های Zeolite، G-Zeolite و MG-Zeolite..... ۸۰
- شکل ۴-۱۹- نتایج میکروسکوپ پلاریزان..... ۸۳
- شکل ۴-۲۰- تأثیر pH بر حذف آلومینیوم توسط جاذب‌ها..... ۸۵
- شکل ۴-۲۱- تأثیر زمان بر حذف آلومینیوم توسط جاذب Zeolite..... ۸۸
- شکل ۴-۲۲- تأثیر زمان بر حذف آلومینیوم توسط جاذب G-Zeolite..... ۸۹
- شکل ۴-۲۳- تأثیر زمان بر حذف آلومینیوم توسط جاذب MG-Zeolite..... ۹۰
- شکل ۴-۲۴- تأثیر دوز جاذب بر حذف آلومینیوم توسط جاذب Zeolite..... ۹۲
- شکل ۴-۲۵- تأثیر دوز جاذب بر حذف آلومینیوم توسط جاذب G-Zeolite..... ۹۳
- شکل ۴-۲۶- تأثیر دوز جاذب بر حذف آلومینیوم توسط جاذب MG-Zeolite..... ۹۴
- شکل ۴-۲۷- تغییرات Ce/q_e برحسب Ce به‌منظور بررسی ایزوترم جذب مدل لانگمویر..... ۹۶
- شکل ۴-۲۸- تغییرات $Ln(q_e)$ برحسب $Ln(Ce)$ به‌منظور بررسی ایزوترم جذب مدل فروندلیچ..... ۹۶
- شکل ۴-۲۹- تغییرات $Ln(q_e)$ برحسب ϵ^2 به‌منظور بررسی ایزوترم جذب مدل D-R..... ۹۷
- شکل ۴-۳۰- تغییرات q_e برحسب $Ln(Ce)$ به‌منظور بررسی ایزوترم جذب مدل تمکین..... ۹۷
- شکل ۴-۳۱- مدل سینتیک مرتبه صفر برای حذف آلومینیوم‌ها توسط جاذب‌ها..... ۱۰۱
- شکل ۴-۳۲- مدل سینتیک شبه مرتبه اول برای حذف آلومینیوم‌ها توسط جاذب‌ها..... ۱۰۳
- شکل ۴-۳۳- مدل سینتیک شبه مرتبه دوم برای حذف آلومینیوم‌ها توسط جاذب‌ها..... ۱۰۴

فهرست جداول

جدول ۴-۱- نتایج حاصل از آنالیز XRD پودر زئولیت مورد استفاده در این تحقیق.....	۶۶
جدول ۴-۲- نتایج حاصل از آنالیز XRD پودر نانواکسید منگنز سنتز شده در دمای 900°C	۶۷
جدول ۴-۳- مواد معدنی خانواده زئولیت.....	۶۷
جدول ۴-۴- آنالیز عنصری EDX برای جاذب MG-Zeolite.....	۷۶
جدول ۴-۵- پیک‌های جذبی طیف FT-IR و گروه‌های عاملی مربوط به آنها برای جاذب‌های Zeolite و G-Zeolite.....	۸۱
جدول ۴-۶- پیک‌های جذبی طیف FT-IR و گروه‌های عاملی مربوط به آنها برای جاذب‌های Zeolite و MG-Zeolite.....	۸۲
جدول ۴-۷- مقادیر ثابت ایزوترم‌های جذب محاسبه‌شده برای جاذب‌های Zeolite، G-Zeolite و MG-Zeolite.....	۹۹
جدول ۴-۸- مقادیر ثابت مدل‌های سینتیک جذب محاسبه‌شده برای جاذب Zeolite.....	۱۰۵
جدول ۴-۹- مقادیر ثابت مدل‌های سینتیک جذب محاسبه‌شده برای جاذب G-Zeolite.....	۱۰۶
جدول ۴-۱۰- مقادیر ثابت مدل‌های سینتیک جذب محاسبه‌شده برای جاذب MG-Zeolite.....	۱۰۷
جدول ۵-۱- خلاصه نتایج فرآیند جذب.....	۱۱۳

فصل اول

کلیات

۱-۱ مقدمه

رشد فزاینده‌ی جمعیت جهان و گسترش شهرنشینی، باعث مطرح شدن مسائلی در خصوص بهره‌برداری درست و اصولی از منابع آب شیرین در سطح بین‌المللی شده است. با توجه به محدودیت منابع آب شیرین و لزوم وجود آب در حیات بشر، جلوگیری از آلودگی منابع آبی و داشتن آبی با کیفیت مطلوب اهمیت ویژه‌ای پیدا می‌کند. طی سالیان اخیر به دلیل کم‌توجهی و عدم آگاهی بشر، میلیون‌ها تن از فضولات و مواد سمی از طریق حل شدن و جدا شدن آن‌ها از رسوبات، یا از طریق فاضلاب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی وارد منابع آب شیرین شده و باعث آلودگی این منابع شده است (Salman, 2009). هرگونه تغییر در خصوصیات آب، هوا و خاک که باعث ایجاد اثری ناخوشایند بر روی سلامت انسان، جانوران و محیط-زیست گردد را آلودگی می‌گویند (Peavy et al, 1985).

آلودگی آب حتی در میزان کم، مثل بو یا طعم آب به سرعت مشخص می‌گردد. این آلودگی‌ها بیشتر توسط انسان و به واسطه پیشرفت روزافزون تکنولوژی صورت می‌گیرد. مهم‌ترین آلاینده‌های منابع آبی عبارت‌اند از:

۱- زباله‌های متقاضی اکسیژن

۲- مواد غذایی گیاهی

۳- پساب‌های صنعتی و پساب‌های داغ نیروگاهی

۴- کودهای شیمیایی و حشره‌کش‌ها

۵- شوینده‌های ساختگی

۶- ترکیب‌های آلی فرار و ذره‌های معلق در رسوبات

۷- باکتری‌ها و عوامل بیماری‌زا

۸- مواد نفتی و روغنی

۹- مواد پرتوزا (راديوآكتيو)

برخی از زباله‌ها مانند فاضلاب خام بیش از یک منبع آلاینده دارند و از منابعی همچون زباله‌های متقاضی اکسیژن، عوامل بیماری‌زا، مواد غذایی گیاهی و مواد مختلف دیگر تشکیل شده‌اند؛ بنابراین تداخل صورت گرفته بین این منابع آلاینده اجتناب‌ناپذیر است (عرفان منش و افیونی، ۱۳۹۴).

فلزات تا حدودی به صورت محلول در آب وجود دارند، ولی برخی از فلزات وجود دارند که حتی مقدار بسیار کمی از آن‌ها می‌تواند سلامت انسان را به خطر انداخته و به عنوان یک عامل سمی تلقی شود (Peavy et al, 1985). یون‌های فلزات در محیط زیست قابلیت تجمع زیستی دارند، بنابراین اثر سمیت آن‌ها در جانوران سطوح بالاتر زنجیره غذایی بیشتر نمود پیدا می‌کند (Ahluwalia and Goyal 2007). آلومینیوم یکی از این فلزات سمی است که اگر غلظت آن از مقدار مجاز 0.2 mg/L در آب بیشتر شود، برای سلامت انسان و جانوران ایجاد خطر می‌کند، همچنین غلظت بالای آلومینیوم در آب باعث ایجاد کدورت می‌شود (EPA, 2018).

به منظور تصفیه آب در سال‌های گذشته استفاده از تکنولوژی نانو با توجه به پتانسیل بالا در تغییر و تحول در محیط و جذب سطحی آلاینده‌ها و فلزات سنگین مورد توجه قرار گرفته است. امروزه به منظور پیشبرد اهداف زیست محیطی از جمله حذف آلاینده‌های آلی و یون‌های فلزی درون آب و فاضلاب از تکنولوژی نانو استفاده می‌گردد (Chen et al, 2010, Zhang et al, 2003).

تحقیق حاضر با هدف بررسی و مقایسه عملکرد جاذب‌های زئولیت، زئولیت دانه‌ای و زئولیت دانه‌ای با پوشش نانوذره اکسید منگنز در حذف آلومینیوم محلول از محلول‌های آبی و کاهش خطرات ناشی از آلومینیوم موجود در آب آشامیدنی بر روی سلامتی انسان و بهبود کیفیت آب صورت گرفته است.

۱-۲ بیان مساله

امروزه رشد جمعیت و صنایع باعث ورود مقدار بسیار زیادی از آلودگی‌ها به منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی شده است. آلودگی آب‌ها به وسیله فلزات سنگین یکی از دغدغه‌های محیط‌زیستی در جهان است که به دلیل فعالیت‌هایی همچون بهره‌برداری از معادن، صنعتی شدن و شهرنشینی در کل کره زمین گسترش پیدا کرده است (Rostami and Joodaki, 2002). با توجه به پیشرفت روزافزون در زمینه اندازه‌گیری دقیق غلظت یون‌های فلزی و شناخت تأثیرات منفی فلزات سنگین بر سلامت انسان در گذر زمان، مراجع قانون‌گذار بین‌المللی استانداردهایی را به منظور حداکثر غلظت مجاز عناصر فلزی درون آب آشامیدنی تدوین نمودند. به طور مثال سازمان حفاظت از محیط‌زیست ایالت متحده آمریکا (EPA) در سال ۲۰۱۸ حداکثر غلظت مجاز آلومینیوم برای آب آشامیدنی را ۰/۲ میلی‌گرم بر لیتر تعیین کرده است (EPA, 2018). آلومینیوم یکی از فلزاتی است که وجود آن در آب می‌تواند باعث بروز مشکلاتی گردد. منبع اصلی زمین‌زاد این فلز، آلومینیوم موجود در مواد معدنی خاک می‌باشد که به واسطه افزایش اسیدیته‌ی خاک توسط باران‌های اسیدی، حل شده و وارد منابع آب آشامیدنی می‌شود، علاوه بر باران‌های اسیدی برخی فعالیت‌های بشرزاد از جمله جنگل‌زدایی یا فعالیت‌های شدید کشاورزی به دلیل استفاده از کودهای شیمیایی، استفاده نادرست از سولفات آلومینیوم به عنوان منعقدکننده در تصفیه‌خانه‌های آب و همچنین پساب‌های صنعتی می‌توانند در کیفیت آب‌های سطحی و زیرزمینی تأثیر گذاشته و سبب افزایش غلظت آلومینیوم در منابع آبی گردند (شریعت پناهی، ۱۳۸۰، Gautheir et al, 2000). روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی از جمله روش‌هایی هستند که در زمینه پاک‌سازی انواع آلودگی‌ها از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این راستا می‌توان به جذب سطحی به عنوان یکی از فرآیندهای فیزیکو شیمیایی اشاره کرد (Metcalf and Eddy, 2002).

با توجه به موارد گفته شده و اهمیت بالای اثرات منفی حضور آلومینیوم در محلول‌های آبی، تحقیق پیش-رو بر مبنای استفاده از روش جذب، امکان استفاده از نانوذره اکسید منگنز خوابانده شده بر روی زئولیت دانه‌ای در جذب آلومینیوم از محلول‌های آبی را مورد بررسی قرار داده و به بهینه‌سازی این فرآیند پرداخته است.

۳-۱ ضرورت انجام تحقیق

افزایش جمعیت جهان و گسترش صنعت سبب افزایش مصرف آب گردیده است. با توجه به محدودیت منابع آبی، محافظت و پاک‌سازی منابع آبی در برابر آلودگی‌ها امری ضروری است. فلزات سنگین یکی از آلاینده‌های خطرناکی هستند که به‌وسیله منابع زمین‌زاد و یا فعالیت‌های بشر می‌توانند وارد منابع آبی شده و آنها را آلوده کنند.

آلومینیوم عنصری است با عدد اتمی ۱۳ و چگالی ۲/۷ گرم بر سانتی‌متر مکعب که به مقدار زیادی در پوسته زمین در ترکیب‌های مختلف (اکسیژن، فلوئور، سیلیس و ...) دیده می‌شود و به‌ندرت در شکل آزاد خود یافت می‌شود. در صورتی که میزان آلومینیوم در آب بر اثر ورود پساب‌های صنعتی، باران‌های اسیدی و فرآیند تصفیه آب از حد مجاز یعنی ۰/۲ میلی‌گرم بر لیتر، فراتر برود آلومینیوم خاصیت سمی پیدا کرده و باعث ایجاد عوارض سویی در انسان می‌شود (Bakar et al, 2010, EPA, 2018). ازجمله این عوارض و بیماری‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد (Mclachlan et al, 1985):

❖ آلزایمر

❖ پارکینسون

❖ بیماری‌های عصبی

❖ بیماری‌های کلیوی

با توجه به سمیت و خطرات ناشی از وجود آلومینیوم درون آب برای انسان و محیط زیست و به منظور پاک سازی بهتر و مؤثرتر آلومینیوم از محلول های آبی مطالعات زیادی انجام گردیده است. از جمله متداول ترین روش ها به منظور حذف آلومینیوم می توان به تبادل یونی، ته نشینی، انعقاد، جذب، استخراج فاز جامد (SPE)¹، فرآیندهای غشایی و ... اشاره کرد (Othman et al, 2010, Ghazy et al, 2005, GhashghaieePour et al, 2014). از بین روش های ذکر شده، فرآیند جذب به دلیل عملکرد آسان، مصرف کم انرژی، نگهداری ساده، ظرفیت جذب بالا و کارایی زیاد مورد توجه بیشتری قرار گرفته است (Zhou et al, 2004, Kandasamy, 2009).

با توجه به محدودیت منابع آب، اثرات سوء و ضرورت حذف عناصر سمی از منابع آبی، انجام پژوهش هایی به منظور حذف این عناصر ضرورت پیدا می کند.

۱-۴ اهداف تحقیق

هدف کلی این تحقیق عبارت است از: " حذف آلومینیوم از محلول آبی با استفاده از نانوذره اکسید منگنز خوابانده شده بر روی زئولیت دانه ای در سیستم بسته".

در پژوهش حاضر همچنین اهداف جزئی زیر مورد بررسی قرار می گیرد:

❖ بررسی تأثیر پارامترهای مؤثر در مقدار جذب آلومینیوم توسط زئولیت دانه ای پوشیده شده با

نانوذره اکسید منگنز، زئولیت دانه ای و پودر زئولیت

❖ پارامتر pH

❖ پارامتر مدت زمان تماس محلول با جاذب

❖ پارامتر میزان دوز جاذب

¹ Solid phase extraction

- ❖ پارامتر غلظت اولیه آلومینیوم در محلول
- ❖ مقایسه عملکرد جاذب‌های استفاده شده در جذب آلومینیوم
- ❖ مطالعه ایزوترم‌های جذب و محاسبه ثابت‌های هر ایزوترم برای فرآیند جذب انجام‌شده توسط جاذب در شرایط بهینه و تفسیر فرآیند
- ❖ مطالعه سینتیک‌های جذب و محاسبه ثابت‌های هر سینتیک برای فرآیند جذب انجام‌شده توسط جاذب در شرایط بهینه
- ❖ بررسی خصوصیات جاذب‌ها با استفاده از نتایج آنالیزهای FTIR, XRD, EDX, FESEM.

۵-۱ روش انجام تحقیق

مراحل انجام تحقیق حاضر به‌قرار زیر می‌باشد:

- ۱- مطالعه کتابخانه‌ای و بررسی تحقیقات پیشین
- ۲- انتخاب جاذب مناسب و بررسی اولیه قابلیت جذب و عمل‌آوری و اصلاح جاذب
- ۳- تهیه مواد شیمیایی
- ۴- انجام آزمایش‌های مراحل بهینه‌سازی فرآیند جذب توسط جاذب‌ها
- ۵- تفسیر فرآیند جذب با انجام آزمایش‌های تکمیلی و دستگاهی
- ۶- تجزیه و تحلیل و ترسیم گراف‌ها
- ۷- مطالعه ایزوترم و سینتیک جذب در فرآیندهای انجام‌شده و تجزیه و تحلیل مقادیر به‌دست‌آمده برای ثابت‌های ایزوترم و سینتیک جذب
- ۸- بحث و نتیجه‌گیری و تکمیل پایان‌نامه

۱-۶ ساختار پایان نامه

فصل اول: کلیات

در این فصل محدودیت منابع آبی، آلودگی این منابع توسط فلزات سمی از جمله آلومینیوم و منابع آلاینده آب، بیان مساله و ضرورت انجام تحقیق، اهداف تحقیق، روش تحقیق و ساختار پایان نامه مورد بررسی قرار گرفته است.

فصل دوم: مروری بر تحقیقات پیشین

در این بخش به معرفی آلومینیوم و راه‌های انتقال آن به منابع آب شرب، تأثیرات آلومینیوم بر سلامت انسان و بیماری‌های ناشی از آن، تکنولوژی نانو و محیط‌زیست، نانو اکسیدهای فلزی، فرآیند جذب و در نهایت مروری بر تحقیقات پیشین در خصوص حذف آلومینیوم از محلول‌های آبی با روش‌های مختلف پرداخته شده است.

فصل سوم: مواد و روش‌ها

در این قسمت به معرفی مواد و روش‌هایی که به منظور انجام آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند پرداخته شده است.

فصل چهارم: نتایج و بحث

در این فصل به بیان نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها به صورت نمودارها، گراف‌ها و جداول و تحلیل و تفسیر علمی آنها پرداخته شده است.

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

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

فصل دوم

مروری بر

تحقیقات پیشین

۱-۲ مقدمه

امروزه آلودگی منابع محیط‌زیست به‌خصوص منابع آبی و همچنین پاک‌سازی این منابع به یکی از دغدغه‌های دانشمندان تبدیل گردیده است. گام نخست در هر پژوهش کسب اطلاعات لازم، از طریق مطالعه و کاوش در تحقیقات پیشین می‌باشد. در این فصل ابتدا به معرفی آلومینیوم، اثرات آلومینیوم بر سلامت انسان، تعریفی از نانوتکنولوژی، تعریف فرآیند جذب و انواع فرآیند جذب پرداخته شده است. در انتهای این فصل نیز مروری بر مطالعات پیشین در مورد حذف آلومینیوم از محلول‌های آبی صورت گرفته است.

۲-۲ آلومینیوم

آلومینیوم سومین عنصر فراوان در زمین است که در سال ۱۷۶۱ کشف گردید و حدود ۸ درصد از اجزای پوسته زمین را تشکیل می‌دهد (Oteiza et al, 2004). برخی از خصوصیات آلومینیوم در ذیل آورده شده است:

❖ چگالی کم

❖ مقاومت کششی بالا

❖ قابلیت چکش‌خواری

❖ هدایت الکتریکی و حرارتی بالا

❖ قابلیت بازیافت آسان (Aly et al, 2014).

آلومینیوم بعد از آهن یکی از پرکاربردترین فلزات است که در تمام بخش‌های صنعت از جمله حمل‌ونقل، بسته‌بندی، ساختمان، خطوط انتقال الکتریکی، ماشین‌آلات و تصفیه آب شرب کاربرد دارد (Ghazy et al, 2005) ولی باین‌حال یک عنصر سمی و غیرضروری برای انسان است. برخی از عوامل زمین‌زاد و بشرزاد

می‌توانند باعث افزایش میزان آلومینیوم گردد، ازجمله: استفاده از آلومینیوم در داروها (Oteiza et al, 2004)، آلومینیوم باقی‌مانده ناشی از فرآیند انعقاد در تصفیه آب آشامیدنی، خورده شدن ظروف آلومینیومی مخازن و لوله‌های انتقال آب (شریعت پناهی، ۱۳۸۰)، باران اسیدی و اسید زهکشی معادن که با ورود به خاک و کاهش pH خاک سبب حل شدن آلومینیوم درون خاک و وارد شدن آن به منابع آب آشامیدنی می‌شود (Evangelou, 1998). فرآیندهای مذکور می‌توانند غلظت آلومینیوم را به مقدار زیادی در محلول‌های آبی افزایش داده و باعث ایجاد خطراتی برای سلامت انسان و موجودات آبی شوند (عرفان منش و افیونی، ۱۳۹۴).

۲-۱-۲ روش‌های حذف آلومینیوم از آب

به‌منظور حذف آلومینیوم از محلول‌های آبی روش‌های مختلفی وجود دارد، در ادامه به چند نمونه از این روش‌ها اشاره می‌شود:

تبادل یونی

رزین‌های تبادل یونی، ذرات جامدی هستند که می‌توانند یون‌های نامطلوب در محلول را با همان مقدار اکی‌والان از یون مطلوب با بار الکتریکی مشابه جایگزین کنند. لازم به یادآوری است که رزین‌های تبادل یونی، رزین‌های سنتزی هستند که از پلیمریزاسیون ترکیبات آلی حاصل‌شده‌اند و در آب غیرمحلول می‌باشند. ضمن اینکه فضای کافی در شبکه آنها وجود دارد تا یون‌ها بتوانند به سهولت در شبکه جامد رزین وارد یا خارج شوند و اگر در تماس با محلول قرار گیرند یون متحرک موجود در ساختمان رزین و یون موجود در آب می‌توانند محل خود را تعویض کنند، به‌طوری‌که هم آب و هم رزین همواره از نظر الکتریکی خنثی بمانند. این فرآیند به دلیل مزایای زیادی که دارد ازجمله ظرفیت تصفیه بالا و راندمان جذب زیاد، به‌طور گسترده‌ای در حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده مورد استفاده قرار می‌گیرد (Kang et al, 2004).

عثمان^۲ و همکاران از روش تبادل یونی به منظور حذف آلومینیوم از آب استفاده نمودند. آنها از دو رزین شیمیایی Iontosorb (IO) و Asid Polihidroksamik (PHA) به عنوان جاذب استفاده کردند. در این تحقیق اثر ۴ پارامتر: pH، مدت زمان هم زدن، اثر غلظت آلومینیوم و تأثیر مقدار رزین بر حذف آلومینیوم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که شرایط بهینه به منظور حذف آلومینیوم برای رزین IO به صورت زیر است: pH در محدوده ۹-۴، محدوده غلظت آلومینیوم ۵۰۰-۵۰ ppb، مقدار رزین مورد نیاز ۲۰۰ mg و مدت زمان هم زدن ۲۰ دقیقه. شرایط بهینه برای رزین PHA به صورت زیر است: pH در محدوده ۸-۵، محدوده غلظت آلومینیوم ۵۰۰-۱۵۰ ppb، مقدار رزین مورد نیاز ۲۰۰ mg و مدت زمان هم زدن ۲۰ دقیقه. درصد حذف برای هر دو رزین در شرایط مطلوب بیش از ۹۵٪ مشاهده گردید (Othman et al, 2010).

انعقاد

انعقاد، غیر متحرک کردن کلوئیدها توسط خنثی کردن نیروها می باشد و زمانی اتفاق می افتد که یک ماده شیمیایی یا منعقدکننده به آب اضافه شود. ماده منعقدکننده مواد کلوئیدی موجود در آب را به هم متصل می کند و به شکل توده های کوچکی در می آورد که فлак نامیده می شوند (Lakherwal, 2014).

ته نشینی

ته نشینی، مؤثرترین و به مراتب پرکاربردترین فرآیندی است که در صنعت مورد استفاده قرار می گیرد، به دلیل اینکه نسبتاً ساده و کم هزینه است. در فرآیند ته نشینی (رسوب دهی)، واکنش شیمیایی با یون های فلزات سنگین انجام گرفته و رسوبات غیرقابل حل تشکیل می شوند. رسوبات تشکیل شده توسط فرآیند رسوب گذاری یا فیلتراسیون از محیط خارج می شوند. آب تصفیه شده به این روش برای تخلیه به محیط و یا استفاده مجدد مناسب است (Fu and Wang, 2011).

² Othman

رودیل^۳ و همکاران با استفاده از روش ته‌نشینی و بهره‌گیری از دی سدیم فسفین (NaL)، آلومینیوم را از آب حذف کردند. اضافه کردن اسید به محلول اولیه حذف آلومینیوم را کاهش داد. آزمایش‌ها در دمای 22 ± 1 درجه سانتی‌گراد انجام شد. اثر pH اولیه بین ۱ تا ۷ و نسبت مولی NaL به آلومینیوم از ۰ تا ۶ مورد بررسی قرار گرفت. مدت‌زمان ثابت برای کلیه آزمایش‌ها ۲۴ ساعت در نظر گرفته شد. در شرایط بهینه pH اولیه معادل ۲/۷۵ و نسبت مولی NaL/Al معادل ۳، حذف ۱۰۰ درصدی آلومینیوم گزارش گردید (Rodil et al, 2004).

استخراج فاز جامد SPE

استخراج فاز جامد یک فرآیند جداسازی است. در این روش یکی از اجزا بر اساس خواص فیزیکی یا شیمیایی آن در حلال حل شده یا به‌صورت سوسپانسیون در می‌آید. از این روش برای تغلیظ و جداسازی نمونه‌ها استفاده می‌شود. می‌توان از این روش در جداسازی اجزا خون، آب و خاک استفاده نمود (Sigma-Aldrich, 1998).

قشقایی‌پور^۴ و همکاران حذف آلومینیوم از آب آشامیدنی و پساب‌های صنعتی با استفاده از روش استخراج فاز جامد به‌وسیله کربن فعال را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق، جذب یون‌های آلومینیوم در شرایط مختلف از جمله: غلظت آلومینیوم، زمان تماس، تأثیر الکترولیت‌ها و pH بر جذب یون‌های آلومینیوم مورد بحث قرار گرفت. نتایج نشان داد بیشترین میزان حذف آلومینیوم برای یک محلول ۵۰ میلی‌لیتری، در مدت‌زمان ۵ دقیقه و pH در محدوده ۴-۸ حاصل می‌گردد. همچنین این تحقیق نشان داد که روند جذب آلومینیوم به کربن فعال یک واکنش گرماگیر و خودبه‌خودی می‌باشد (GhashghaieePour et al, 2014).

³ Rodil

⁴ GhashghaieePour

جذب

امروزه به عنوان یک روش مؤثر، اقتصادی و دوستدار محیط زیست برای تصفیه فلزات سنگین از آب های آلوده تشخیص داده شده است. این روش قابلیت تصفیه حجم زیادی از رواناب های آلوده را خواهد داشت. علاوه بر این به دلیل اینکه جذب سطحی گاهی اوقات برگشت پذیر است، جاذب ها می توانند احیا شوند. جذب اساساً یک فرآیند انتقال جرم است که توسط آن ماده از فاز مایع به سطح یک جامد منتقل می شود و با واکنش های فیزیکی و شیمیایی محدود می گردد (Tripathi and Ranjan, 2015).

فرآیندهای غشایی (اولترافیلتراسیون، الکترو دیالیز و اسمز معکوس)

اولترافیلتراسیون

اولترافیلتراسیون (UF)⁵ یک نوع از فیلتراسیون غشایی است که در آن فشار هیدرواستاتیک نیروهای مایع در مقابل یک غشاء نیمه تراوا قرار دارد. غشاء نیمه تراوا از یک لایه نازک تشکیل شده که قادر به جدا کردن مواد تا زمانی که یک نیروی محرکه در سراسر غشاء وجود دارد می باشد. فرآیندهای غشایی به طور فزاینده ای برای حذف باکتری ها و دیگر میکروارگانیسم ها، مواد، ذرات و مواد آلی طبیعی به کار می رود که می تواند رنگ، بو و محصولات حاصل از گندزدایی آب را از بین ببرد. اولترافیلتراسیون اصولاً یک روش جداکننده برای آب با فشار پایین است. فیلترهای UF معمولاً در فشارهای مختلف بین ۰/۵ تا ۱ بار عمل می کنند و دارای منافذی بین ۰/۱ تا ۱ میکرون می باشند؛ بنابراین ممبران های UF از عبور ذرات بزرگ تر از تقریباً ۰/۱ تا ۱ میکرون جلوگیری می کند (Landaburu-Aguirre et al, 2009).

⁵ Ultra Filtration

الکترودیالیز

الکترودیالیز، بر پایه کاهش الکتروشیمیایی گونه‌های کلوئیدی و حل‌شده از عناصر فلزی است که از طریق نفوذ غشاهای تبادل یون نیمه‌تراوا بین دو مایع تحت تأثیر پتانسیل الکتریکی انجام می‌گیرد (Prabhu and Prabhu, 2018). در این روش با به‌کارگیری پتانسیل الکتریکی، کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در محلول به‌سوی الکترودها حرکت می‌کنند. در بیشتر روش‌های الکترودیالیز از غشاهای تبادل یونی استفاده می‌گردد (Coman et al, 2013).

اسمز معکوس

فرآیندی است که در آن از یک غشای نیمه‌تراوا استفاده می‌شود. در واقع به جریان اجازه می‌دهد تا حین عبور از آن تصفیه شود. در الکترودیالیز یون‌های ماده حل‌شده هستند که از غشا عبور می‌کنند، درحالی‌که در این سیستم مولکول‌های آب هستند که از غشاها عبور می‌کنند. در این فرآیند غشا بر روی یک پارچه فیلتر نصب‌شده و فشار برای جداسازی طرف متمرکز (حاوی ناخالصی) و سمت رقیق‌شده (حاوی آب خالص) اعمال می‌شود (Toor, 2011).

۲-۲-۲ آلومینیوم در محیط زیست

آلومینیوم به مقدار زیادی در پوسته زمین همراه با ترکیبات مختلف (اکسیژن، فلوئور، سیلیس و غیره) یافت می‌شود و در بدن موجودات زنده آلومینیوم در مقادیر کمی به شکل عنصری وجود دارد (Bakar et al, 2010). آلومینیوم در سه شکل مختلف: به‌صورت معلق، محلول و ذرات آلومینیوم در آب وجود دارد. حلالیت آلومینیوم وابسته به pH محلول است. در $pH < 5$ آلومینیوم به‌صورت Al^{3+} می‌باشد، با افزایش pH به‌صورت $Al(OH)^{2+}$ و $Al(OH)^{+}_2$ بوده و در محدوده $pH = 6.5-8.5$ به‌صورت $Al(OH)_3$ رسوب می‌کند. در pH های خیلی بالا این رسوب حل‌شده و به‌صورت $Al(OH)_4^-$ محلول در می‌آید (Aly et al, 2014).

۲-۲-۳ تأثیرات آلومینیوم بر سلامت انسان

آلومینیوم یکی از عناصر فراوان در پوسته زمین و غیرضروری برای بدن انسان است. آلومینیوم می‌تواند از طریق آب، غذا، گردوغبار هوا، استفاده از محصولات آرایشی و داروها وارد بدن انسان گردد (Mortada et al, 2017). اگر میزان آلومینیوم از حد مجاز بیشتر شود طی مدت‌زمان طولانی ممکن است بر سلامت افراد تأثیر بگذارد، چون پیشرفت بیماری‌های ناشی از تجمع آلومینیوم در ارگان‌های بدن ممکن است به یک فرآیند مستمر چندساله نیاز داشته باشد (Bakar et al, 2010). آب بیشترین پتانسیل انتقال آلومینیوم به بدن انسان را دارد، به همین علت کنترل میزان آلومینیوم در آب آشامیدنی امری مهم محسوب می‌گردد (Rondeau et al, 2000). زمانی که آلومینیوم وارد بدن انسان می‌شود در بافت‌های مختلف بدن انسان مانند استخوان‌ها، ریه و مغز ذخیره می‌شود و مقداری از آن به‌وسیله دستگاه گوارش وارد خون می‌گردد (Bakar et al, 2010).

شایع‌ترین بیماری ناشی از وجود و تجمع آلومینیوم آلزایمر^۶ است که با رسوب آلومینیوم در مغز انسان سبب زوال عقلی و مرگ عصبی می‌شود (Rondeau et al, 2000). ازجمله سایر بیماری‌های مرتبط با مصرف آلومینیوم می‌توان به پارکینسون^۷، اسکروز جانبی آمیوتروفیک^۸، کم‌خونی^۹، نرمی استخوان^{۱۰} و نارسایی کلیه^{۱۱} اشاره کرد. به‌خصوص بیماران با نارسایی کلیه که دیالیز انجام می‌دهند، نبایستی در معرض آلومینیوم قرار بگیرند چون سبب مرگ این افراد می‌شود (Kawahara, 2005). متأسفانه امروزه آلزایمر به‌طور قابل‌توجهی در سنین پایین‌تر در حال افزایش است. حذف آلومینیوم از محلول‌های آبی در عدم ابتلا و کاهش پیشرفت بیماری‌های عصبی و آلزایمر مؤثر است (Mclachlan et al, 1985).

⁶ Alzheimer

⁷ Parkinson

⁸ Amyotrophic lateral sclerosis

⁹ Anemia

¹⁰ Rickets

¹¹ Kidney failure

۲-۳ نانو تکنولوژی و محیط زیست

فن آوری و مطالعه ذرات در سطح اتمی و مولکولی و در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر را نانوتکنولوژی می‌گویند. به بیان ساده‌تر استفاده کاربردی از مواد با اندازه بسیار کوچک که می‌توانند از خود اثرات فیزیکی و شیمیایی جدیدی بروز دهند را نانوتکنولوژی گویند (Zhang et al, 2003, Battacharjee, 2016). نانوتکنولوژی در رشته‌هایی مانند مهندسی مواد، پزشکی، داروسازی، دامپزشکی، شیمی، مهندسی مکانیک، مهندسی برق و مهندسی محیط زیست مورد استفاده قرار می‌گیرد. در رشته مهندسی محیط زیست می‌توان از این فناوری به منظور حذف آلاینده‌های خطرناک، به عنوان عامل تصفیه کننده و ساختارهای غشایی به منظور فیلتراسیون آب استفاده کرد (Xu et al, 2012, Mauter and Elimelech, 2008). نانوذرات به موادی گفته می‌شود که یکی از ابعاد آنها حداقل اندازه‌ای بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر داشته باشد (Gupta and Gupta, 2005). از جمله خواص نانوذرات می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

❖ اندازه بسیار کوچک

❖ نسبت سطح به حجم زیاد

❖ در برخی گونه‌ها خاصیت مغناطیسی

❖ سازگار بودن با محیط زیست (Xu et al, 2012).

در اغلب موارد رابطه سطح مخصوص ذرات با سرعت واکنش جذب یک رابطه مستقیم است. افزایش سطح مخصوص با ریز بودن ذرات رابطه مستقیم دارد، بنابراین هرچه ذرات ریزتر باشند سرعت واکنش جذب افزایش خواهد یافت (Zhang et al, 2003). سطح ویژه بالا، راندمان جذب بالا، واکنش پذیری بالا، وجود مکان‌های فعال و توانایی پراکنده شدن در محلول‌های آبی باعث شده تا از نانوذرات به طور وسیعی در جذب سطحی استفاده گردد. ماده‌ای که به شکل نانو درآمده است توانایی جذب و واکنش پذیری بهتر و بالاتری نسبت به اندازه معمولی همان ماده دارد و می‌تواند به وسیله واکنش‌های اکسیداسیون و احیا،

تخریب آلاینده را آسان تر کند (Kanel et al, 2005, Trujillo et al, 2014). با توجه به پیشرفت نانو تکنولوژی، در سال های گذشته به منظور بهبود و تحقق اهداف زیست محیطی از این فناوری استفاده شده است. از جمله فناوری های جدید به منظور حذف آلودگی های آلی و یون های فلزات سنگین از آب، فاضلاب و خاک آلوده می توان به جذب سطحی و تثبیت آلاینده ها و فلزات سنگین توسط نانوذرات اشاره کرد (Chen et al, 2010, Zhang et al, 2003).

۲-۳-۱ نانو اکسیدهای فلزی

اکسیدهای فلزی در ابعاد نانو (NMOS)^{۱۲}، شامل اکسیدهای آهن، منگنز، آلومینیوم و تیتانیوم در فرم ها و حالت های مختلف می باشد که به دلیل وجود سطح بالایی که دارند، میل زیادی برای جذب فلزات سنگین از سیستم های آبی دارند. اندازه و شکل اکسیدها می تواند بر میزان جذب تأثیرگذار باشد. اشباع پایه های متخلخل توسط نانوذرات که از ذرات بزرگ تری از نانو اکسیدها تشکیل شده اند باعث افزایش کارایی نانو اکسیدهای فلزی در فرآیندهای واقعی می شود. جاذب هایی همچون کربن فعال، مواد طبیعی و ... از جمله این پایه های متخلخل هستند. بازیابی مجدد نانو اکسیدهای فلزی مسئله ای مهم است، بنابراین به دلیل امکان جداسازی نانو اکسیدها از محلول تصفیه شده با استفاده از میدان مغناطیسی، استفاده از نانو اکسیدهای مغناطیسی مورد توجه قرار گرفته است (Pant, 2013, Xu, 2006).

۲-۴ فرآیند جذب^{۱۳}

اولین استفاده شناخته شده از جذب به ۳۷۵۰ سال قبل از میلاد توسط مصری ها و سومری ها باز می گردد. آنها از زغال چوب به منظور کاهش مس، روی و قلع در تولید برنز استفاده نمودند. در حدود ۴۶۰ سال قبل از میلاد اولین استفاده از جذب برای اهداف زیست محیطی توسط فنیقی ها انجام گرفت و آنها از زغال

¹² Nano metal oxides size

¹³ Sorption

چوب برای تصفیه آب آشامیدنی استفاده کردند. اصطلاح جذب نخستین بار توسط کایسر^{۱۴} در سال ۱۸۸۱ استفاده شد. در سال ۱۹۰۹ مک بین^{۱۵} یک اصطلاح مشابه با جذب را برای جذب هیدروژن توسط کربن فعال ارائه کرد و دو اصطلاح جذب سطحی^{۱۶} و جذب عمقی^{۱۷} را مطرح نمود. در واقع می‌توان چنین بیان نمود که هرگونه انتقال مواد از سطح خارجی مواد جامد، مایع و گازها و همچنین از سطح داخلی و حفرات مواد جامد و مایع و تجمع آنها بر روی سطح یا درون ماده‌ای دیگر را جذب می‌گویند (McCabe et al, 1993).

با توجه به افزایش آلودگی‌ها، به‌ویژه آلودگی منابع آبی محققین برآن شدند تا راهکارهایی برای از بین بردن این آلودگی‌ها اتخاذ کنند. اولین فیلتر به‌منظور تصفیه آب در اروپا و آمریکا به ترتیب در سال ۱۹۲۹ و ۱۹۳۰ مورد استفاده قرار گرفت. در دهه ۴۰ میلادی کربن فعال به‌عنوان یک ماده به‌جهت تصفیه و جداسازی مواد شیمیایی به رسمیت شناخته شد. در اواخر دهه ۶۰ و ۷۰ میلادی در بسیاری از فعالیت‌ها، از کربن فعال برای از بین بردن طیف وسیعی از مواد شیمیایی موجود در آب و گاز استفاده گردید (Poulopoulos and Inglezakis, 2006).

۲-۴-۱ عوامل مؤثر بر جذب

عوامل مؤثر بر جذب که در اکثر مطالعات مورد بررسی قرار می‌گیرد عبارت‌اند از:

دما

دما به‌عنوان یک عامل مؤثر در تعیین ظرفیت جاذب، از دیگر پارامترهای مهم و تأثیرگذار در فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی جذب می‌باشد (Argun et al, 2008).

¹⁴ H.Kayser

¹⁵ J.W.McBain

¹⁶ adsorption

¹⁷ absorption

حذف آلومینیوم از محلول حاصل از سنگ‌شویی لیپیدولیت با افزودن آمونیوم توسط لی^{۱۸} و همکاران مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه حلالیت با بالا رفتن دما، افزایش می‌یابد و موجب افزایش غلظت Al^{3+} می‌شود، بنابراین به‌منظور حذف Al^{3+} بایستی دما را پایین آورد. در این تحقیق دمای محلول از ۳۳۳/۲ درجه کلون به ۲۷۸/۲ درجه کلون کاهش یافت. در صورتی که به محلول K_2SO_4 با نسبت مولی $(K^+/Al^{3+}) = ۰/۹۵$ اضافه گردد، درصد حذف آلومینیوم برابر با ۷۸/۵۵ به دست آمد. اگر به محلول $(NH_4)_2SO_4$ ، K_2SO_4 با نسبت مولی مشابه بالا به محلول اضافه شود، درصد حذف آلومینیوم ۸۰/۴۴ گزارش گردید (Li et al, 2016).

pH

pH اولیه محلول فاکتور مهمی در فرآیند جذب می‌باشد که می‌تواند فرآیند جذب بخصوص ظرفیت جذب را کنترل نماید (Rida et al, 2013).

غلظت جاذب

با افزایش مقدار غلظت جاذب، مکان‌های در دسترس برای جذب افزایش یافته و تعداد مولکول‌های بیشتری از آلاینده، جذب سطح جاذب می‌گردد (Worch, 2012).

غلظت اولیه آلاینده

در غلظت‌های اولیه بالاتر، مکان‌های در دسترس برای جذب نسبت به مقدار آلاینده موجود کمتر بوده و در نتیجه درصد جذب آلاینده به غلظت اولیه آن در محلول بستگی دارد.

مدت‌زمان هم‌زدن و در تماس بودن جاذب و آلاینده

مدت‌زمان تماس نیز یکی از پارامترهای مهم در جذب می‌باشد، به‌طوری که در برخی از پژوهش‌ها سرعت بالای جذب در زمان‌های ابتدایی به دلیل فراهم بودن سطح مؤثر جذب در سطح جاذب می‌باشد و پس از

¹⁸ Li

آن در ادامه کاهش سرعت فرآیند جذب ناشی از اشغال و فرسودگی مکان‌های جذب می‌باشد (Rida et al, 2013).

۲-۴-۲ انواع جذب

با توجه به نوع پیوندی که بین ماده جاذب و ماده جذب‌شونده برقرار می‌شود، می‌توان جذب را به دو گروه کلی جذب فیزیکی و جذب شیمیایی تقسیم کرد. از نظر تعداد لایه جذب هم می‌توان دو نوع جذب تک لایه و چندلایه را نام برد. پوشش سطح برای هر دو جذب تک لایه و چندلایه به‌عنوان نسبت مقدار ماده جذب‌شده به ظرفیت یک لایه تعریف شده است. در جذب تک لایه مولکول‌های جذب‌شده در تماس با لایه سطحی جاذب قرار دارند، درحالی‌که جذب چندلایه بیش از یک لایه مولکول را شامل می‌شود.

جذب فیزیکی

در جذب فیزیکی هیچ‌گونه تغییر ساختاری در مولکول‌ها وجود ندارد و نیروهای فیزیکی مانند جاذبه بین‌مولکولی و اندروالسی، نیروی الکترواستاتیکی و ... باعث در کنار هم قرار گرفتن جاذب و جذب‌شونده می‌شوند. برخی از ویژگی‌های جذب فیزیکی عبارت‌اند از:

- ۱- یک پدیده عمومی است که در هر سیستم جامد-مایع اتفاق می‌افتد.
- ۲- یک واکنش برگشت‌پذیر است یعنی خواص شیمیایی جاذب پس از جذب تغییری نمی‌کند و می‌توان از جاذب مجدداً بعد از فرآیند واجذب استفاده نمود.
- ۳- مرحله ابتدایی جذب فیزیکی شامل انرژی فعال نمی‌باشد، با این حال به آرامی انجام می‌شود و وابسته به دما است.
- ۴- جذب فیزیکی در سیستم‌های جامد-گاز با افزایش فشار گاز، افزایش می‌یابد و معمولاً با افزایش دما کاهش می‌یابد.

۵- جذب فیزیکی به صورت تک لایه و چندلایه اتفاق می افتد ولی اغلب به صورت چندلایه روی می دهد.

۶- جذب فیزیکی با شدت گرمای جذب تغییر می کند، گرمای جذب برای فرآیند جذب فیزیکی کمتر از ۱۰ کیلوکالری بر مول می باشد (Robert, 1976).

جذب شیمیایی

فرآیندی است که در آن نیروهایی مانند نیروهای قوی کووالانسی میان مولکول های ماده جذب شونده و سطح جاذب برقرار می شود. در جذب شیمیایی به دلیل ایجاد پیوند شیمیایی بین جذب شونده و سطح جاذب، تغییر ساختار مولکولی مشهود می باشد. برخی ویژگی های جذب شیمیایی عبارتند از:

- ۱- این واکنش با خاصیت شیمیایی مواد مشخص می شود.
- ۲- یک واکنش برگشتناپذیر است، به دلیل اینکه ماده جاذب توسط واکنش های شیمیایی به ماده دیگری تبدیل می شود.
- ۳- واکنش ممکن است گرمازا یا گرماگیر باشد و مقدار انرژی ممکن است از بسیار کوچک تا بسیار زیاد تغییر کند.
- ۴- در این نوع جذب، فقط جذب تک لایه اتفاق می افتد. چون مولکول های جذب شده توسط واکنش های شیمیایی به سطح پیوند خورده اند و فقط یک لایه مولکول شیمیایی تشکیل می شود.
- ۵- جذب شیمیایی با شدت گرمای جذب تغییر می کند. گرمای جذب برای فرآیند جذب شیمیایی بیش از ۲۰ کیلوکالری بر مول می باشد (Robert, 1976).

۲-۴-۳ کاربرد فرآیند جذب در محیط زیست

می توان از فرآیند جذب در موارد زیر استفاده کرد:

- حذف آب از حلال‌های آلی
 - حذف مواد آلی از آب
 - تنظیم طعم و مزه آب در تصفیه آب و فاضلاب
 - حذف رادون، سولفید هیدروژن و دیگر ترکیبات گوگرد از گازها
 - حذف فلزات سنگین از آب و خاک
 - حذف نیتروژن و فسفر از فاضلاب
 - بازیابی ترکیبات آلی فرار از جریان گاز و آب‌های زیرزمینی
- یکی از کاربردهای مهم دیگر جذب، کنترل گازهای گلخانه‌ای می‌باشد. از کربن فعال و زئولیت آب‌گریز به‌منظور جذب HCFC ها^{۱۹} استفاده می‌شود (Noble and Terry, 2004, Dabrowski, 2001).

۲-۴-۴ مزایای فرآیند جذب

ازجمله مزایای فرآیند جذب می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ⊙ راندمان حذف بالا
- ⊙ امکان حذف ترکیبات آلی مقاوم و سمی
- ⊙ امکان بازیابی ترکیبات
- ⊙ کاربرد آسان
- ⊙ قابلیت استفاده برای سیستم‌های کاملاً اتوماتیک
- ⊙ وجود جاذب‌های مختلف

¹⁹ Hydrochlorofluorocarbon

۲-۴-۵ معایب فرآیند جذب

معایب فرآیند جذب عبارت‌اند از:

- ⊙ کاهش ظرفیت جذب جاذب به‌مرور زمان
- ⊙ وجود ذرات ریز باقی‌مانده جاذب در محلول و امکان بروز مشکل
- ⊙ سرمایه اولیه زیاد
- ⊙ استفاده مجدد از جاذب (مصرف انرژی بالا) و یا دفع جاذب (تولید زباله) (Poulopoulos and Inglezakis, 2006).

۲-۵ ایزوترم‌های جذب

در یک فرآیند جذب در حال تعادل به‌منظور توصیف توزیع مولکول‌های جاذب بین فاز مایع و جامد از ایزوترم‌های جذب استفاده می‌شود. با استفاده از ایزوترم جذب می‌توان به اطلاعات مهمی همچون مکانیزم جذب و مطلوب بودن یا نبودن فرآیند جذب دست پیدا کرد (Inyinbor et al, 2016). در این پژوهش ایزوترم‌های لانگمویر^{۲۰}، فروندلیچ^{۲۱}، تمکین^{۲۲} و $D-R$ ^{۲۳} مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه معرفی می‌گردند.

۲-۵-۱ ایزوترم لانگمویر

ایزوترم لانگمویر نخست به‌منظور بررسی جذب فاز گازی بر روی سطوح جامد توسعه یافت (Langmuir, 1918). با گذشت زمان از این مدل در مورد جذب در فاز محلول نیز استفاده گردید. ایزوترم لانگمویر جذب تک لایه‌ای در سطح بیرونی جاذب را توصیف می‌کند و نشان‌دهنده توزیع تعادلی یون‌ها بین فاز

²⁰ Langmuir

²¹ Freundlich

²² Tempkin

²³ Dubinin-Radushkevitch

جامد و مایع می‌باشد. این مدل برای جذب تک لایه بر روی سطح حاوی تعداد محدودی از سایت‌های یکسان معتبر است (Dada et al, 2012). ایزوترم لانگمویر برای جذب همگن قابل استفاده است که در آن هر مولکول جاذب دارای انرژی فعال‌سازی ثابت و برابر می‌باشد (Nethaji et al, 2013). شکل خطی ایزوترم لانگمویر طبق رابطه (۱-۲) بیان شده است.

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

در این رابطه C_e (mg/L) غلظت تعادلی، q_e (mg/g) ظرفیت جذب تعادلی، q_{max} (mg/g) حداکثر جذب و K_L (L/mg) ثابت لانگمویر می‌باشد (Inyinbor et al, 2016). به‌منظور تعیین روند واکنش در شرایط مختلف ضریبی به نام ضریب جدایی^{۲۴} تعریف شده است، که می‌توان آنرا مطابق رابطه (۲-۲) بیان کرد.

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

در این رابطه K_L (L/mg) ثابت لانگمویر و C_0 (mg/L) غلظت اولیه می‌باشد. R_L یک پارامتر بدون بعد است که به‌منظور بهتر نمایش دادن پیشرفت یک واکنش مورد استفاده قرار می‌گیرد. هرچه مقدار R_L کمتر باشد، نشان‌دهنده مطلوب‌تر بودن فرآیند جذب است. مقدار R_L بیان‌کننده، ($R_L > 1$) نامطلوب، ($R_L = 1$) خطی، ($0 < R_L < 1$) مطلوب و ($R_L = 0$) غیرقابل برگشت بودن واکنش جذب می‌باشد (Stromer et al, 2017).

۲-۵-۲ ایزوترم فروندلیچ

معادله تعادل ایزوترم فروندلیچ برای توصیف داده‌های تجربی مورد استفاده قرار گرفته است. این ایزوترم یک معادله تجربی است که برای توصیف جذب چندلایه با تعامل بین مولکول‌های جذب‌شده مورد استفاده

²⁴ Separation factor

قرار می‌گیرد. ایزوترم فروندلیچ فرض می‌کند که با افزایش غلظت ماده جذب‌شونده در محلول، غلظت آن در سطح جاذب نیز افزایش می‌یابد (این امر محدود به یک لایه در جاذب نمی‌شود). این مدل برای جاذب با سطوح ناهمگن، با انرژی یکنواخت و جاذب برگشت‌پذیر استفاده می‌شود. ایزوترم فروندلیچ اولین رابطه شناخته شده معادله جاذب می‌باشد. استفاده از معادله فروندلیچ نشان می‌دهد که انرژی جاذب به‌طور اتفاقی پس از اتمام مراحل جاذب از یک جاذب کاهش می‌یابد. شکل خطی ایزوترم فروندلیچ در رابطه (۲-۳) آورده شده است (Freundlich, 1906):

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3-2)$$

در این رابطه K_f (L/mg) نشان‌دهنده ظرفیت جاذب بوده و وابسته به انرژی پیوند می‌باشد و ثابت n نیز شدت جاذب می‌باشد. K_f و n ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ هستند و به عوامل مختلفی بستگی دارند. مقدار $\frac{1}{n}$ بین ۰ و ۱ می‌باشد و درجه ناهمگنی (غیرخطی بودن) بین غلظت محلول و جاذب را نشان می‌دهد به‌طوری‌که اگر مقدار $\frac{1}{n}$ برابر با یک باشد جاذب به‌صورت خطی است؛ اگر مقدار آن کمتر از ۱ باشد، این بدان معنی است که فرآیند جاذب به‌صورت شیمیایی است؛ اگر مقدار $\frac{1}{n}$ بیشتر از ۱ باشد، جاذب یک فرآیند فیزیکی مطلوب است و اگر مقدار $\frac{1}{n}$ نزدیک به صفر باشد بیان‌کننده سطح ناهمگن بیشتر است (Gimbert et al, 2008).

۲-۵-۳ ایزوترم تمکین

ایزوترم تمکین حاوی پارامتری است که به واکنش‌های بین جاذب و ماده جذب‌شونده بستگی دارد. این ایزوترم با فرض نادیده گرفتن غلظت‌های بسیار کم و بسیار زیاد فقط برای محدوده‌ی متوسطی از غلظت معتبر است. فرض دیگر این ایزوترم بدین شرح است که گرمای جاذب تمام مولکول‌های حاضر در یک لایه

به صورت خطی کاهش می‌یابد (Dada et al, 2012). همچنین این ایزوترم توزیع یکنواخت انرژی محدود تا حداکثر انرژی پیوند را در نظر می‌گیرد. شکل خطی ایزوترم تمکین در رابطه (۴-۲) آورده شده است:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (4-2)$$

در این رابطه q_e (mg/g) ظرفیت جذب تعادلی، C_e (mg/L) غلظت تعادلی جاذب در محلول، B ثابت مرتبط با گرمای جذب است و به صورت روبرو تعریف می‌شود: $B = \frac{RT}{b}$ ؛ b (J/mol) ثابت تمکین، T (K) دمای مطلق، R (8.314 J/mol.K) ثابت جهانی گازها و A (L/g) ثابت ایزوترم تمکین می‌باشد (Inyinbor et al, 2016). برای به دست آوردن ثابت‌های این ایزوترم بایستی به وسیله اطلاعات به دست آمده از آزمایش‌ها، نمودار q_e بر حسب $\ln C_e$ را رسم نمود. در این نمودار شیب برابر با B و عرض از مبدأ نشان‌دهنده مقدار $B \ln A$ می‌باشد.

۴-۵-۲ ایزوترم D-R

ایزوترم D-R یک مدل تجربی است که به طور کلی برای نشان دادن مکانیزم جذب با توزیع انرژی گاوسی^{۲۵} در سطوح ناهمگن مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ایزوترم برای محدوده متوسطی از غلظت‌های جذب مناسب است، چون در سایر غلظت‌ها رفتار معمولی از خود نشان نمی‌دهد و در فشارهای کم از قوانین هنری^{۲۶} پیروی نمی‌کند. این مدل یک معادله تجربی است که در آن جذب از مکانیزم پرشدن حفرات پیروی می‌کند (Vijayaraghavan et al, 2006). این ایزوترم فرض می‌کند جذب به صورت چندلایه است که شامل نیروهای واندروالسی می‌شود که برای جذب فیزیکی کاربرد دارد و یک معادله اساسی است که به طور کیفی جذب گازها و بخارها بر روی جاذب‌هایی با حفرات بسیار ریز را توصیف می‌کند. معمولاً از این

²⁵ Gaussian energy distribution

²⁶ Henry's laws

ایزوترم به منظور تشخیص جذب فیزیکی و شیمیایی یون‌های فلزی استفاده می‌شود. یکی از ویژگی‌های ایزوترم D-R وابستگی این ایزوترم به دما می‌باشد، از این رو وقتی داده‌های جذب در دماهای مختلف به صورت تابعی از لگاریتم مقدار جذب ($\ln q_e$) در می‌آید و برحسب انرژی پتانسیل (ε^2) ترسیم می‌شوند، تمام داده‌های مناسب بر روی همان منحنی قرار می‌گیرند که به آن منحنی مشخصه گفته می‌شود (Ayawei et al, 2017). شکل خطی ایزوترم D-R به صورت رابطه (۵-۲) می‌باشد.

$$\ln q_e = \ln q_s - (K_{DR} \varepsilon^2) \quad (۵-۲)$$

در این رابطه q_e (mg/g) مقدار جذب در حالت تعادل، q_s (mg/g) ظرفیت اشباع، K_{DR} (mol²/K²) ثابت ایزوترم و ε هم ثابت ایزوترم می‌باشد. انرژی آزاد جذب^{۲۷} (E) به ازای هر مولکول ماده جذب‌شونده با استفاده از رابطه (۶-۲) محاسبه می‌گردد.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (۶-۲)$$

در این رابطه K_{DR} ثابت ایزوترم می‌باشد.

پارامتر ε را نیز می‌توان به وسیله رابطه زیر به دست آورد.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (۷-۲)$$

در این رابطه R (8.314 J/mol.K) ثابت جهانی گازها، T (K) دمای مطلق و C_e (mg/L) غلظت تعادلی جاذب می‌باشد (Dada et al, 2012).

²⁷ Mean Energy of Adsorption

۲-۶ سینتیک‌های جذب

با استفاده از سینتیک جذب می‌توان نرخ یون‌های فلزی که از محلول به سطح جاذب منتقل و در آن انباشته می‌شوند و کارایی فرآیند جذب را تعیین نمود. مطالعه سینتیک جذب اطلاعات مفیدی در خصوص مکانیزم جذب و سیر واکنش در اختیار ما قرار می‌دهد. زمان‌ماند (تماس) ماده جذب‌شونده با سطح جاذب به نرخ جذب واکنش وابسته می‌باشد. خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بر روی سینتیک جذب تأثیرگذار است. مطالعه این پارامتر برای درک عوامل مؤثر بر نرخ فرآیندهای شیمیایی می‌باشد. مطالعه سینتیک واکنش شیمیایی مطالعه‌ای دقیق بر روی شرایط آزمایشگاهی است که بر سرعت واکنش شیمیایی تأثیر می‌گذارد، از این رو می‌توان به زمان تعادل واکنش جذب دست پیدا کرد. سینتیک جذب اطلاعات مهمی در خصوص طراحی و مدل‌سازی فرآیندهای جذب در اختیار ما قرار می‌دهد. در این پژوهش سینتیک‌های مرتبه صفر، مرتبه اول و مرتبه دوم مورد مطالعه قرار گرفته است (Sen Gupta and Bhattachryya, 2011).

۲-۶-۱ سینتیک مرتبه صفر (معادله الوویچ^{۲۸})

معادله الوویچ بر این فرض است که سطوح جامد به‌صورت ناهمگن بوده و واجذب اثری بر روی سینتیک جذب نمی‌گذارد (Rudzinsk and Everett, 1992). در عمل کاربرد معادله الوویچ برای زمانی است که سیستم فاصله زیادی با حالت تعادل داشته باشد. برای فرآیندهای جذب طولانی مدت این معادله از نظر فیزیکی رفتار درستی از خود نشان نمی‌دهد که این رفتار به دلیل صرف‌نظر کردن از واجذب می‌باشد. شکل خطی معادله الوویچ به‌صورت رابطه (۲-۸) می‌باشد.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (2-8)$$

²⁸ Elovich

در این رابطه q_t (mg/g) ظرفیت جذب جذب در زمان t ، α (g/mg.min) نرخ اولیه جذب و β ثابت واذنبی می‌باشد. اگر نمودار q_t برحسب $\ln(t)$ رسم گردد، خط صافی حاصل می‌گردد که ثابت‌های α و β و ضریب همبستگی R^2 از شیب خط و عرض از مبدأ نمودار به دست می‌آیند (Sen Gupta and Bhattachryya, 2011).

۲-۶-۲ سینتیک مرتبه اول (معادله لاگرگرن)^{۲۹}

معادله لاگرگرن احتمالاً اولین نمونه شناخته‌شده‌ای است که نشان‌دهنده نرخ جذب در سیستم‌های فاز مایع است. از این معادله برای پیش‌بینی سینتیک جذب شبه مرتبه اول استفاده می‌شود. شکل خطی سینتیک مرتبه اول به صورت زیر می‌باشد (Lagergren 1898).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (۹-۲)$$

در این رابطه q_e (mg/g) ظرفیت جذب در حالت تعادل، q_t (mg/g) ظرفیت جذب در زمان t ، t (h) زمان و K_1 (1/h) ثابت جذب می‌باشند. اگر نمودار $\ln(q_e - q_t)$ برحسب t رسم گردد، شیب نمودار برابر K_1 و عرض از مبدأ نمودار برابر $\ln q_e$ می‌باشد. تعیین دقیق مقدار q_e کار بسیار دشواری است چون در واکنش‌های جذبی که بسیار سریع اتفاق می‌افتد، اطمینان یافتن از برقراری تعادل واکنش کار سختی است. در چنین مواردی باید مقدار تقریبی برای q_e به دست آورد. برای بسیاری از فرآیندهای جذب معادله لاگرگرن فقط برای ۲۰ تا ۳۰ دقیقه ابتدایی واکنش مناسب است و برای تمام محدوده‌های زمانی صدق نمی‌کند. مقدار K_1 وابسته به غلظت اولیه ماده جذب‌شده می‌باشد. با افزایش غلظت اولیه ماده جذب‌شده مقدار K_1 کاهش می‌یابد (Sen Gupta and Bhattachryya, 2011).

²⁹ Lagergren

۲-۶-۳ سینتیک مرتبه دوم

سینتیک مرتبه دوم را می‌توان یک نوع خاص از ایزوترم لانگمویر فرض کرد. شکل خطی معادله این سینتیک در رابطه (۲-۱۰) آمده است.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (2-10)$$

در این رابطه q_e (mg/g) ظرفیت جذب در حالت تعادل، q_t (mg/g) ظرفیت جذب در زمان t (h)، t زمان و K_2 (1/h) ثابت جذب می‌باشند. یکی از مزایای سینتیک مرتبه دوم حساسیت کم بر روی تأثیر خطاهای آزمایشگاهی به‌منظور تخمین مقادیر q_e می‌باشد. K_2 اغلب به غلظت اولیه جاذب و ماده جذب‌شده بستگی دارد. به عبارت دیگر در واکنش‌هایی با سینتیک مرتبه دوم با کاهش غلظت دو ماده اولیه، غلظت محصولات افزایش می‌یابد (Sen Gupta and Bhattacharyya, 2011).

۲-۷ حذف آلومینیوم با استفاده از فرآیند جذب

فرآیند حذف آلومینیوم با استفاده از جاذب‌های متنوع در شرایط محیطی مختلف موضوع بسیاری از پروژه‌های تحقیقاتی بوده است. در ادامه به بررسی برخی از این مطالعات پرداخته می‌شود.

مرتادا^{۳۰} و همکاران با استفاده از نانو سلولز اصلاح‌شده با اسید گالیک (MW-Cell-GA Microwave assisted preparation of cellulose modified with Gallic acid) آلومینیوم موجود در آب را حذف نمودند. نتایج نشان داد به‌منظور ایجاد شرایط بهینه مقدار دوز جاذب بایستی ۲۵ mg، مدت زمان تماس ۱۵ دقیقه و pH معادل ۳/۵ باشد. در این شرایط میزان حذف آلومینیوم نزدیک به ۹۵ درصد گزارش شد. در این تحقیق اثر تغییرات دما نیز مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان‌دهنده کاهش قابل توجه میزان

³⁰ Mortada

جذب آلومینیوم به MW-Cell-GA با افزایش دما بود که نشان‌دهنده گرمازا بودن این فرآیند می‌باشد (Mortada et al, 2017).

در ادامه استفاده از فناوری نانو به منظور حذف آلومینیوم، صالح^{۳۱} و همکاران از نانوکامپوزیت کربن فعال مغناطیسی پرشده با اکسید تنگستن استفاده نمودند. ظرفیت جذب نانوکامپوزیت کربن فعال مغناطیسی/ اکسید تنگستن (AC/Fe/W) به میزان ۱۸۴/۱۲ mg/g اندازه‌گیری گردید. مدت‌زمان تماس محاسبه‌شده برای بیشترین درصد حذف، ۴۵ دقیقه به دست آمد. دمای آزمایش به منظور دستیابی به بالاترین میزان جذب ۲۴ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد و pH برابر ۵ حاصل شد. انرژی فعال‌سازی جذب (Ea) KJ/mol ۲/۰۴ تعیین شد که نشان‌دهنده این است که مکانیزم جذب صورت گرفته از نوع جذب فیزیکی است. در شرایط بهینه فوق، میزان ۹۰٪ از آلومینیوم موجود در آب حذف گردید. نانوکامپوزیت ساخته‌شده توسط آن‌ها پس از واجذب تا ۵ مرتبه قابلیت جذب آلومینیوم را از خود نشان داد (Saleh et al, 2017).

در مطالعه‌ای دیگر گوهر^{۳۲} و همکاران حذف یون‌های آلومینیوم، آهن و منگنز را از محلول‌های آبی با استفاده از کربن فعال دانه‌ای (GAC) Granular Activated Carbon و عمبرلیت (Amberlite IR-120H) (AIR-120H) را مورد بررسی قرار دادند. براساس آزمایش‌ها حداکثر میزان جذب هر دو جاذب برای حذف آلومینیوم و آهن در pH معادل ۵ و در مدت‌زمان ۱۰ دقیقه و در دمای اتاق به دست آمد، درحالی‌که بالاترین راندمان حذف منگنز در دمای اتاق، pH برابر ۷ و مدت‌زمان ۳۰ دقیقه حاصل شد. ایزوترم جذب با توجه به بررسی‌های انجام‌شده با ایزوترم مدل لانگمویر تطابق داشت. در شرایط بهینه به‌وسیله جاذب GAC درصد حذف یون‌های Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} به ترتیب ۹۹/۲، ۹۹/۰۲ و ۷۹/۰۵ و میزان درصد جذب

³¹ Saleh

³² Goher

به وسیله جاذب AIR-120H برای یون های Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} به ترتیب ۹۹/۵۵، ۹۹/۴۲ و ۹۶/۶۵ به دست آمد (Goher et al, 2015).

مهدوی^{۳۳} و همکاران حذف آلومینیوم از محلول های آبی با استفاده از کربن فعال دانه ای اصلاح نشده و اصلاح شده با آهن را مورد بررسی قرار دادند. در شرایط بهینه pH برابر ۸، مدت زمان تماس ۶ ساعت و غلظت اولیه ۲/۱۵ mg/L آلومینیوم، بیشترین مقدار حذف برای هر دو جاذب اتفاق افتاد. نتایج نشان داد ایزوترم واکنش با ایزوترم لانگمویر مطابقت دارد و سینتیک واکنش از نوع مرتبه دوم می باشد (Mahdavi et al, 2018).

در راستای استفاده از کربن فعال به منظور حذف آلومینیوم از محلول های آبی، عبدالغنی^{۳۴} و همکاران با استفاده از کربن فعال ساخته شده از پوسته برنج به حذف مؤثر آلومینیوم و آهن از فاضلاب های طبیعی و مصنوعی پرداختند. بیشینه حذف آلومینیوم در pH معادل ۵ و حداکثر حذف آهن در pH معادل ۳ اتفاق افتاد. همچنین مدت زمان تماس ۱۸۰ دقیقه به منظور حذف تمام یون ها به عنوان زمان تعادل به دست آمد. در شرایط بهینه، غلظت اولیه یون ها ۲۵ mg/L، دوز جاذب ۱ g/L، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه و pH برابر ۴ درصد حذف آلومینیوم در یک محلول تک یونی آلومینیوم ۸۲٪ به دست آمد در حالی که درصد حذف آلومینیوم در محلولی که دارای هر دو یون باشد به ۵۴٪ کاهش یافت. درصد حذف آهن نیز در یک محلول تک یونی آهن ۶۷٪ بود که در محلول دارای هر دو یون درصد حذف آهن ۶۲٪ به دست آمد (Abdel-Ghani et al, 2015).

³³ Mahdavi

³⁴ Abdel-Ghani

قاضی^{۳۵} و همکاران، به بررسی سینتیک حذف آلومینیوم از نمونه‌های آب توسط پودر نخاله‌های سنگ مرمر به‌عنوان جاذب پرداختند. در این تحقیق غلظت اولیه آلومینیوم ۸ mg/L در نظر گرفته شد و غلظت جاذب مورد استفاده ۱۰۰ mg/L بود. مدت‌زمان هم زدن برای حذف کامل آلومینیوم ۶۰ دقیقه به دست آمد و در شرایط بهینه pH معادل ۷ مورد استفاده قرار گرفت. با در نظر گرفتن تمامی شرایط بهینه بالا ۱۰۰٪ آلومینیوم موجود در آب حذف گردید (Ghazy et al, 2005).

در تحقیقی دیگر علی^{۳۶} و همکاران با استفاده از روش جذب و بهره‌گیری از جاذب Polyacrylonitrile (PAN) به بررسی حذف آلومینیوم از محلول‌های آبی پرداختند. نتایج نشان داد که فرآیند جذب صورت گرفته از نوع جذب شیمیایی و به‌صورت تک لایه بود. با بررسی ایزوترم جذب، مدل لانگمویر حاصل شد. مقادیر منفی ΔG نشان‌دهنده خودبه‌خودی فرآیند جذب بود. جاذب PAN در شرایط بهینه، pH برابر ۵/۶ و مدت‌زمان ۲۴ ساعت در غلظت‌های کم آلومینیوم (۱ mg/L) کارایی ۱۰۰ درصدی از خود نشان داد (Aly et al, 2014).

حذف آلومینیوم موجود در محلول‌های آبی به‌وسیله کربن فعال تجاری BDH و کربن فعال تهیه شده از هسته خرما با استفاده از روش جذب توسط محتسب^{۳۷} و همکاران، مورد مطالعه قرار گرفت. کربن فعال تهیه شده از هسته خرما نسبت به BDH جذب اولیه بهتری را نشان داد که به‌مرور زمان این مقدار بیش‌تر شد. اثر pH بر روی جذب در دو غلظت ۵ mg/L و ۵۰ mg/L مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش در دمای ۲۲ درجه سانتی‌گراد انجام شد و مدت‌زمان تماس جاذب و محلول آلومینیوم ۲۴ ساعت در نظر گرفته شد. حداکثر ظرفیت جذب هر دو جاذب در pH معادل ۴ مشاهده شد. مدل ایزوترم جذب نیز مورد بررسی قرار گرفت که با مدل ایزوترم لانگمویر مطابقت داشت. در شرایط بهینه جذب آلومینیوم به‌وسیله کربن فعال

³⁵ Ghazy

³⁶ Aly

³⁷ Al-Muhtaseb

تهیه شده از هسته خرما 0.305 mg/g بود درحالی که میزان جذب توسط کربن فعال تجاری BDH فقط 0.021 mg/g بوده است (Al-Muhtaseb et al, 2008).

دنیزلی³⁸ و همکاران تأثیر آلزارین زرد خوابانده شده بر روی دانه‌های مغناطیسی (PHEMA) را به منظور حذف آلومینیوم موجود در آب مورد بررسی قرار دادند. Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) به دلیل خاصیت مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش به منظور بررسی تأثیر pH در محدوده ۲ تا ۷ انجام شد. غلظت اولیه آلومینیوم استفاده شده 30 mg/L در نظر گرفته شد، آزمایش در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در مدت زمان ۶۰ دقیقه انجام گردید. pH بهینه برای حداکثر ظرفیت جذب برابر با ۵ به دست آمد. میزان درصد حذف به دست آمده بیش از ۹۰٪ گزارش گردید (Denizli et al, 2003).

جذب بیولوژیکی آلومینیوم از فاضلاب به وسیله جلبک دریایی توسط لودیرو³⁹ و همکاران مورد مطالعه قرار گرفت. آن‌ها در این آزمایش پارامترهای pH، غلظت اولیه و مدت زمان تماس را مورد بررسی قرار دادند. آزمایش‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که در شرایط بهینه و در pH معادل ۴ حداکثر ظرفیت جذب $22/5 \text{ mg/g}$ به دست آمد و در مدت زمان کمتر از ۳۰ دقیقه از تماس بیش از ۸۰ درصد آلومینیوم موجود در محلول حذف گردید. جذب بیولوژیک به عنوان یک روش حذف آلومینیوم دارای راندمان خوب و سازگار با محیط زیست می باشد (Lodeiro et al, 2010).

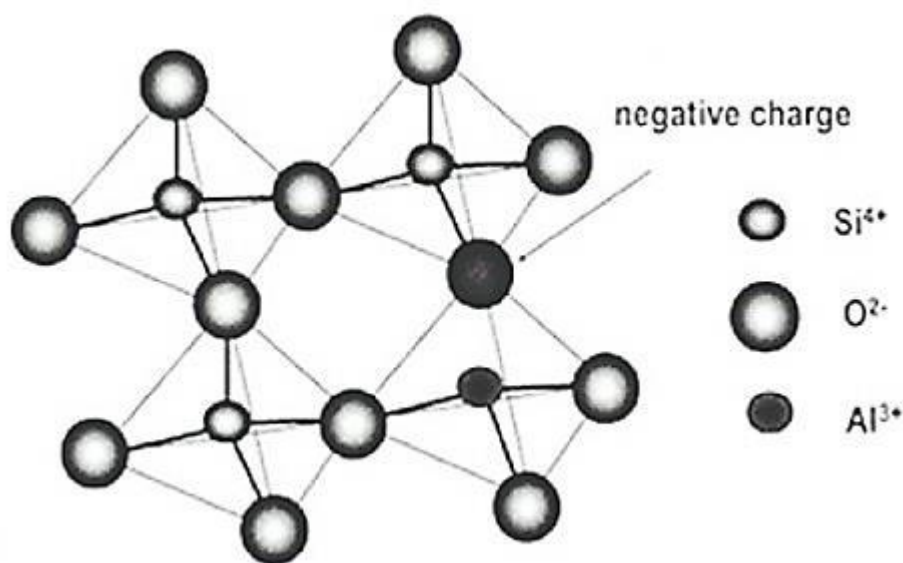
³⁸ Denizli

³⁹ Lodeiro

۲-۸ زئولیت و فرآیند جذب

۲-۸-۱ زئولیت

زئولیت ها آلومینوسیلیکات های بلورین و آبدار با ساختار چهاروجهی هستند که از یک شبکه سه بعدی وسیع از چهاروجهی های $(Al, Si) O_4$ تشکیل شده که به وسیله اکسیژن به هم متصل شده اند (شکل ۲-۱). از جمله مزیت های زئولیت ها نسبت به رزین ها ارزان تر بودن و خاصیت انتخاب کنندگی یون ها می باشد. با توجه به ویژگی های ساختاری زئولیت و خواص جذب آنها، از آن به عنوان تصفیه کننده آب و جاذب استفاده می شود (Hui et al, 2005).



شکل ۲-۱- شکل شماتیک آلومینوسیلیکات زئولیت

این واقعیت که یون های قابل تعویض زئولیت نسبتاً بی ضرر هستند (یون های سدیم، کلسیم و پتاسیم) آنها را برای حذف یون های سنگین فلزات نامطلوب از آب های صنعتی پساب مناسب می سازد. یکی از اولین کاربردهای زئولیت طبیعی حذف و تخلیه سزیم و رادیو ایزوتوپ های استرونتیوم از محلول بوده است. پدیده تبادل یونی یکی از ویژگی های زئولیت ها می باشد که بدون تغییر ساختاری میسر می گردد، این امر

بدین دلیل می‌باشد که اسکلت ساختاری زئولیت‌ها شامل کانال‌ها و حفره‌هایی است که کاتیون‌ها و مولکول‌های آب در آنها جای گرفته و تحرک این کاتیون‌ها هیچ‌گونه تغییری را در شبکه ساختاری زئولیت‌ها به وجود نمی‌آورد (Erdem et al, 2004).

با توجه به فراوانی این کانی در ایران، قیمت بسیار پایین و بازدهی مناسب در حذف عناصر سنگین، استفاده از این جاذب برای تصفیه آب مفید به نظر می‌رسد (سلیمانی و همکاران، ۱۳۸۷).

۲-۸-۲ استفاده از زئولیت در حذف آلاینده‌ها

عبدالله^{۴۰} با استفاده از زئولیت طبیعی قابلیت حذف آلومینیوم از آب مورد بررسی قرار داد. تأثیر هر یک از پارامترهای زیر به صورت مجزا در حذف آلومینیوم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد بالاترین میزان جذب معادل ۶۶٪ در غلظت اولیه آلومینیوم ۱/۶ mg/L اتفاق می‌افتد. راندمان حذف ۶۷٪، برای ۲ گرم زئولیت در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آلومینیوم حاصل شد. محدوده بررسی pH، بین ۳ تا ۹ بود که بالاترین درصد حذف ۸۵ درصدی در pH برابر ۶ رخ داد. دما به عنوان آخرین پارامتر اندازه‌گیری شد و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد حذف ۸۸ درصدی مشاهده گردید. با استناد به نتایج به دست آمده مشخص گردید زئولیت یک جاذب مقرون به صرفه و مناسب جهت حذف آلومینیوم از محلول‌های آبی می‌باشد (Abdullah, 2014).

حذف یون‌های فلزات سنگین (کبالت، روی و منگنز) توسط عبید^{۴۱} و همکاران مورد بررسی قرار گرفت. غلظت فلزات سنگین محلول در محدوده ۵۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر انتخاب شد. در شرایط بهینه، مقدار ۱۰ گرم زئولیت به عنوان جاذب، ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی یون فلزات سنگین، pH معادل ۶ و زمان

⁴⁰ Abdullah

⁴¹ Obaida

تماس ۲ ساعت مشاهده گردید که درصد حذف در غلظت‌های پایین‌تر در صورت استفاده از زئولیت بیشتر اتفاق می‌افتد (Obaid et al, 2018).

ویدیاستوتی^{۴۲} و همکاران اثربخشی حذف آمونیوم را با استفاده از زئولیت طبیعی مورد بررسی قرار دادند. در شرایط بهینه موفق به حذف ۹۷ درصدی آمونیوم شدند. مقدار حذف آمونیوم در ۱۵ دقیقه ابتدایی بسیار زیاد گزارش گردید و حداقل زمان موردنیاز برای رسیدن به تعادل ۱۰۰ دقیقه گزارش شد. با افزایش مقدار زئولیت و غلظت آمونیوم درصد حذف آمونیوم نیز افزایش یافت و در محدوده pH معادل ۴ تا ۶ بیشترین درصد حذف گزارش گردید (Widiastuti et al, 2011).

همچنین از زئولیت در حذف آلاینده‌های دیگری همچون: روی، سرب و مس (Peric et al, 2004)، فسفات محلول در آب (chen et al, 2006)، متیلن بلو (Fungaro et al, 2009) و منگنز از آب آشامیدنی (Ates and Akgual, 2016) استفاده شده است.

تاکنون از زئولیت به‌صورت دانه‌ای و پوشش داده شده با نانوذرات اکسید منگنز جهت حذف آلومینیوم از محلول‌های آبی در هیچ تحقیقی استفاده نشده است که موضوع و هدف تحقیق حاضر می‌باشد.

⁴² widiastuti

فصل سوم

مواد و روش‌ها

۳-۱ مقدمه

انتخاب، تهیه و آماده‌سازی جاذب مناسب و به‌کارگیری روش صحیح در آزمایش‌ها به‌منظور رسیدن به اهداف کلی پژوهش امری ضروری می‌باشد. در این بخش به معرفی مواد مورد استفاده، نحوه آماده‌سازی جاذب، روند کلی آزمایش‌های انجام شده به‌منظور بهینه‌سازی جاذب، محاسبات به کار رفته به‌منظور به دست آوردن نتایج آزمایش و آنالیزهای انجام شده بر روی جاذب پرداخته شده است. به‌منظور افزایش اطمینان، کاهش خطای آزمایش و افزایش قابلیت تکرار در آزمایش‌ها تمامی آزمایش‌های انجام شده به‌صورت سه‌تایی و یا Triplicate انجام گردید. در این فصل زئولیت دانه‌ای خام با G-Zeolite، زئولیت دانه‌ای اصلاح‌شده با منگنز با MG-Zeolite و پودر زئولیت با Zeolite نشان داده می‌شود.

۳-۲ مواد

مواد مورد استفاده در تحقیق حاضر به‌قرار زیر می‌باشد:

- زئولیت: زئولیت مورد استفاده در این تحقیق از کارخانه نگین پودر سمنان تهیه گردید (عبوری از الک شماره ۱۰۰).
- پودر شیشه: پودر شیشه مورد استفاده از شرکت رهنما گلاسبید اصفهان تهیه گردید (عبوری از الک شماره ۱۰۰).
- کلرید آلومینیوم: خریداری شده از شرکت مرک آلمان
- منگنز سولفات: خریداری شده از شرکت مرک آلمان
- HCL: خریداری شده از شرکت مرک آلمان
- NaOH: خریداری شده از شرکت مرک آلمان
- نشاسته (Starch): خریداری شده از شرکت مرک آلمان

۳-۳ انتخاب و ساخت جاذب‌ها

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

- انتخاب جاذب زئولیت با رویکرد زیست‌محیطی (انتخاب یک جاذب طبیعی) به‌منظور حذف آلومینیوم از محلول آبی
- دانه‌ای کردن زئولیت جهت تسهیل جداسازی آن از محلول پس از فرآیند جذب
- استفاده از نانو تکنولوژی در پوشاندن زئولیت دانه‌ای توسط نانو اکسید منگنز
- مهم‌ترین شرط انتخاب این جاذب‌ها کارایی بالای آنها در حذف دیگر آلاینده‌ها، سهولت در استفاده و جداسازی آسان در صورت دانه‌ای شدن از محلول‌های آبی بوده است.
- با مطالعات صورت گرفته در این خصوص مشخص گردید که تاکنون از این ماده (زئولیت) بدین‌صورت به‌عنوان جاذب جهت حذف آلومینیوم از محلول‌های آبی استفاده نشده است.
- به‌جهت اطمینان از توانایی جذب آلومینیوم توسط جاذب، آزمایش‌های اولیه توسط جاذب‌ها انجام گردید.

۳-۳-۱ روش تهیه زئولیت دانه‌ای

مواد اولیه مورد نیاز برای تهیه زئولیت دانه‌ای^{۴۳} (G-Zeolite) شامل پودر زئولیت، پودر شیشه و نشاسته بوده است. همه مواد از الک شماره ۱۰۰ عبور داده شدند. زئولیت به‌عنوان ماده اصلی و پودر شیشه و نشاسته به ترتیب به‌منظور ایجاد خاصیت چسبندگی و تخلخل مورد استفاده قرار گرفتند. زئولیت، پودر شیشه و نشاسته به ترتیب با نسبت جرمی ۵/۲: ۵/۴۲ با یکدیگر ترکیب شدند، سپس به آن آب مقطر اضافه شد تا به حالت خمیری در بیاید. از خمیر حاصل، دانه‌های استوانه‌ای شکلی با قطر و طول میانگین

⁴³ Granular Zeolite

۲ میلی‌متر تهیه گردید. دانه‌های به‌دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک گردید. در شکل ۱-۳ زئولیت دانه‌ای نشان داده شده است. تهیه زئولیت دانه‌ای با توجه به ایده دانه‌ای کردن گل قرمز از تحقیقی که توسط قاسمیان گرجی و دهرآزما (۱۳۹۴) انجام شده بود صورت پذیرفت.



شکل ۱-۳- زئولیت دانه‌ای تهیه شده در این تحقیق

در ادامه به‌منظور تهیه G-Zeolite بهینه، پس از خشک شدن در دمای محیط ابتدا به‌منظور از بین رفتن رطوبت، زئولیت‌های دانه‌ای به مدت ۱۲ ساعت درون آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. سپس مطابق شکل ۲-۳ به‌منظور اصلاح دمایی زئولیت‌ها، آنها در سه دمای ۷۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و در چهار مدت‌زمان مختلف ۴، ۸، ۱۰ و ۱۲ ساعت درون کوره قرار داده شدند تا از بین آنها G-Zeolite بهینه انتخاب گردد.

در نهایت پس از خارج کردن G-Zeolite ها از درون کوره و پیش از انجام آزمایش‌ها، به‌منظور حذف مواد اضافی از سطح جاذب، زئولیت‌های دانه‌ای ۳ مرتبه به‌وسیله آب مقطر شسته شدند. بدین‌صورت که در هر بار شستشو هر نمونه‌ی ۳۰ گرمی در ۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر روی لرزاننده DRAGON LAB مدل Sk-



شکل ۳-۲- زئولیت‌های دانه‌ای قرار داده شده در کوره در ۳ دمای مختلف



شکل ۳-۳- نمونه زئولیت‌های دانه‌ای خشک‌شده در آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت

0180-Pro به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۵۰ دور در دقیقه قرار داده شد و سپس آب رویی به وسیله پیپت

برداشته شد و جاذب جدا گردید. پس از آن تمامی نمونه‌های شسته شده مطابق شکل ۳-۳ به مدت ۱۲

ساعت درون آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند تا خشک شده و رطوبت خود را از دست بدهند.

۳-۲-۳ روش اصلاح سطح G-Zeolite با نانوذرات اکسید منگنز

روش تخریب حرارتی به‌عنوان یکی از راه‌های سنتز نانو مواد مورد استفاده قرار می‌گیرد. به‌طور کلی در تخریب حرارتی، ماده پس از رسیدن به دمای مشخصی دچار تخریب در ساختار شیمیایی خود می‌شود. معمولاً در طول تخریب حرارتی پیوندهای شیمیایی بایستی شکسته شوند و معمولاً کل فرآیند گرماگیر می‌باشد. این فرآیند با نام‌های گرماکافت و گاه پیرولیز نیز شناخته می‌شود. تخریب حرارتی یک فرآیند برگشت‌ناپذیر است (Cui et al, 2009). این روش یکی از پرکاربردترین روش‌های سنتز نانو مواد می‌باشد. دو نوع تخریب حرارتی وجود دارد:

- با استفاده از سورفکتانت‌های آلی و در دمای پایین
- بدون استفاده از سورفکتانت‌های آلی و در دماهای بالا

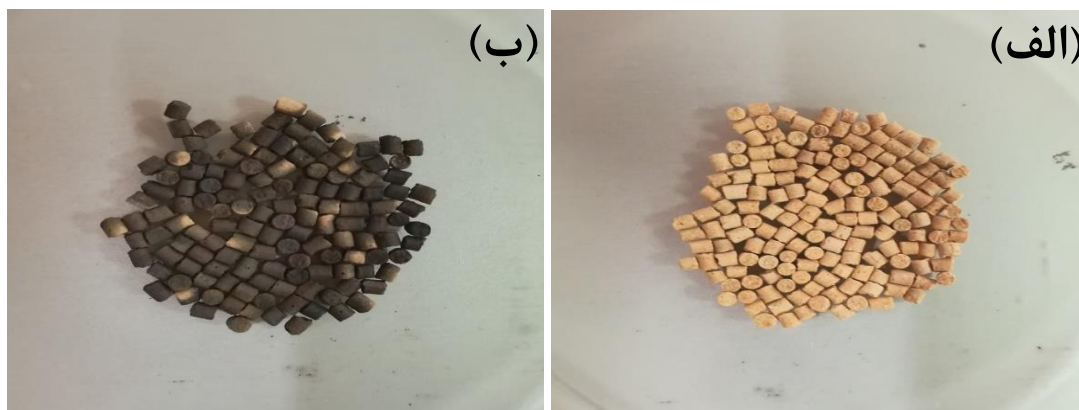
در نوع دوم به دلیل استفاده نکردن از سورفکتانت‌های آلی، فرآیند در دماهای بسیار بالا انجام می‌شود. این روش یکی از مهم‌ترین روش‌ها در سنتز نانو مواد می‌باشد و به‌آسانی با تنظیم میزان دما قابل کنترل است. با استفاده از این فرآیند می‌توان به محصولاتی بسیار خالص دست یافت. فازهای نهایی معمولاً خالص بوده و در الگوهای XRD کم‌تر شاهد پیک‌های مربوط به ناخالصی هستیم (میر، ۱۳۸۷).

به‌منظور اصلاح سطح G-Zeolite از روش تخریب حرارتی برای خواباندن نانوذرات اکسید منگنز بر روی G-Zeolite استفاده شد. به نسبت ۳٪ وزنی G-Zeolite، نمک منگنز سولفات درون ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی استیرر با سرعت ۱۷۰ rpm قرار گرفت. سپس گرانول‌ها درون محلول حاصل ریخته شده و به مدت ۱ ساعت درون آون خلاء (Memmert مدل VO200cool)

قرار گرفت. پس از آن محلول رویی به وسیله پیپت جدا گردید و نمونه‌ها به مدت ۱۲ ساعت درون آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا کاملاً خشک گردد. جهت تثبیت و سنتز نانوذرات بر روی زئولیت‌های دانه‌ای، نمونه‌ها درون کوره لوله‌ای (ATRA مدل AF/TH/1100) به مدت ۹۰ دقیقه، در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. در شکل ۳-۴ روند اصلاح زئولیت‌های دانه‌ای و سنتز نانوذرات اکسید منگنز بر روی آنها و در شکل ۳-۵ زئولیت دانه‌ای قبل و بعد از اصلاح با نانواکسید منگنز نشان داده شده است.



شکل ۳-۴- روند آماده‌سازی و اصلاح سطح زئولیت‌های دانه‌ای با نانواکسید منگنز (الف) در تماس بودن زئولیت‌های دانه‌ای با محلول منگنز سولفات، (ب) زئولیت‌های دانه‌ای درون محلول قرار داده شده در آون خلاء، (ج) سنتز و تثبیت نانوذرات اکسید منگنز درون کوره لوله‌ای



شکل ۳-۵- زئولیت‌های دانه‌ای تهیه شده در تحقیق حاضر، الف) G-Zeolite قبل از اصلاح، ب) G-Zeolite بعد از اصلاح با نانو اکسید منگنز

۳-۴ روش‌های بررسی خصوصیات فیزیکی شیمیایی جاذب‌ها

۳-۴-۱ روش تعیین درصد نمک محلول

برای اندازه‌گیری درصد نمک محلول G-Zeolite از روش استاندارد ملی ۷ ایران در تعیین درصد نمک محلول در آجر رسی استفاده گردید (به دلیل شبیه بودن G-Zeolite و آجر از نظر شیوه ساخت از این استاندارد استفاده گردید). ۱۰ گرم از G-Zeolite در یک بشر ریخته شد و با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر هم‌دمای محیط به مدت ۱ ساعت با سرعت ۳۰ دور در دقیقه روی استریلر (MS-DRAGON LAB مدل MS-H-Pro) قرار گرفت. در ادامه محلول به آرامی از کاغذ صافی (۰/۴۵ میکرومتر) عبور داده شد. محلول در بوتله‌چینی با وزن معلوم ریخته و در آون با دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. در نهایت پودر به دست آمده با دقت ۰/۰۱ گرم وزن شد و به کمک رابطه (۱) درصد نمک‌های محلول حاصل از جاذب در آب به دست آمد.

$$S = \frac{(W_2 - W_1)}{m} \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

در این رابطه W_1 برابر با وزن بوتۀ خالی برحسب گرم، W_2 وزن بوتۀ محتوی نمک‌های خشک‌شده حاصل از تبخیر محلول برحسب گرم و m وزن اولیه نمونه برحسب گرم می‌باشد.

۳-۴-۲ روش تعیین میزان کدورت

حد مطلوب کدورت در آب شرب طبق استاندارد شماره ۱۰۵۳ موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران ۱ NTU و حداکثر مجاز آن ۵ NTU می‌باشد، جهت اطمینان از مناسب بودن جاذب تهیه شده، میزان کدورت حاصل از اضافه کردن G-Zeolite تهیه شده در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار ۰/۸ گرم از هر نمونه درون ۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد و به مدت ۱ ساعت روی لرزاننده (DRAGON LAB مدل Sk-0180-Pro) با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه قرار داده شد. پس از آن محلول رویی را جدا کرده و به وسیله کدورت‌سنج (Lovibond)، کدورت در ۵ زمان مختلف اندازه‌گیری شد: بلافاصله بعد از برداشتن از روی تکان‌دهنده، ۱۵ دقیقه بعد، ۳۰ دقیقه بعد، ۱ ساعت بعد، ۲ ساعت بعد. اندازه‌گیری در زمان‌های مختلف به منظور بررسی اثر ته‌نشینی و زمان در کاهش میزان کدورت آب انجام گردید. در شکل ۳-۶ کدورت‌سنج به همراه نمونه‌های شاهد نشان داده شده است.



شکل ۳-۶- کدورت‌سنج استفاده شده در این تحقیق به منظور اندازه‌گیری کدورت محلول

۳-۴-۳ روش تعیین درصد تخلخل

جهت اندازه‌گیری درصد تخلخل G-Zeolite ابتدا ۷ میلی‌لیتر آب مقطر درون یک استوانه مدرج ۱۰ میلی‌لیتری ریخته شد و ۲ گرم از G-Zeolite به آن اضافه گردید. تغییر حجم ناشی از اضافه کردن G-Zeolite قرائت و یادداشت گردید. استوانه‌های مدرج با شیشه ساعت پوشانده شده (به دلیل جلوگیری از تبخیر آب و دقت کار) و به مدت ۲۴ ساعت درون آب مقطر قرار داده شدند تا کاملاً اشباع گردند. پس از ۲۴ ساعت G-Zeolite از آب خارج و سطح آنها به وسیله سشوار با باد سرد خشک گردید. G-Zeolite اشباع شده مجدداً درون استوانه مدرج حاوی ۷ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد و تغییر حجم یادداشت گردید. اختلاف دو تغییر حجم اندازه‌گیری شده نشان‌دهنده فضای خالی G-Zeolite است. با استفاده از رابطه (۲) تخلخل محاسبه گردید.

$$\phi = \frac{V_V}{V_T} \quad \text{رابطه (۲)}$$

در این رابطه V_V حجم فضای خالی و V_T حجم کل می‌باشد.

۳-۵ روند کلی آزمایش‌های جذب آلومینیوم توسط جاذب‌ها

ابتدا محلولی با غلظت مشخصی از آلومینیوم تهیه گردید سپس در مدت‌زمان مشخص با مقدار دوز جاذب معینی و با سرعت مشخص بر روی لرزاننده قرار گرفت. سپس محلول رویی با استفاده از پیپت جدا گردیده و از کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد. به منظور اندازه‌گیری غلظت آلومینیوم موجود در محلول از دستگاه اسپکتروفوتومتر (HACH مدل DR6000) و Method 8012 استفاده گردید. برای دستیابی به بیشینه ظرفیت جذب جاذب، بایستی عوامل مؤثر بر فرآیند جذب بررسی و بهینه می‌گردید. در این تحقیق ۴ فاکتور اصلی مدت‌زمان تماس، دوز جاذب، pH و غلظت اولیه آلومینیوم مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۳-۷ خلاصه روند کلی آزمایش آورده شده است.

مراحل متد ۸۰۱۲ مورد استفاده در دستگاه اسپکتروفوتومتر HACH به قرار زیر می باشد:

۱. اضافه کردن ۵۰ میلی لیتر از محلول حاوی یون آلومینیوم درون ظرف درب دار

۲. اضافه کردن معرف آسکوربیک اسید به محلول

۳. هم زدن محلول به صورت  تا زمان حل شدن کامل آسکوربیک اسید

۴. اضافه کردن معرف آلومینیوم

۵. هم زدن محلول به صورت  به مدت ۱ دقیقه

۶. اضافه کردن ۱۰ میلی لیتر از محلول حاصل درون ظرف نمونه شاهد

۷. اضافه کردن معرف بلیچینگ

۸. هم زدن محلول به صورت  به مدت ۳۰ ثانیه

۹. ۱۵ دقیقه زمان دادن به محلول جهت تکمیل واکنش

۱۰. اضافه کردن ۱۰ میلی لیتر از محلول گام ۵ درون ظرف نمونه دوم

۱۱. پس از پایان زمان ۱۵ دقیقه، تمیز کردن ظرف نمونه شاهد

۱۲. قرار دادن ظرف نمونه شاهد درون دستگاه و فشردن کلید Zero برای صفر کردن مقدار غلظت

آلومینیوم

۱۳. ۵ دقیقه پس از مرحله ۱۲، تمیز کردن ظرف نمونه دوم

۱۴. قرار دادن ظرف نمونه دوم درون دستگاه و فشردن کلید Read و قرائت غلظت آلومینیوم درون

محلول

۱۵. خارج کردن ظرف نمونه و شستن ظروف نمونه ها با آب صابون و برس و در نهایت شست و شو با

آب دیونیزه



شکل ۳-۷- روند کلی آزمایش‌های حذف آلومینیوم

۳-۶ آزمایش‌های بهینه‌سازی جذب آلومینیوم

شرایط آزمایش (pH محلول، مدت‌زمان تماس، دما، دوز جاذب و غیره) می‌توانند بر روی مقدار جذب تأثیرگذار باشند. به جهت استفاده از حداکثر ظرفیت جذب جاذب بایستی پارامترهای مؤثر بر جذب بررسی و بهینه‌سازی گردد. در این تحقیق پارامترهای مؤثر بر جذب شامل pH، مدت‌زمان تماس، مقدار دوز جاذب در سه غلظت اولیه آلاینده آلومینیوم شامل ۱، ۵ و ۱۰ ppm مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۶-۱ روش بررسی تأثیر pH محلول بر میزان جذب آلومینیوم

به دلیل تأثیر بسزایی که پارامتر pH بر فرآیند جذب دارد، این پارامتر به عنوان اولین مرحله مورد بهینه سازی قرار گرفت. به منظور تعیین pH آزمایش‌ها در حجم ۸۰ میلی لیتر با غلظت آلومینیوم ۱ ppm، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار دوز جاذب ۵ g/L و سرعت لرزاننده ۲۵۰ rpm انجام گردید. آزمایش در pH های اولیه ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ انجام شد. به منظور تنظیم pH محلول از NaOH و HCl ۰/۱ مولار استفاده شد. پس از تنظیم pH اولیه، ۰/۴ گرم از جاذب درون ظرف ریخته شد و نمونه‌ها به مدت ۶۰ دقیقه بر روی لرزاننده قرار داده شدند. پس از اتمام زمان محلول رویی توسط پیپت جدا و از کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد. میزان جذب آلومینیوم به وسیله دستگاه هک اندازه گیری گردید. با توجه به حداکثر میزان جذب به دست آمده در هر یک از pH ها، pH بهینه انتخاب گردید.

۳-۶-۲ روش بررسی تأثیر مدت زمان تماس بر میزان جذب آلومینیوم

در این مرحله تمامی آزمایش‌ها در غلظت‌های اولیه آلومینیوم معادل ۱، ۵ و ۱۰ ppm در حجم ۸۰ میلی لیتر، دوز جاذب ۵ g/L و سرعت لرزاننده ۲۵۰ rpm انجام گرفت. pH تمام نمونه‌ها، pH بهینه به دست آمده از مرحله قبل بوده است. بهینه سازی زمان تماس برای ۶ زمان، ۱، ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه انجام گرفت.

۳-۶-۳ روش بررسی تأثیر دوز جاذب بر میزان جذب آلومینیوم

سومین پارامتری که مورد بررسی قرار گرفت دوز جاذب می باشد. در این مرحله برای تمامی نمونه‌ها pH و مدت زمان بهینه به دست آمده از مراحل قبلی، در غلظت آلومینیوم اولیه معادل ۱، ۵ و ۱۰ ppm و سرعت لرزاننده ۲۵۰ rpm مورد استفاده قرار گرفت. دوزهای جاذب مورد استفاده برابر با ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۳ و ۵ g/L بوده است. آزمایش در حجم ۸۰ میلی لیتر انجام شد.

۷-۳ روش محاسبه ظرفیت جذب جاذب و درصد حذف آلومینیوم

برای به دست آوردن درصد حذف آلومینیوم و ظرفیت جذب جاذب از فرمول‌های ۱-۳ و ۲-۳ استفاده شد.

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (۱-۳)$$

در این رابطه:

R: درصد حذف

C_0 : غلظت اولیه محلول آلومینیوم (ppm)

C_t : غلظت محلول آلومینیوم پس از جذب (ppm)

$$q_e = \frac{C_0 - C_t}{m \times 1000} \times V \quad (۲-۳)$$

در این رابطه:

q_e : ظرفیت جذب بر حسب (mg/g)

C_0 : غلظت اولیه محلول آلومینیوم (ppm)

C_t : غلظت محلول آلومینیوم پس از جذب (ppm)

V: حجم محلول آلومینیوم استفاده شده بر حسب (mL)

m: جرم جاذب استفاده شده بر حسب (g)

۳-۸ روش محاسبه ایزوترم‌ها و سینتیک جذب

پس از انجام آزمایش‌های بهینه‌سازی برای پارامترهای مؤثر در فرآیند جذب، میزان تطابق فرآیند جذب با چهار ایزوترم فروندلیچ، لانگمویر، D-R و تمکین برای جاذب مورد نظر مورد بررسی قرار گرفت و ثابت‌های مربوط به هر کدام از ایزوترم‌ها محاسبه گردید. برای محاسبه سینتیک جذب، ثابت‌های سه مدل سینتیکی مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای فرآیند جذب انجام‌شده محاسبه و مورد بررسی قرار گرفتند. هر یک از ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب دارای ضریب همبستگی مخصوص به خود می‌باشد که با محاسبه آن می‌توان نشان داد جاذب مورد نظر با کدام ایزوترم و مدل سینتیکی تطابق بیشتری دارد.

۳-۹ آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^{۴۴}

از SEM می‌توان برای مشاهده تغییر سطح نمونه، مورفولوژی سطح، شناسایی اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم و ترکیب شیمیایی اجزایی که نمونه را می‌سازند، استفاده کرد. میکروسکوپ الکترونی روبشی شامل دو بخش اصلی ستون و کابین می‌باشد. با توجه به رسانا بودن ستون، الکترون‌های منتشرشده از آن عبور کرده و به نمونه می‌رسند. آشکارسازهای نصب‌شده سیگنال‌های پراکنده را در نتیجه فعل‌وانفعال بین الکترون و نمونه جذب می‌کنند. آشکارسازها مبدل‌های انرژی هستند که سیگنال‌های دریافتی را به سیگنال الکتریکی تبدیل کرده و به کابین کنترل می‌فرستند. کابین کنترل مجهز به سیستم‌های الکترونیکی است که قادر به اندازه‌گیری سیگنال‌های الکتریکی فرستاده شده توسط آشکارسازها و تبدیل آنها به اطلاعات تجزیه و تحلیل شده مانند تصاویر و نمودارها می‌باشند. (Pereira-da-silva and Ferri, 2017).

⁴⁴ Scanning Electron Microscopy

آنالیز FESEM در این تحقیق بر روی نمونه‌های G-Zeolite و MG-Zeolite در مرکز پژوهش متالوژی رازی توسط دستگاه MIRA3TESCAN-XMU انجام گردید.

۳-۱۰ آنالیز پرتو X براساس پراش انرژی (EDX)^{۴۵}

آنالیزی که به کمک آن می‌توان ترکیب عنصری نمونه و نگاشت اشعه X را تخمین زد، EDX یا EDAX می‌نامند. این روش تجزیه و تحلیل، به عنوان یک روش میکروآنالیز شناخته شده است، چون تجزیه و تحلیل شیمیایی را بر روی یک بخش کوچک از نمونه (چند میکرومتر) انجام می‌دهد. در هنگام بمباران یک نمونه با الکترون‌های با انرژی بالا امکان ایجاد یک حفره الکترونی در مکان قبلی الکترون وجود دارد که این حفره می‌تواند با انتقال الکترون‌هایی از لایه بالاتر به لایه پایین‌تر پر گردد. این انتقال الکترون از لایه‌های بالاتر به لایه‌های پایین‌تر باعث آزادسازی انرژی می‌گردد. مقدار انرژی اشعه X که در طول این انتقال الکترونی منتشر می‌شود به عنوان مشخصه هر عنصر شیمیایی می‌باشد. EDX یا EDAX، اشعه‌های X را بر اساس انرژی آنها دسته‌بندی می‌کند و به‌طور هم‌زمان تمام طیف‌های انرژی را شناسایی و اندازه‌گیری می‌کند. با توجه به شدت اشعه X منتشر شده از هر عنصر موجود در یک نمونه می‌توان غلظت هر عنصر را به صورت جرمی محاسبه کرد. EDX یا EDAX می‌تواند عناصر موجود در نمونه را با درصد وزنی تقریباً ۰/۱٪ شناسایی کند که این مقدار نشان‌دهنده میزان دقت این آنالیز می‌باشد (Mishra et al. 2017, Pereira-da-silva and Ferri, 2017).

آنالیز EDX در این تحقیق بر روی نمونه‌های G-Zeolite و MG-Zeolite در مرکز پژوهش متالوژی رازی توسط دستگاه MIRA3TESCAN-XMU صورت پذیرفت.

⁴⁵ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

۳-۱۱ آنالیز پراش پرتو X (XRD)^{۴۶}

آنالیز پراش پرتو X یک آنالیز کمی غیر مخرب است که در زمینه‌های مختلفی مانند کانی‌شناسی، متالوژی، علوم مواد، علوم پزشکی، زیست‌شناسی، صنعت داروسازی و غیره کاربرد دارد. اولین آزمایش موفقیت‌آمیز پراش پرتو X توسط دبای^{۴۷} و شرر^{۴۸} در سال ۱۹۱۶ در آلمان و هول^{۴۹} در سال ۱۹۱۷ در ایالات متحده آمریکا انجام گرفت. نمونه‌های استفاده شده در این تست به صورت پودری می‌باشد و الگوهای موجود همچون یک اثرانگشت برای هر نمونه عمل می‌کنند. با استفاده از XRD می‌توان فازهای غیرمتعارف و مشخصات آنها و ساختار بلوری نمونه را تخمین زد. به منظور تشخیص و اندازه‌گیری فاز و ساختار بلوری نمونه در این تست از الگوی انکسار استفاده می‌شود (Tedesco and Brunelli, 2017).

آنالیز XRD بر روی پودر زئولیت و پودر نانواکسید منگنز سنتز شده در دمای 900°C در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان توسط دستگاه XRD مدل D8ADVANCE کمپانی Bruker کشور آلمان انجام پذیرفت.

۳-۱۲ آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)^{۵۰}

روش FT-IR شکل دقیق‌تری از روش طیف‌سنجی مادون قرمز (IR)^{۵۱} می‌باشد. به منظور تحلیل طیف وسیعی از مواد از این روش استفاده می‌گردد. مبنای کار این روش عبور پرتوهای مادون قرمز به درون نمونه‌ها می‌باشد که برخی از این پرتوها از درون نمونه عبور کرده و برخی دیگر توسط نمونه جذب می‌گردد. طیف حاصل نشان‌دهنده جذب مولکولی نمونه مورد نظر می‌باشد. هرکدام از پیک‌های جذب این

⁴⁶ X-ray powder diffraction

⁴⁷ Debye

⁴⁸ Scherrer

⁴⁹ Hull

⁵⁰ Fourier transform infrared spectroscopy

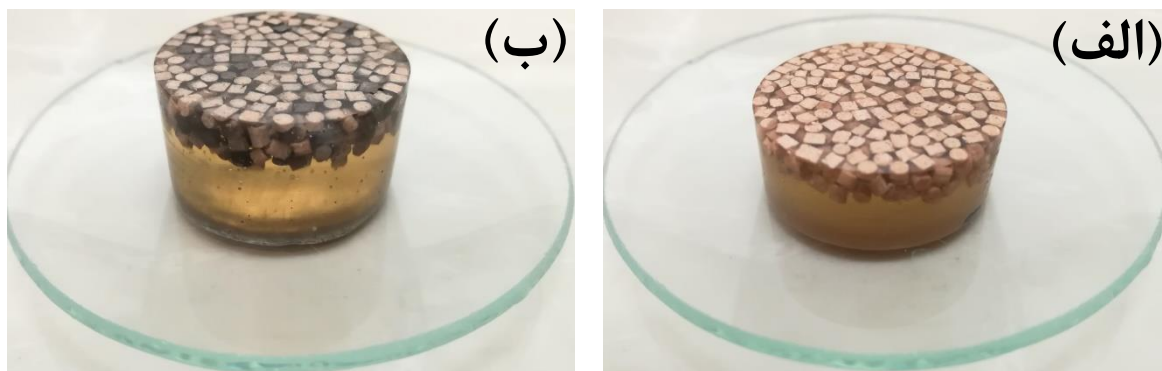
⁵¹ Infrared spectroscopy

طیف مربوط به فرکانس لرزش بین پیوندهای اتمی سازنده مولکولی است. به دلیل اینکه هر ترکیب از ساختار منحصربه‌فردی از اتم‌ها تشکیل شده است، بنابراین هیچ دو ترکیب متفاوتی دقیقاً یک طیف مادون‌قرمز مشابه ندارند. می‌توان از این روش به منظور بررسی تعداد ترکیبات موجود در نمونه، شناسایی ترکیبات مجهول و استحکام نمونه استفاده کرد (Stuart, 2004).

در این پژوهش به منظور بررسی گروه‌های عاملی زئولیت، زئولیت دانه‌ای و زئولیت دانه‌ای با پوشش نانوذره اکسید منگنز، از طیف FT-IR استفاده گردید. طیف FT-IR مربوط به این نمونه‌ها توسط دستگاه طیف-سنج FT-IR مدل Perkin Elmer – Spectrum RX-1 ساخت کشور آمریکا در آزمایشگاه دانشگاه دامغان انجام گردید.

۳-۱۳ آنالیز میکروسکوپ پلاریزان

به جهت بررسی مورفولوژی و تخلخل جاذب‌های G-Zeolite و MG-Zeolite، از تصاویر میکروسکوپ پلاریزان استفاده گردید. برای مشاهده نمونه‌ها در زیر میکروسکوپ نیاز به تهیه مقطع صیقلی می‌باشد، بدین منظور G-Zeolite و MG-Zeolite درون رزین مخصوص ریخته شد و با برش طولی از آنها مقطع صیقلی تهیه گردید. در شکل شماره ۳-۸ مقطع صیقلی تهیه شده جاذب‌ها آورده شده است.



شکل ۳-۸- مقطع صیقلی تهیه شده، الف) G-Zeolite، ب) MG-Zeolite

فصل چهارم

نتایج و بحث

۴-۱ مقدمه

همان‌طور که در فصل سوم اشاره شد، در این فصل نیز زئولیت دانه‌ای خام با G-Zeolite، زئولیت دانه‌ای اصلاح‌شده با منگنز با MG-Zeolite و پودر زئولیت با Zeolite نشان داده می‌شود.

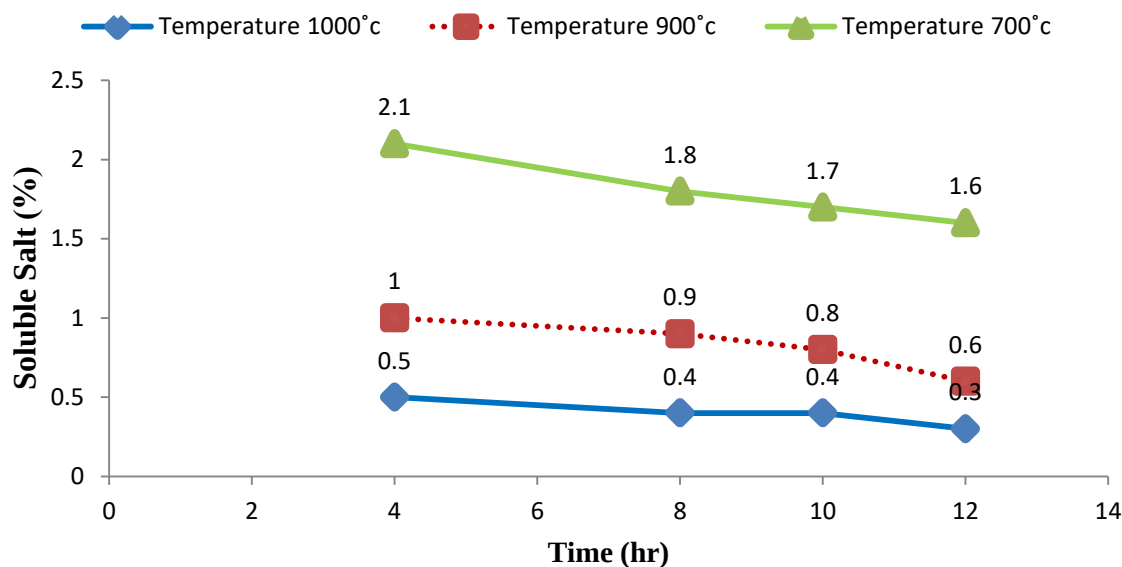
هدف از انجام تحقیق پیش‌رو، در گام نخست امکان‌سنجی حذف آلومینیوم از محلول آبی به‌وسیله نانو اکسید منگنز تثبیت شده بر روی G-Zeolite و مقایسه آن به جهت دستیابی به مقدار جذب بالاتر با Zeolite و G-Zeolite به‌عنوان جاذب می‌باشد. در این راستا اثر شرایط مختلف تأثیرگذار بر فرآیند جذب و راندمان حذف مورد بررسی قرار گرفت. در این بخش به ارائه نتایج به‌دست آمده از آزمایش‌های جذب و سایر آنالیزهای انجام شده و تفسیر آنها پرداخته شده است.

۴-۲ بهینه‌سازی سنتز جاذب G-Zeolite

به‌منظور انتخاب G-Zeolite بهینه برای بررسی جذب آلومینیوم، سنتز و تثبیت نانوذرات اکسید منگنز بر روی G-Zeolite آزمایش‌هایی صورت گرفت که در ادامه نتایج این آزمایش‌ها آورده شده است.

۴-۲-۱ تعیین درصد نمک محلول جاذب G-Zeolite

نتایج آزمون تعیین درصد نمک محلول بر روی G-Zeolite در شکل ۴-۱ آورده شده است. با توجه به اهمیت و ضرورت حفظ کیفیت آب شرب، باید از جاذب‌هایی استفاده شود که کمترین مقدار ماده زائد را به آب اضافه کنند. به دلیل استفاده از جاذب مورد نظر برای رفع آلودگی آب، آزمون مورد نظر به‌منظور بررسی میزان نمک محلول وارد شده به آب آشامیدنی در صورت استفاده از G-Zeolite انجام گردید.

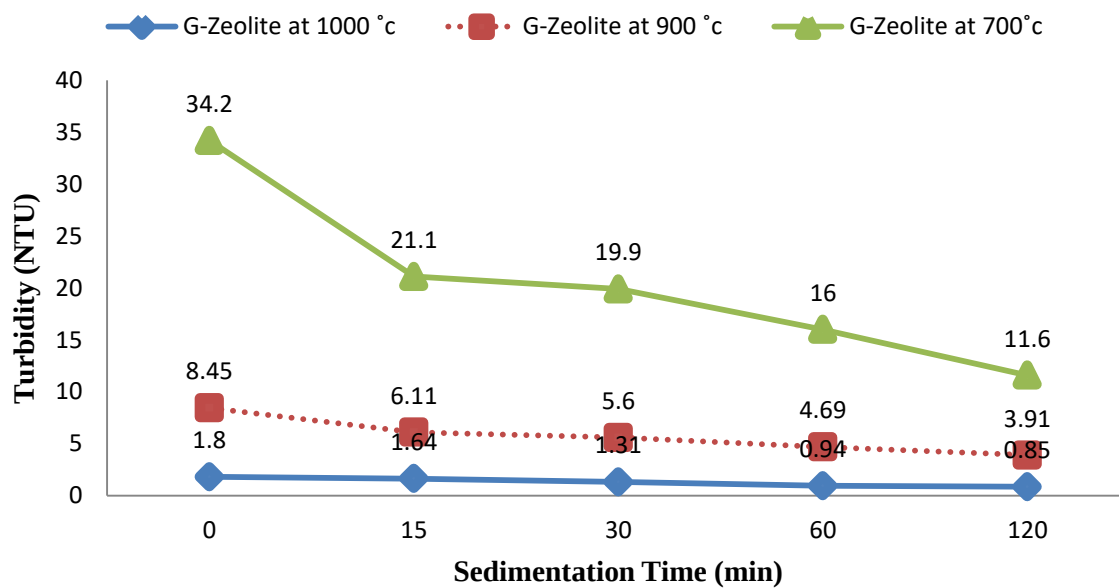


شکل ۴-۱- میزان نمک محلول جاذب G-Zeolite در دماها و زمان‌های مختلف قرارگیری در کوره

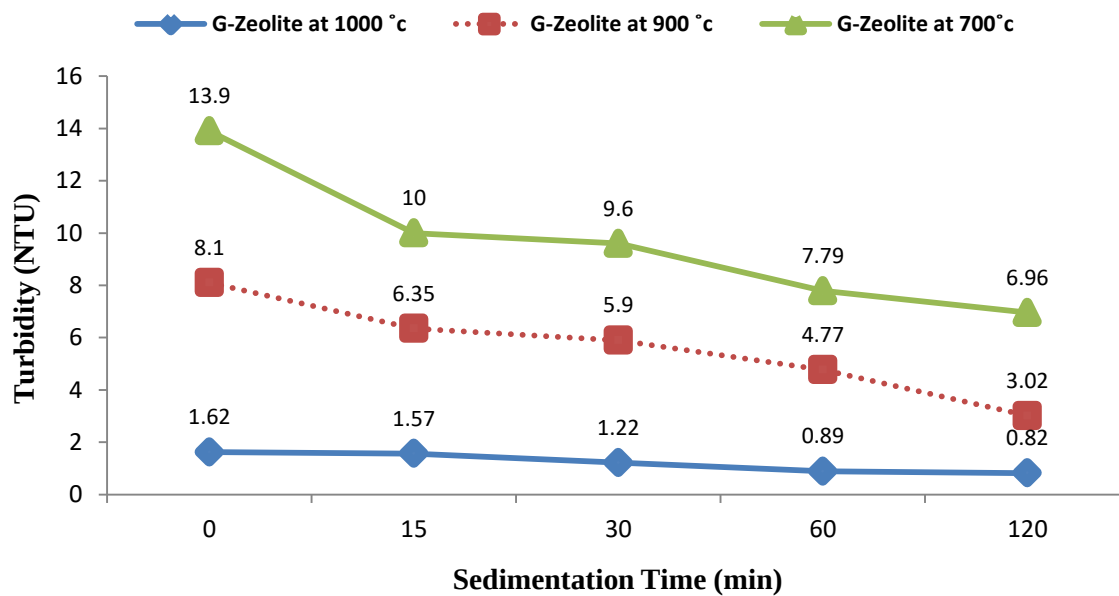
مطابق با استاندارد ملی ۷ ایران، (آجر رسی) مقدار درصد نمک محلول موجود در آب نبایستی از ۰/۶ درصد بیشتر گردد. بر اساس نتایج حاصل از شکل ۴-۱، با اصلاح G-Zeolite در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، درصد نمک محلول به میزان ۰/۳، ۰/۴، ۰/۴ و ۰/۵ درصد در زمان‌های مختلف قرارگیری در کوره نسبت به G-Zeolite های اصلاح‌شده در دمای ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در محلول آبی مقدار کمتری می‌باشد. نتایج را چنین می‌توان توجیه نمود که در دماهای بالا یون‌های نمک محلول در شیشه حل‌شده و پس از کریستال‌سازی، قابلیت حل شدن این یون‌ها در محلول کاهش می‌یابد. براساس نتایج حاصل از این مرحله از آزمایش‌ها، درصد نمک محلول جاذب G-Zeolite اصلاح‌شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد از حد مجاز استاندارد کم‌تر می‌باشد.

۴-۲-۲ تعیین مقدار کدورت جاذب G-Zeolite

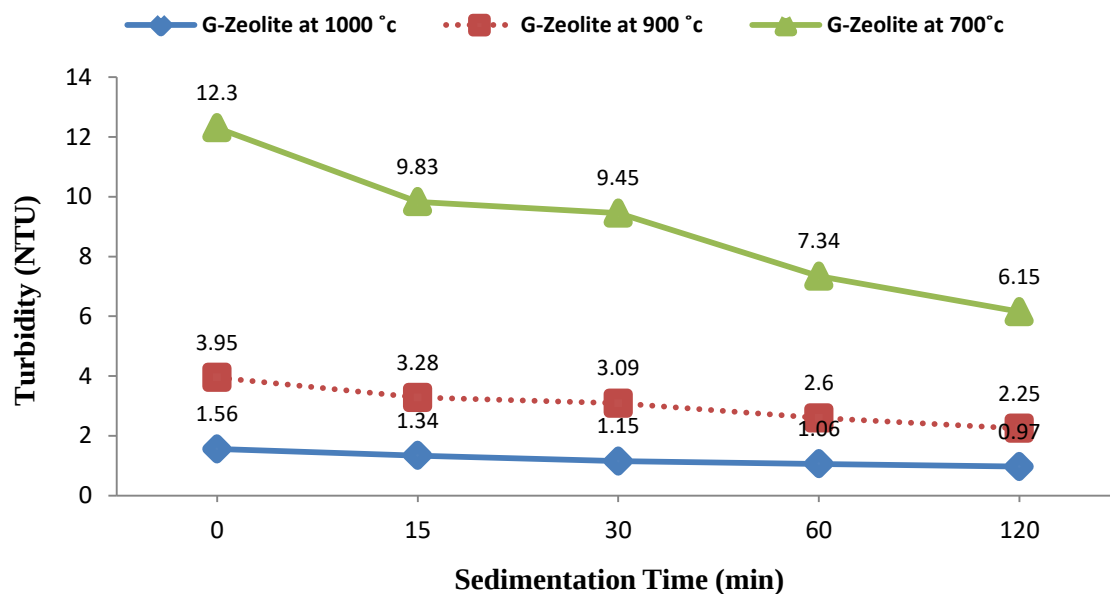
شکل‌های ۴-۲ تا ۴-۵ نشان‌دهنده نتایج آزمون تعیین مقدار کدورت ناشی از G-Zeolite اصلاح‌شده به‌وسیله دما در زمان‌های مختلف می‌باشند.



شکل ۴-۲- تأثیر دمای اصلاح بر کدورت ناشی از جاذب G-Zeolite قرار داده شده در کوره به مدت ۴ ساعت در زمان‌های ته‌نشینی مختلف

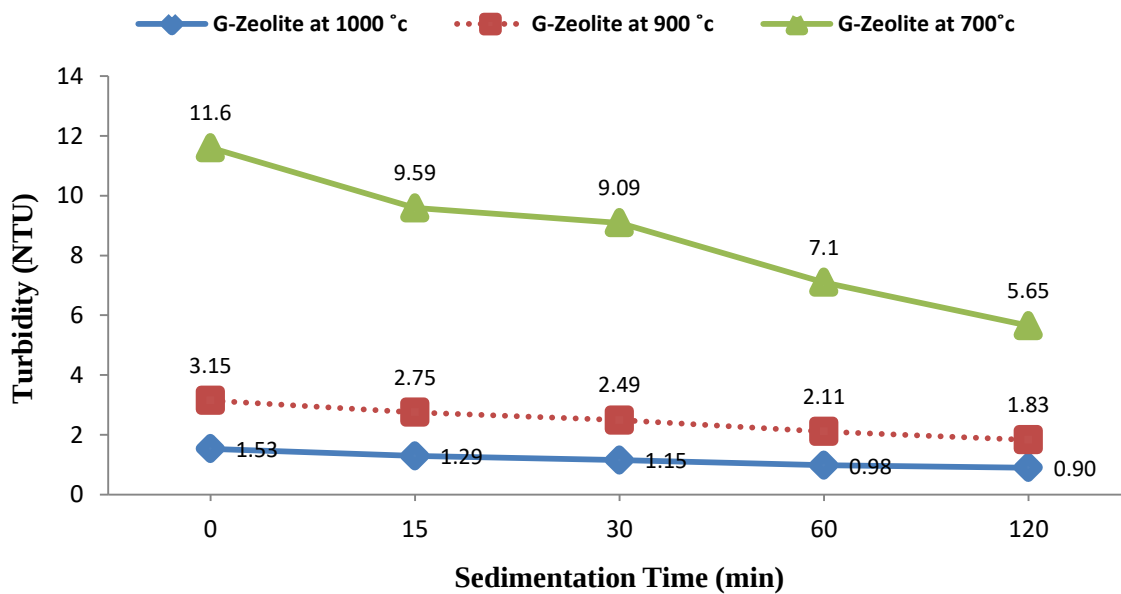


شکل ۴-۳- تأثیر دمای اصلاح بر کدورت ناشی از جاذب G-Zeolite قرار داده شده در کوره به مدت ۸ ساعت در زمان‌های ته‌نشینی مختلف



شکل ۴-۴- تأثیر دمای اصلاح بر کدورت ناشی از جاذب G-Zeolite قرار داده شده در کوره به مدت ۱۰ ساعت در

زمان‌های ته‌نشینی مختلف



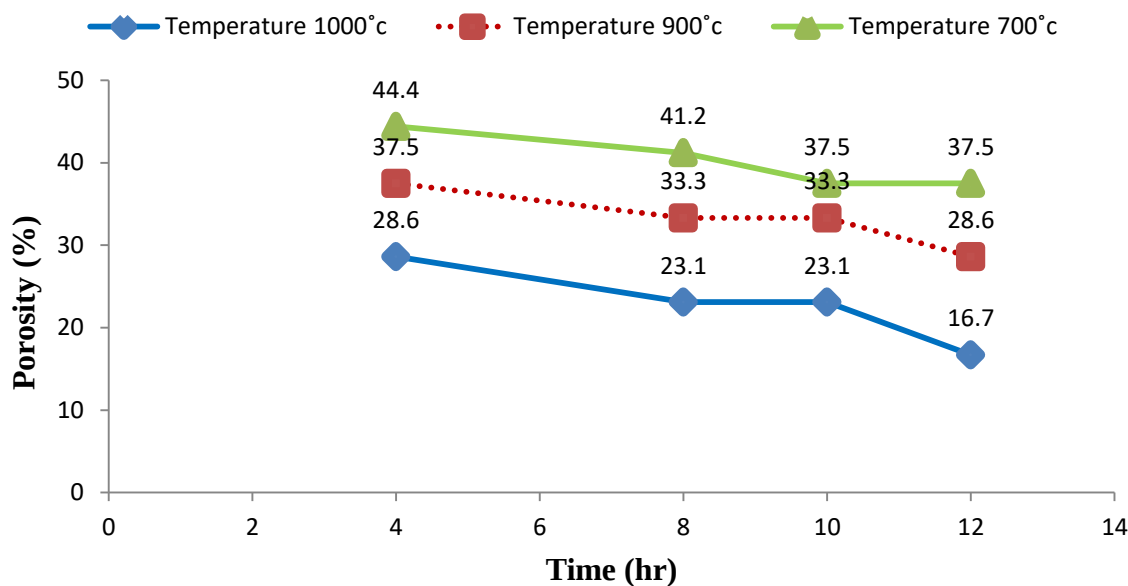
شکل ۴-۵- تأثیر دمای اصلاح بر کدورت ناشی از جاذب G-Zeolite قرار داده شده در کوره به مدت ۱۲ ساعت در

زمان‌های ته‌نشینی مختلف

مطابق با استاندارد شماره ۱۰۵۳ حد مطلوب کدورت در آب شرب ۱ NTU و حداکثر مجاز آن ۵ NTU می‌باشد. نتایج نشان می‌دهند که جاذب G-Zeolite اصلاح‌شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد در زمان قرارگیری در کوره به مدت ۴ ساعت بیشترین مقدار کدورت (۳۴/۲ NTU) را در آب ایجاد می‌نماید. جاذب G-Zeolite اصلاح شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در زمان‌های قرارگیری در کوره به مدت ۱۰ و ۱۲ ساعت مقدار کدورتی در حد مجاز (۱/۸۳ تا ۳/۹۵) در آب ایجاد می‌کند، ولی از نظر اقتصادی مدت‌زمان قرارگیری در کوره این جاذب اقتصادی نمی‌باشد. درحالی‌که مقادیر کدورت (۰/۸ تا ۱/۸ NTU) G-Zeolite اصلاح شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در چهار زمان قرارگیری در کوره به مدت ۴، ۸، ۱۰ و ۱۲ ساعت، در زمان‌های مختلف رسوب‌گذاری در محدوده مجاز استاندارد می‌باشد؛ بنابراین می‌توان به این نکته اشاره کرد که با افزایش دما ذرات با قدرت بیشتری به یکدیگر چسبیده و در نتیجه مقدار کمتری مواد کلوئیدی را در آب آزاد می‌کنند. براساس نتایج حاصل از این مرحله از آزمایش‌ها، جاذب G-Zeolite اصلاح‌شده در دمای اصلاحی ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در زمان قرارگیری در کوره به مدت ۴ ساعت، بلافاصله پس از برداشتن از روی تکان‌دهنده کدورتی معادل ۱/۸ NTU ایجاد می‌کند که در حد مجاز استاندارد ۱۰۵۳ می‌باشد.

۴-۲-۳ تعیین درصد تخلخل جاذب G-Zeolite

مقدار تخلخل جاذب‌ها در میزان جذب آلاینده حائز اهمیت می‌باشد. بر این اساس آزمون تعیین درصد تخلخل جاذب مورد استفاده به‌منظور بررسی راندمان فرآیند جذب انجام گردید. نتایج حاصل از آزمون تعیین مقدار درصد تخلخل G-Zeolite اصلاح‌شده در دما و زمان‌های مختلف در شکل ۴-۶ نشان داده شده است.



شکل ۴-۶- تأثیر دمای اصلاح بر میزان تخلخل جاذب G-Zeolite در زمان‌های مختلف قرارگیری در کوره

نتایج نشان می‌دهند (شکل ۴-۶) برای G-Zeolite های اصلاح‌شده در دمای ۷۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در زمان قرارگیری در کوره به مدت ۴ ساعت به ترتیب درصد تخلخلی برابر ۴۴/۴، ۳۷/۵ و ۲۸/۶ به دست آمد که نشان‌دهنده این امر می‌باشد که افزایش دما و چسبندگی بیشتر ذرات به یکدیگر موجب کاهش فضای خالی بین ذرات و در نتیجه کاهش تخلخل گردیده است.

با توجه به سه آزمون صورت گرفته به‌منظور انتخاب G-Zeolite بهینه، با وجود اینکه G-Zeolite اصلاح شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد کمترین مقدار درصد تخلخل (۱۶/۷، ۲۳/۱، ۲۳/۱ و ۲۸/۶) را دارا می‌باشد، اما به دلیل تولید کمترین مقدار نمک محلول (۰/۵ درصد) و کدورت در آب (۱/۸ NTU) و همچنین از نظر اقتصادی، G-Zeolite اصلاح شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در زمان قرارگیری در کوره به مدت ۴ ساعت برای مراحل بعدی آزمایش‌ها (اصلاح سطح G-Zeolite با نانوذرات اکسید منگنز و بهینه‌سازی جذب آلومینیوم) انتخاب می‌گردد.

۳-۴ ارزیابی خصوصیات جاذب‌های ساخته‌شده در این تحقیق

در این بخش تفسیر آنالیزهای انجام شده به‌منظور بررسی خصوصیات جاذب‌های مورد استفاده به‌تفصیل ارائه می‌گردد.

۱-۳-۴ نتایج آنالیز پراش پرتو X (XRD)

نتایج آنالیز XRD (کانی‌شناسی) انجام شده بر روی Zeolite و پودر نانواکسید منگنز سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب در جداول ۱-۴ و ۲-۴ و شکل‌های ۷-۴ و ۸-۴ آورده شده است. خانواده زئولیت‌ها شامل ۷ گروه می‌باشند که هر گروه از مواد معدنی مختلفی تشکیل شده است. در جدول ۳-۴ خانواده زئولیت‌ها، مواد معدنی هر گروه و شکل هندسی آنها آورده شده است.

جدول ۱-۴- نتایج حاصل از آنالیز XRD پودر زئولیت مورد استفاده در این تحقیق

درصد	PDF Number	فرمول	نام ترکیب	Line Color
۵۶/۷	39-1383	$\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Clinoptilolite	
۸/۹	33-0311	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gypsum, syn	
۲۷/۱	44-1479	$(\text{Na},\text{K})\text{Ca}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	Stilbite	
۷/۳	46-1045	SiO_2	Quartz, syn	

جدول ۴-۲- نتایج حاصل از آنالیز XRD پودر نانواکسید منگنز سنتز شده در دمای ۹۰۰°C

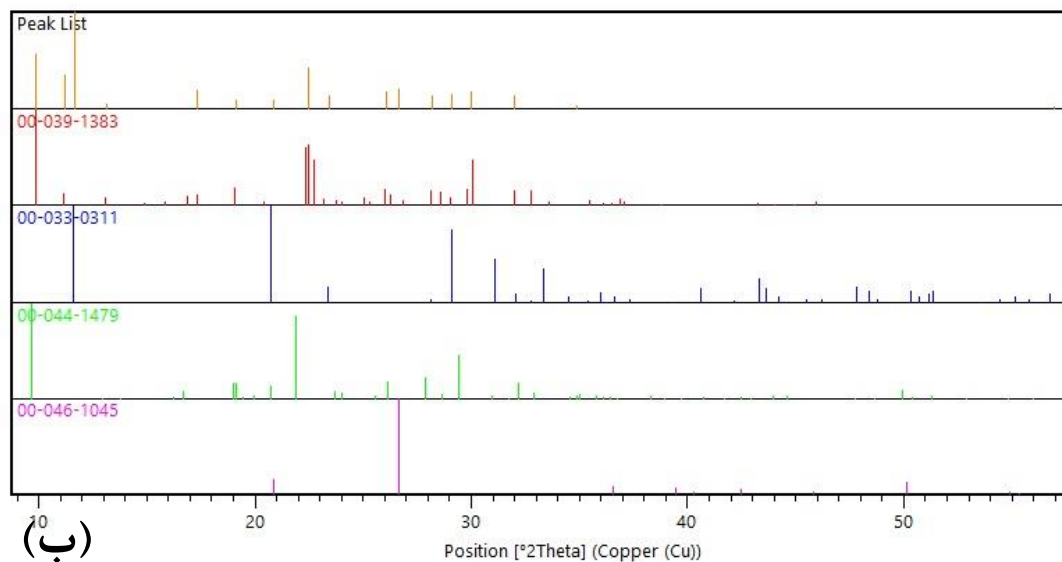
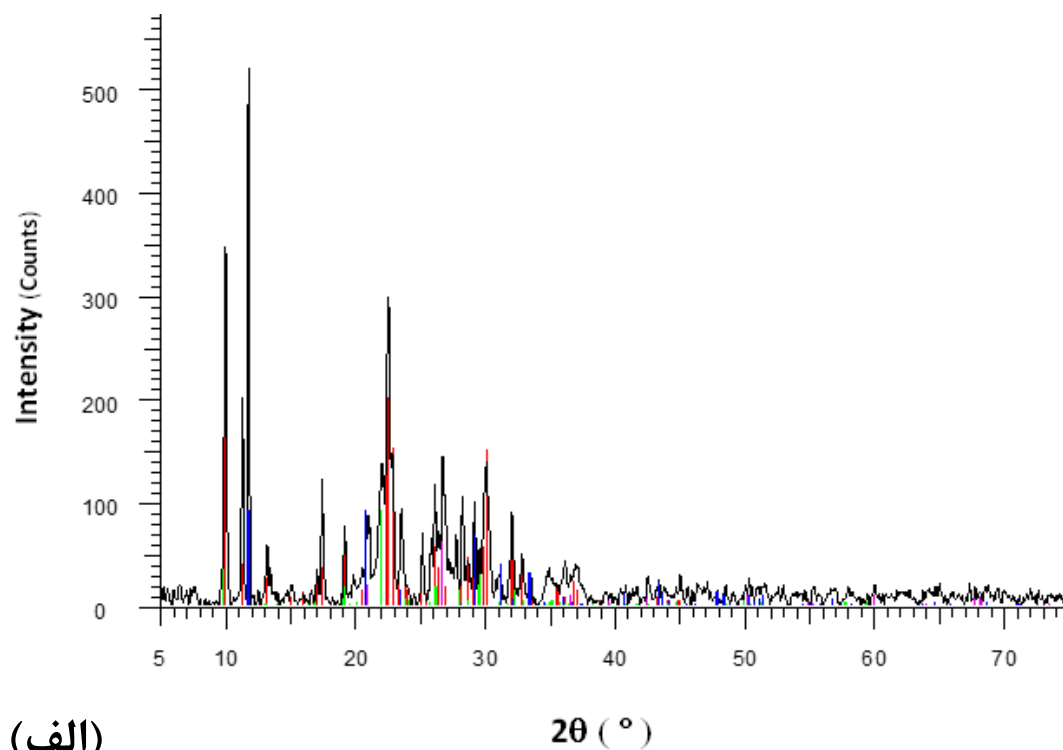
درصد	PDF Number	فرمول	نام ترکیب	Line Color
۶۰/۲	41-1442	Mn ₂ O ₃	Bixbyite- ITC RG, syn	
۳۹/۸	24-0734	Mn ₃ O ₄	Hausmannite, syn	

جدول ۴-۳- مواد معدنی خانواده زئولیت (JHA and Singh, 2016)

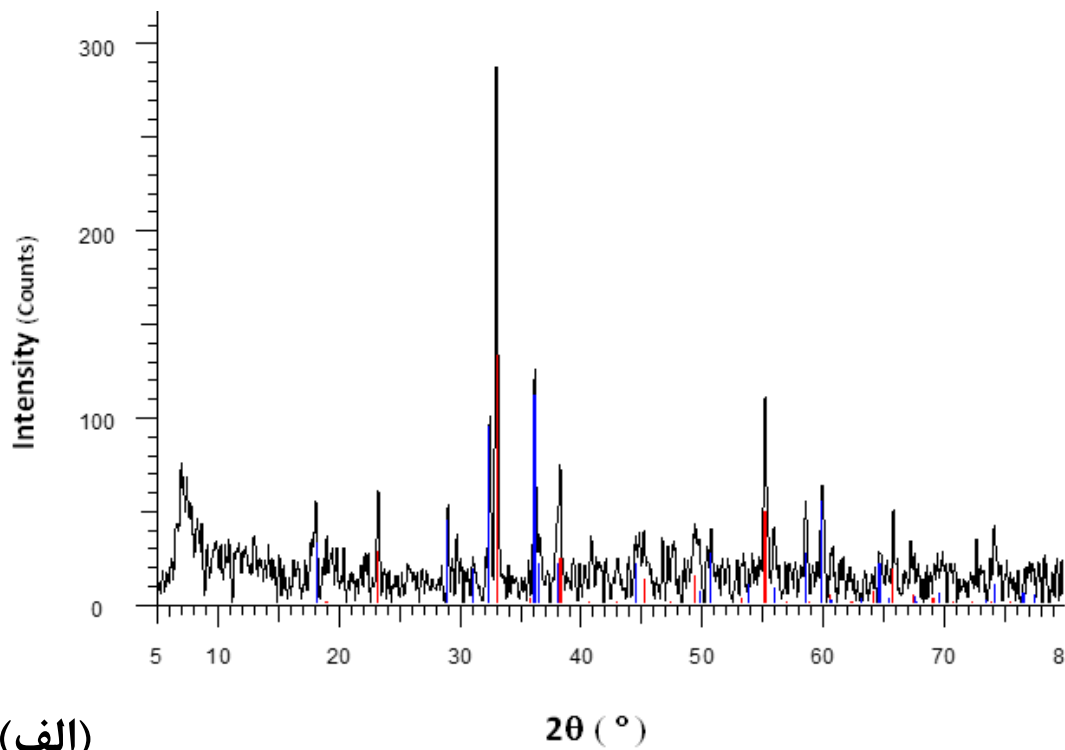
شکل	مواد معدنی	خانواده زئولیت‌ها
مکعبی / چهارگوشه	Analcime, pollucite, wairakite, bellbergite, bikitaite, boggsite, brewsterite	Analcime
شش‌وجهی با سطوح لوزی	Chabazite, willhendersonite, cowlesite, dachiardite, edingtonite, epistilbite, erionite, faujasite, ferrierite	Chabazite
بلورهای متعامد	Amicite, garronite, gismondine, gobbinsite, gmelinite, gonnardite, goosecreekite	Gismondine
بلور	Harmotome, phillipsite, wellsite	Harmotome
بلورهای متعامد	Clinoptilolite, heulandite, laumontite, levyne, mazzite, merlinoite, montesommaite, mordenite	Heulandite
چهارضلعی متعامد	Mesolite, natrolite, scolecite, offretite, paranatrolite, paulingite, perliarite	Natrolite
بلور	Barrerite, stilbite, stellerite, thomsonite, tschernichite, yugawaralite	Stilbite

با توجه به نتایج جدول ۴-۱ و ۴-۳، زئولیت استفاده شده در این پژوهش Clinoptilolite از خانواده Heulandite به شکل بلورهای متعامد می‌باشد. زئولیت‌های طبیعی مانند Clinoptilolite در زمینه‌های مختلفی مانند تصفیه آب، اصلاح خاک و رشد گیاهان به واسطه حفظ مواد غذایی کاربرد دارند (JHA and

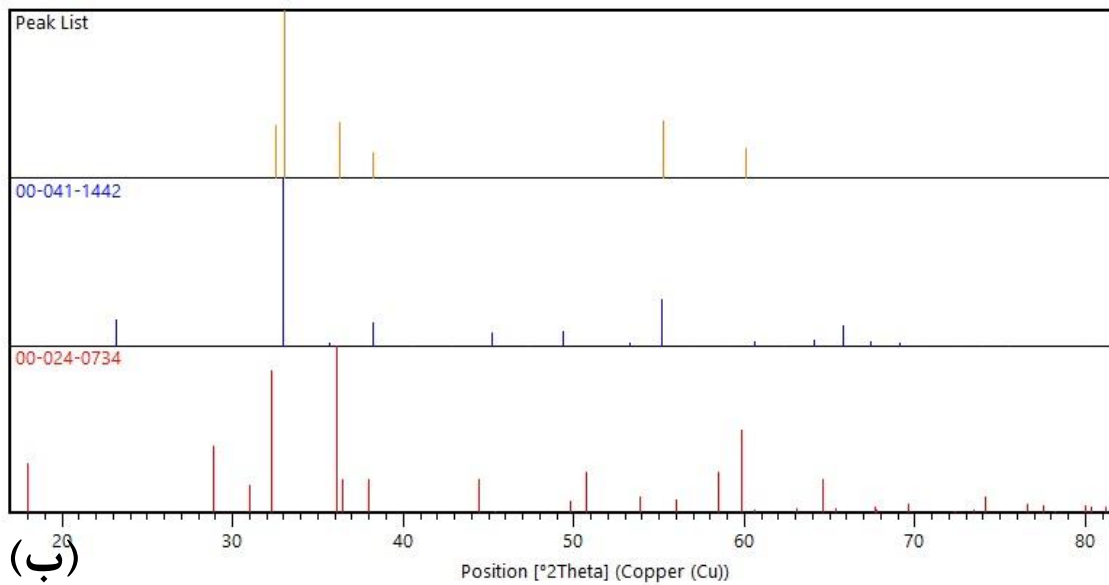
(Singh, 2016). جدول ۲-۴ نشان می‌دهد در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد پودر نانواکسید منگنز ساخته‌شده به دو شکل Mn_2O_3 و Mn_3O_4 وجود دارد که فراوانی Mn_2O_3 نسبت به Mn_3O_4 بیشتر است.



شکل ۴-۷- آنالیز XRD پودر زئولیت، (الف) طیف حاصل از XRD، (ب) نتایج حاصل از آنالیز XRD



(الف)



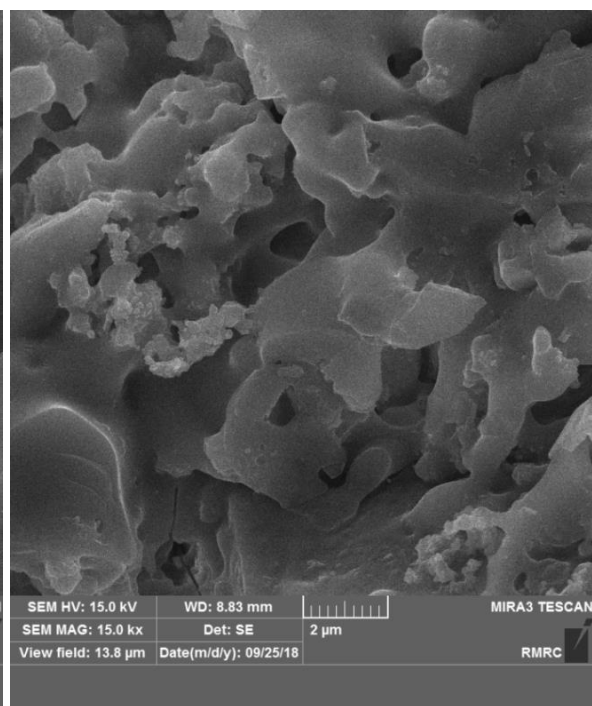
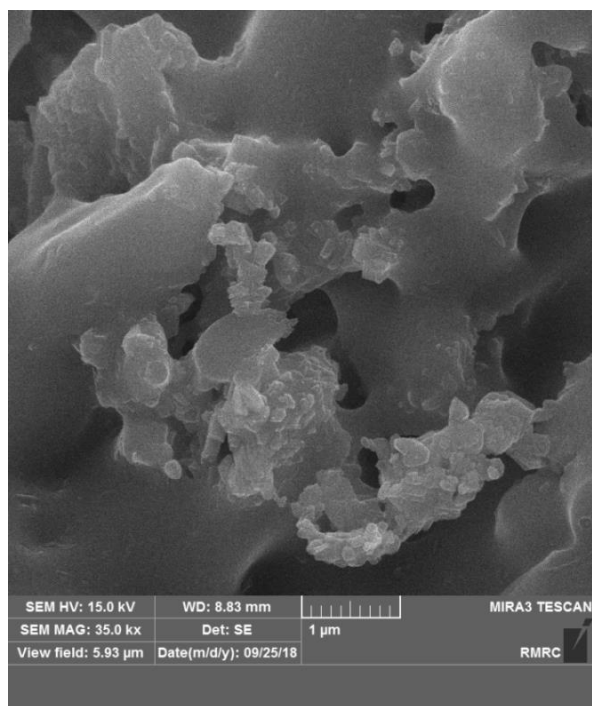
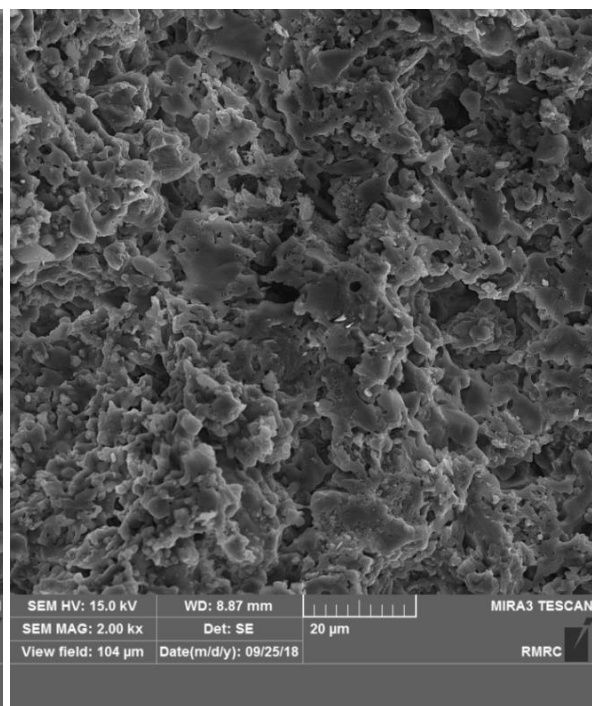
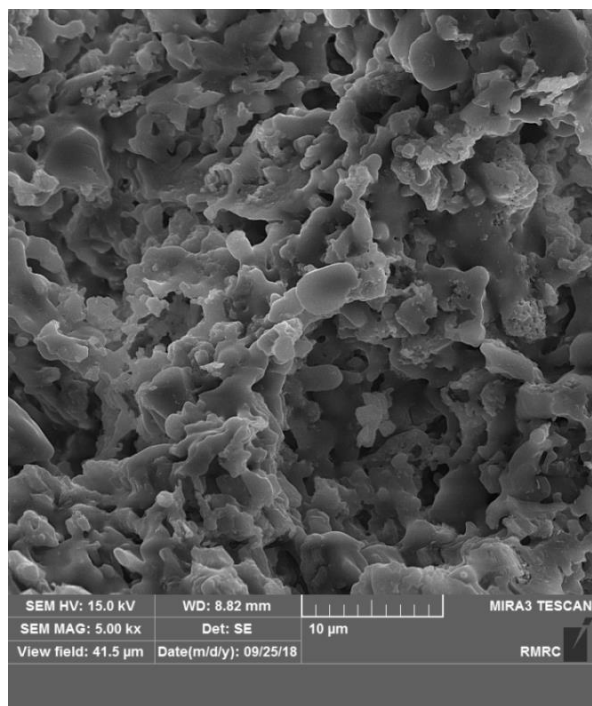
(ب)

شکل ۴-۸- آنالیز XRD پودر نانواکسید منگنز سنتز شده در دمای 900°C ، (الف) طیف حاصل از XRD، (ب) نتایج حاصل

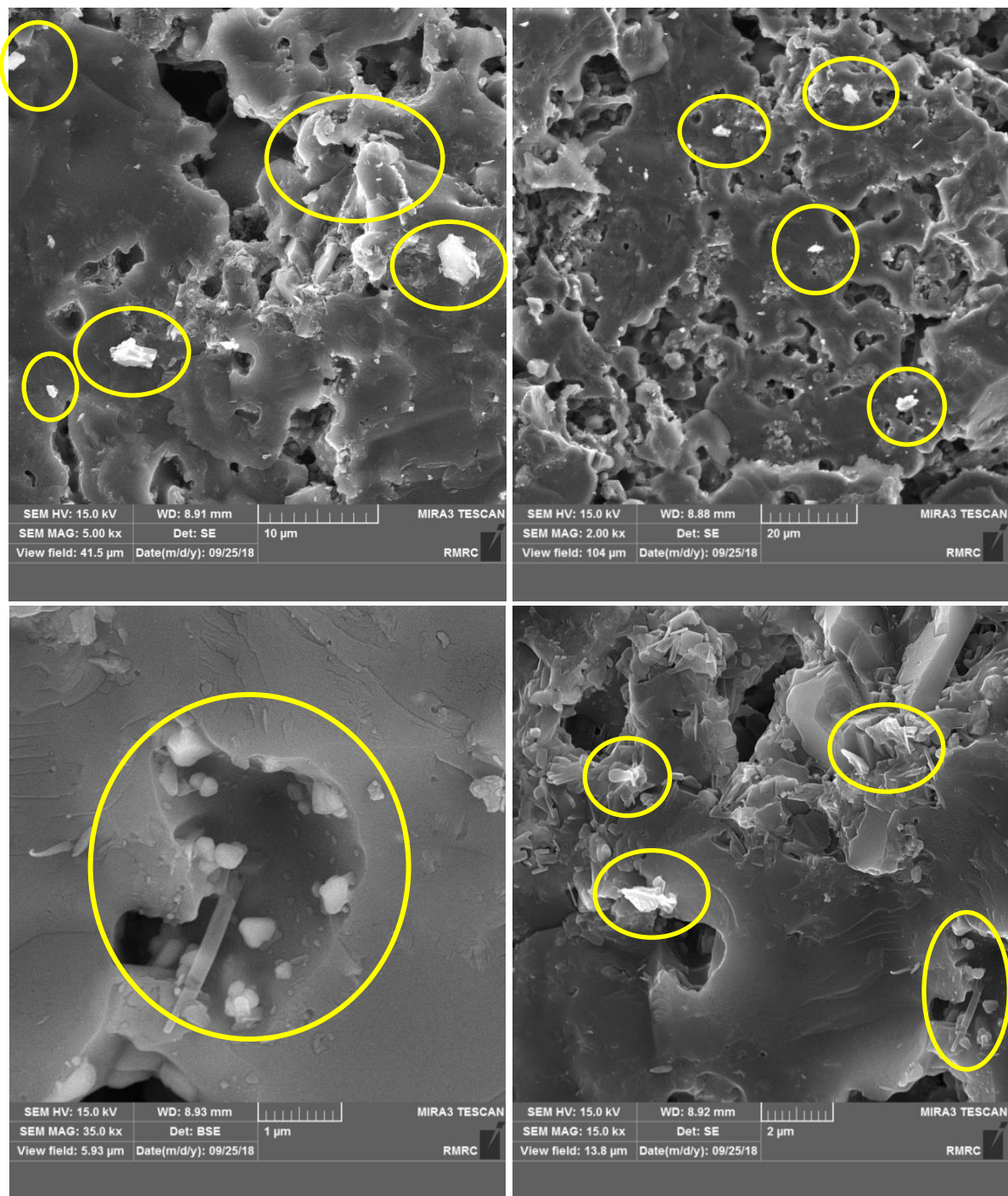
از آنالیز XRD

۴-۳-۲ نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

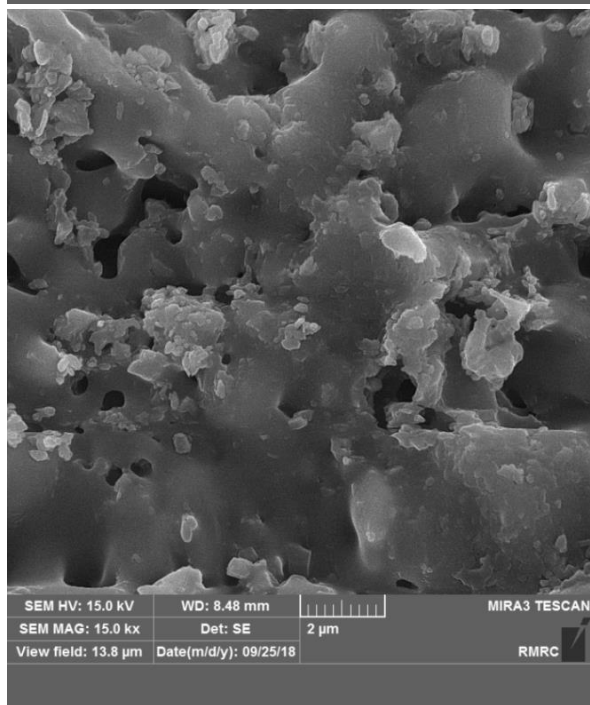
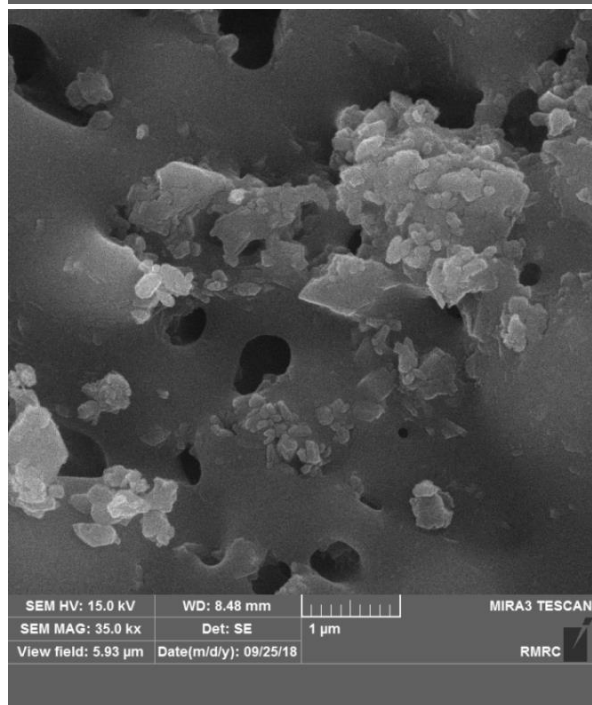
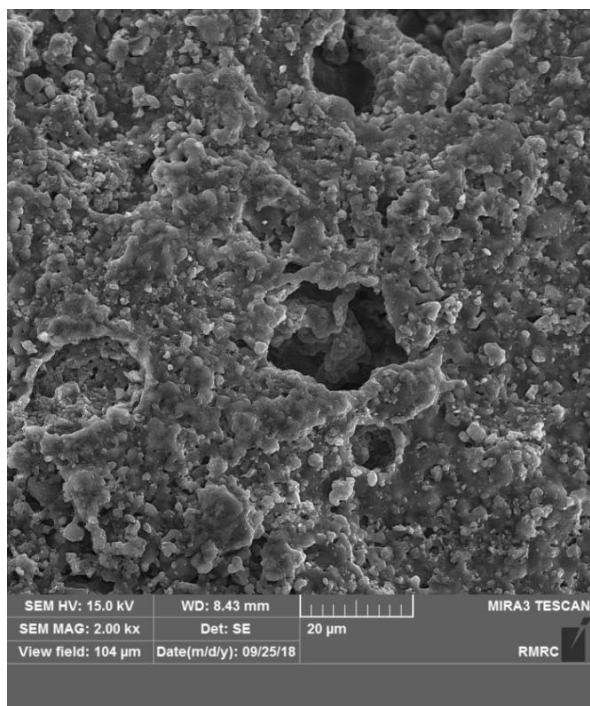
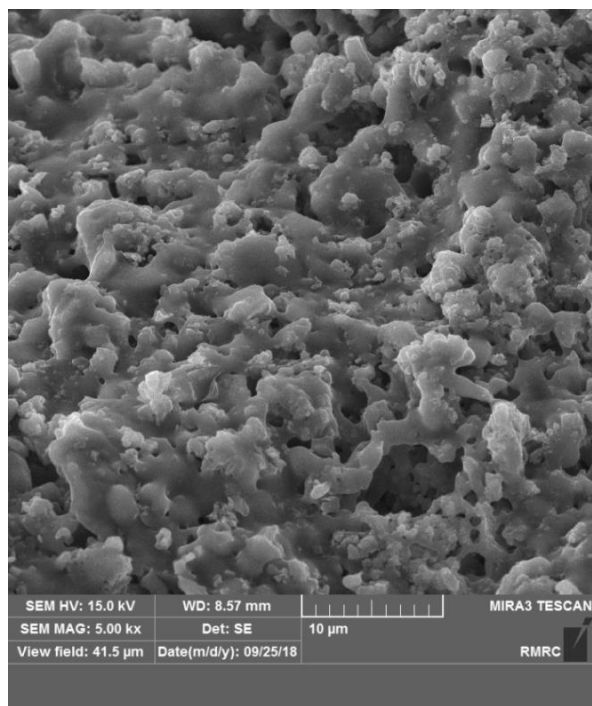
به منظور بررسی مورفولوژی سطح جاذب‌ها از تصویربرداری SEM استفاده گردید. از سطح مقطع داخلی و سطح بیرونی G-Zeolite و MG-Zeolite، در بزرگ‌نمایی‌های مختلف تصاویر SEM گرفته شد که به ترتیب در شکل‌های ۴-۹ تا ۴-۱۲ آورده شده است. با توجه به تصاویر، تخلخل، مورفولوژی سطحی و نانوذرات اکسید منگنز خوابانده شده بر روی سطح MG-Zeolite قابل مشاهده می‌باشد. نتایج نشان می‌دهند (شکل ۴-۱۳) که ذرات اکسید منگنز تثبیت شده بر روی MG-Zeolite در سطح مقطع داخلی و بیرونی در سایز نانو بوده است، در سوی دیگر به دلیل دیرتر سرد شدن نانوذرات اکسید منگنز در سطح مقطع داخلی زئولیت‌های دانه‌ای نسبت به سطح بیرونی زئولیت‌های دانه‌ای، اندازه بلورهای نانوذرات اکسید منگنز بزرگ‌تر شده و در نتیجه اندازه نانوذرات در سطح مقطع داخلی MG-Zeolite (به طور متوسط ۴۱/۸۹ nm) نسبت به سطح بیرونی MG-Zeolite (به طور متوسط ۲۱/۵۰ nm) بزرگ‌تر می‌باشد. همچنین اندازه بلورهای شیشه در سطح مقطع داخلی G-Zeolite و MG-Zeolite نسبت به اندازه بلورها در سطح بیرونی آنها درشت‌تر است.



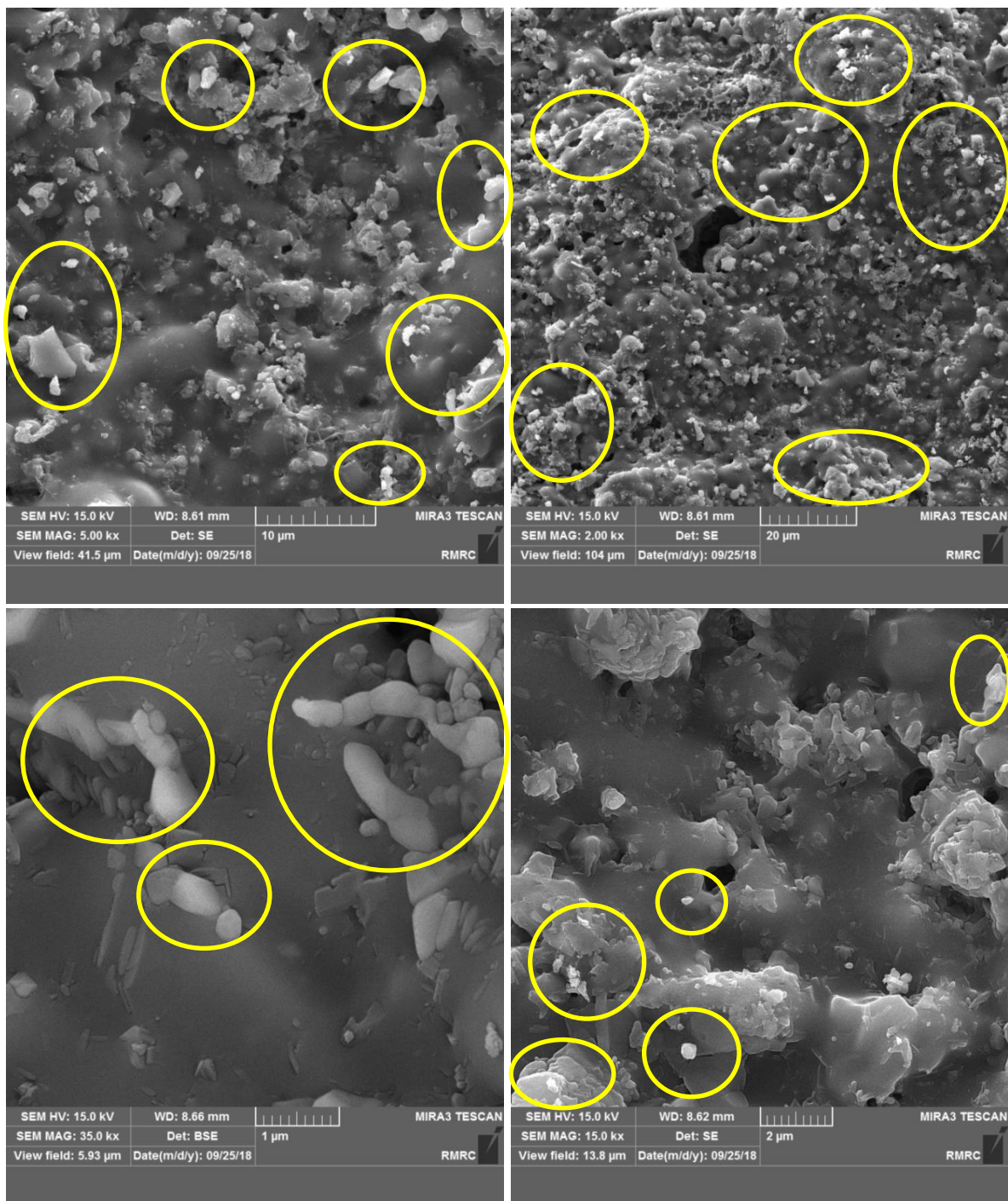
شکل ۴-۹- تصویر SEM از سطح مقطع داخلی G-Zeolite در بزرگنمایی‌های مختلف



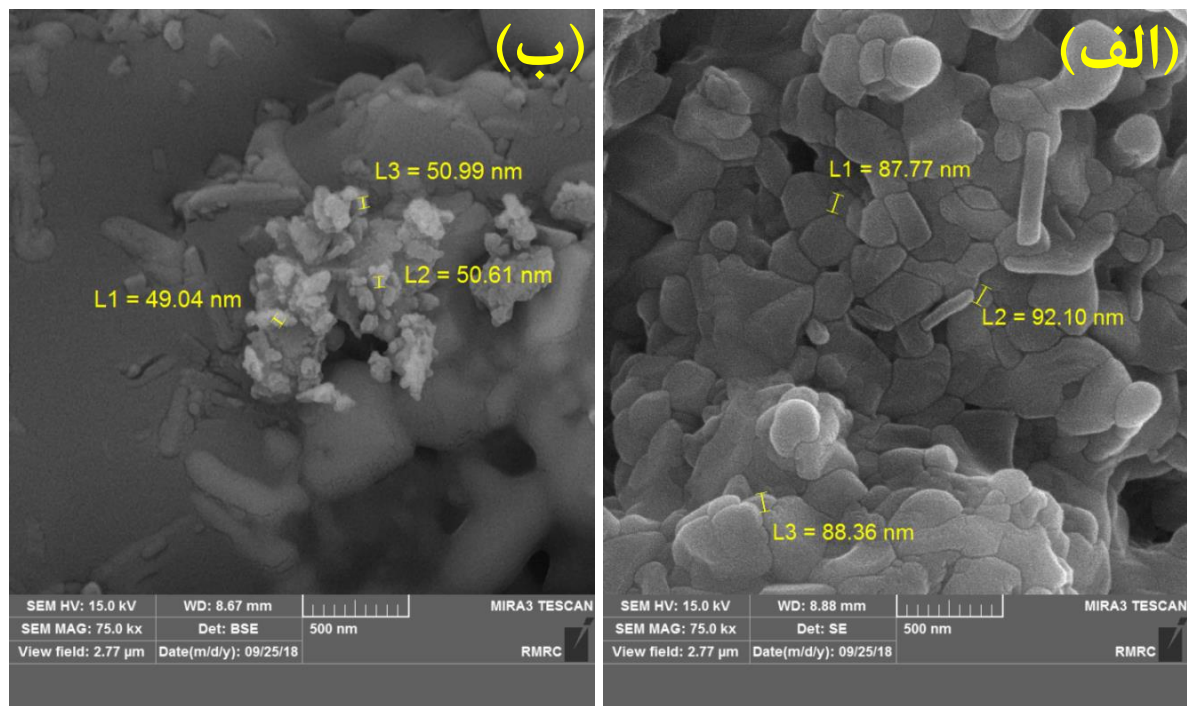
شکل ۴-۱۰- تصویر SEM از سطح مقطع داخلی MG-Zeolite در بزرگنمایی‌های مختلف (نانوذرات اکسید منگنز به وسیله دایره مشخص گردیده است)



شکل ۴-۱۱- تصویر SEM از سطح بیرونی G-Zeolite در بزرگنمایی‌های مختلف



شکل ۴-۱۲- تصویر SEM از سطح بیرونی MG-Zeolite در بزرگنمایی‌های مختلف (نانوذرات اکسید منگنز به‌وسیله دایره مشخص گردیده است)



شکل ۴-۱۳- تصویر SEM نانوذرات اکسید منگنز بر روی MG-Zeolite، الف) سطح مقطع داخلی گرانول ب) سطح

بیرونی گرانول

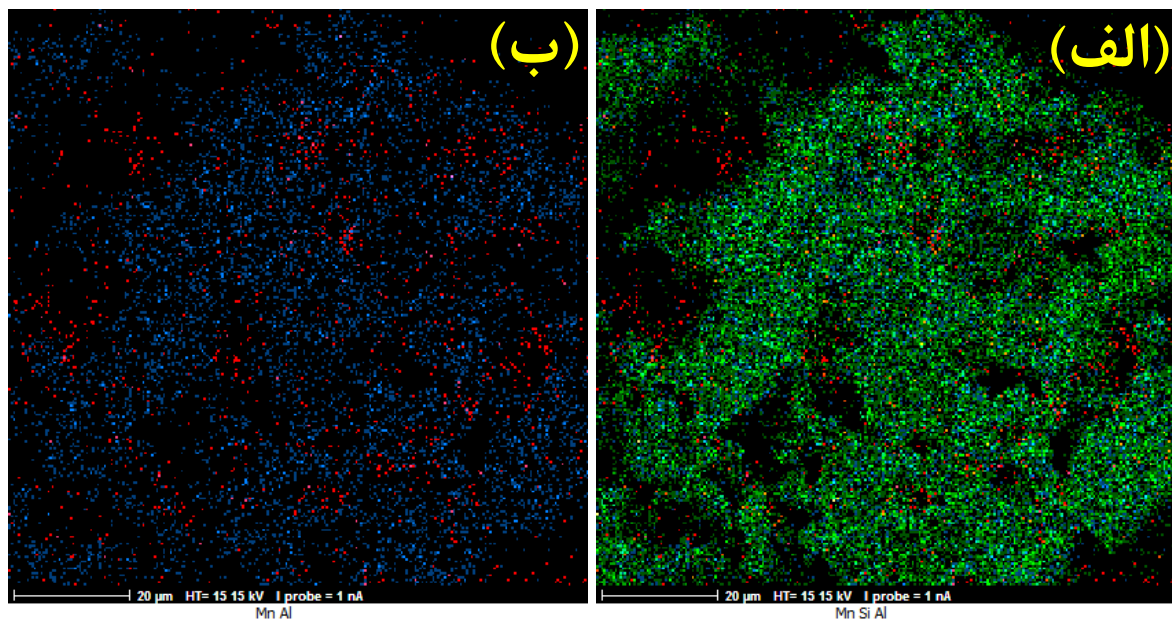
۴-۳-۳ نتایج آنالیز پرتو ایکس براساس پراش انرژی (EDX)

از آزمون EDX به جهت بررسی ترکیب شیمیایی جاذب‌ها و نحوه پراکندگی عناصر خصوصاً منگنز بر روی سطح بیرونی و سطح مقطع داخلی MG-Zeolite استفاده شده است. نتایج آنالیز عنصری EDX در جدول ۴-۴ و چگونگی توزیع عناصر بر روی سطح مقطع داخلی و سطح بیرونی MG-Zeolite به ترتیب در شکل‌های ۴-۱۴ تا ۴-۱۷ آورده شده است. با توجه به جدول ۴-۴ مشاهده می‌شود که درصد وزنی منگنز بر روی سطح بیرونی MG-Zeolite نسبت به سطح مقطع داخلی MG-Zeolite بیشتر است که این موضوع می‌تواند به علت در تماس بودن بیشتر سطح بیرونی با محلول حاوی یون منگنز باشد. در شکل‌های ۴-۱۴ تا ۴-۱۷ که نتایج آنالیز EDX Map، توزیع عناصر آلومینیوم و سیلیس به‌عنوان عناصر اصلی زئولیت، اکسیژن که وظیفه اتصال این عناصر را بر عهده دارد و منگنز خوابانده شده بر روی سطح

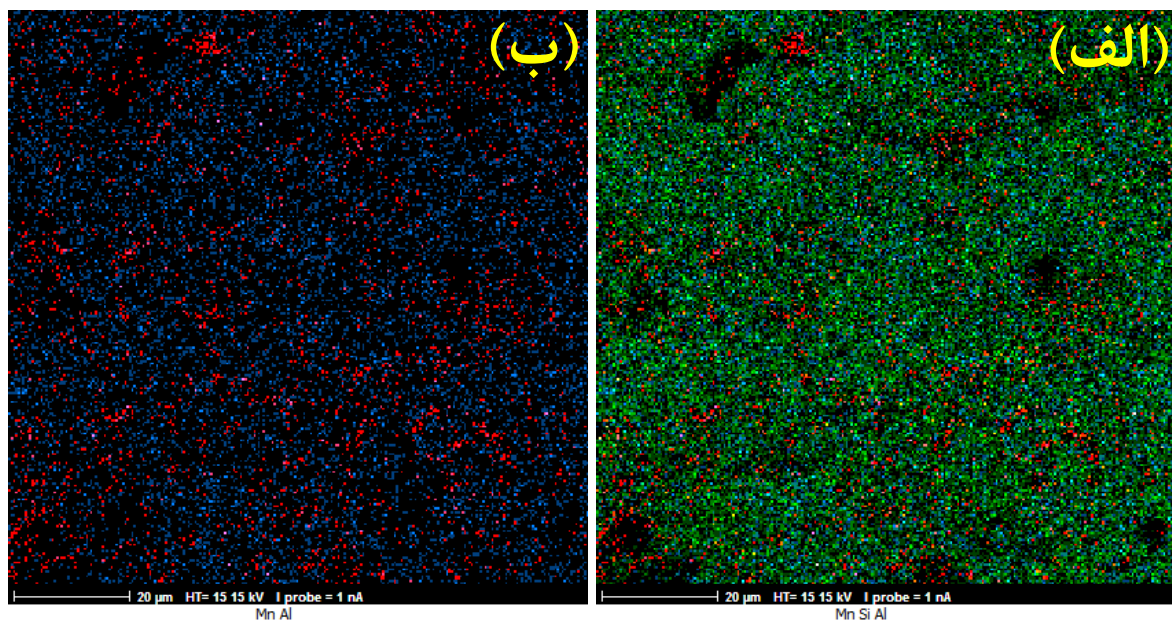
داخلی و خارجی زئولیت دانه‌ای نشان داده شده است. همچنین مشاهده می‌شود که در سطح بیرونی MG-Zeolite نسبت به سطح مقطع داخلی MG-Zeolite عناصر به‌طور یکنواخت‌تری در تمام سطح توزیع شده‌اند. در شکل ۴-۱۶ فضاهای مشکی‌رنگ نشان‌دهنده تخلخل جاذب MG-Zeolite می‌باشد که مشخص می‌کند سطح داخلی MG-Zeolite نسبت به سطح بیرونی آن متخلخل‌تر می‌باشد. در شکل‌های ۴-۱۶ (د) و ۴-۱۷ (د) به‌وضوح مشاهده می‌شود که مقدار منگنز قرار گرفته بر روی سطح بیرونی MG-Zeolite بیشتر از مقدار منگنز قرار گرفته بر روی سطح مقطع داخلی MG-Zeolite می‌باشد.

جدول ۴-۴- آنالیز عنصری EDX برای جاذب MG-Zeolite

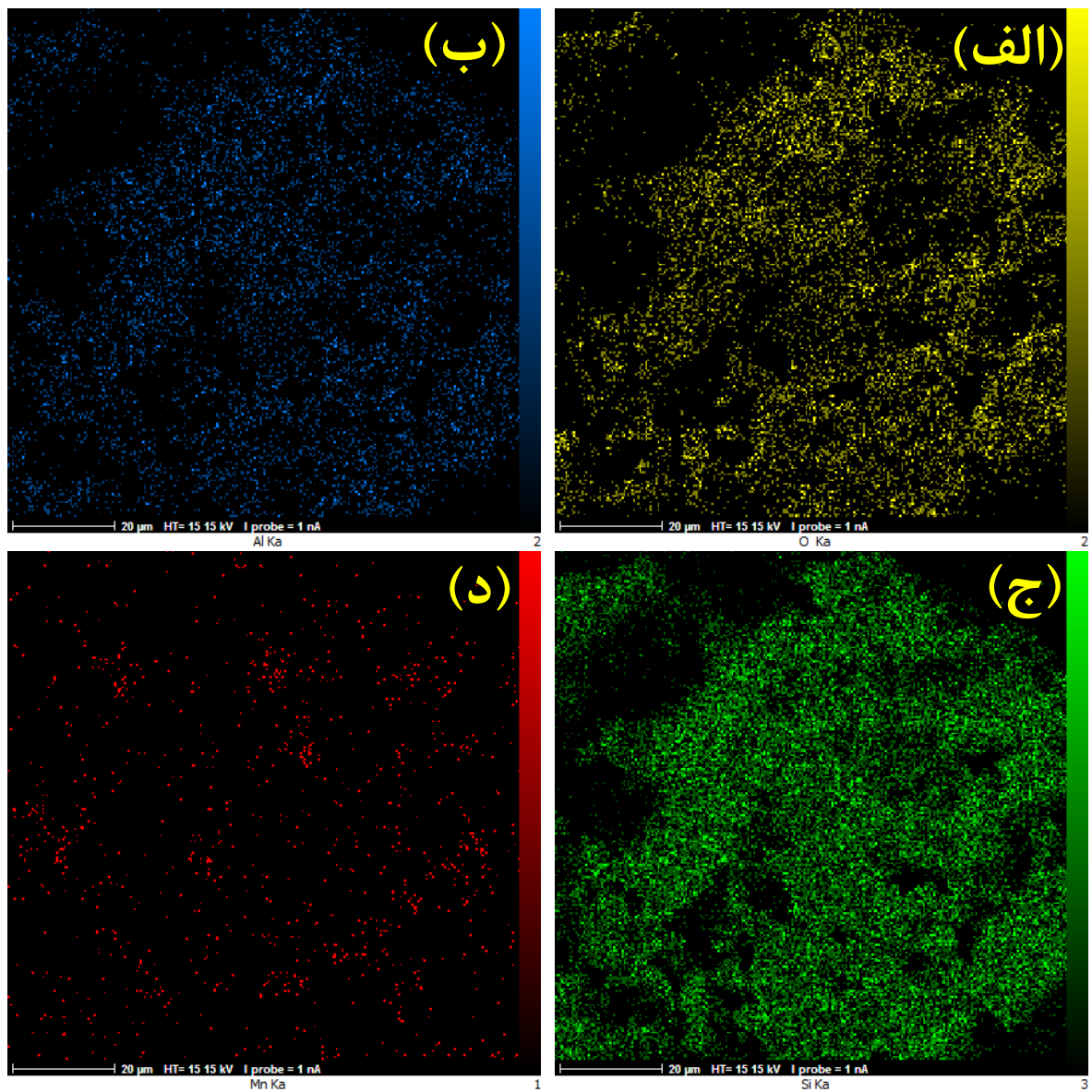
درصد وزنی عناصر موجود در جاذب							
Mn	Ca	K	Si	Al	Na	O	
۲/۱۲	۱/۹۱	۳/۸۷	۳۱/۵۵	۵/۶۳	۲/۴۴	۵۲/۴۸	سطح مقطع داخلی MG-Zeolite
۴/۲۹	۱/۷۴	۲/۸۷	۲۷/۸۰	۵/۳۳	۲/۹۹	۵۴/۹۷	سطح بیرونی MG-Zeolite



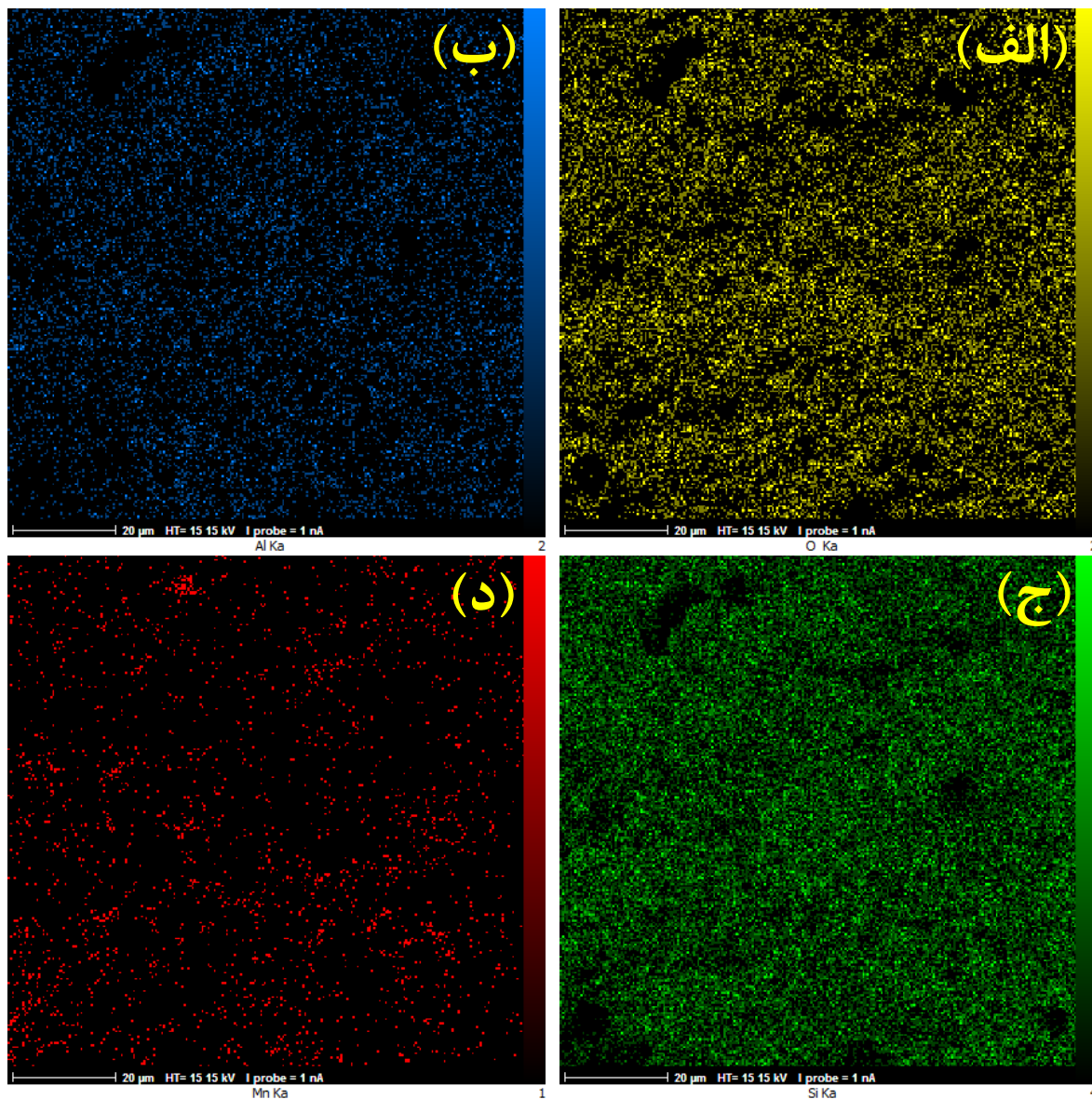
شکل ۴-۱۴- آنالیز صفحه‌ای EDX، (الف) نحوه توزیع اکسیژن، سیلیس، آلومینیوم و منگنز بر روی سطح مقطع داخلی MG-Zeolite، (ب) نحوه توزیع آلومینیوم و منگنز بر روی سطح مقطع داخلی MG-Zeolite



شکل ۴-۱۵- آنالیز صفحه‌ای EDX، (الف) نحوه توزیع اکسیژن، سیلیس، آلومینیوم و منگنز بر روی سطح بیرونی MG-Zeolite، (ب) نحوه توزیع آلومینیوم و منگنز بر روی سطح بیرونی MG-Zeolite



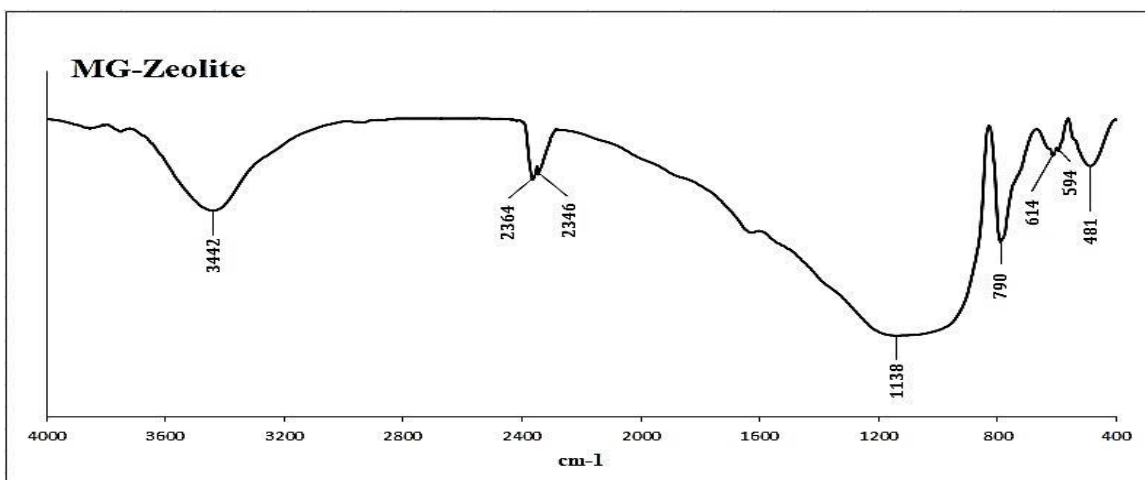
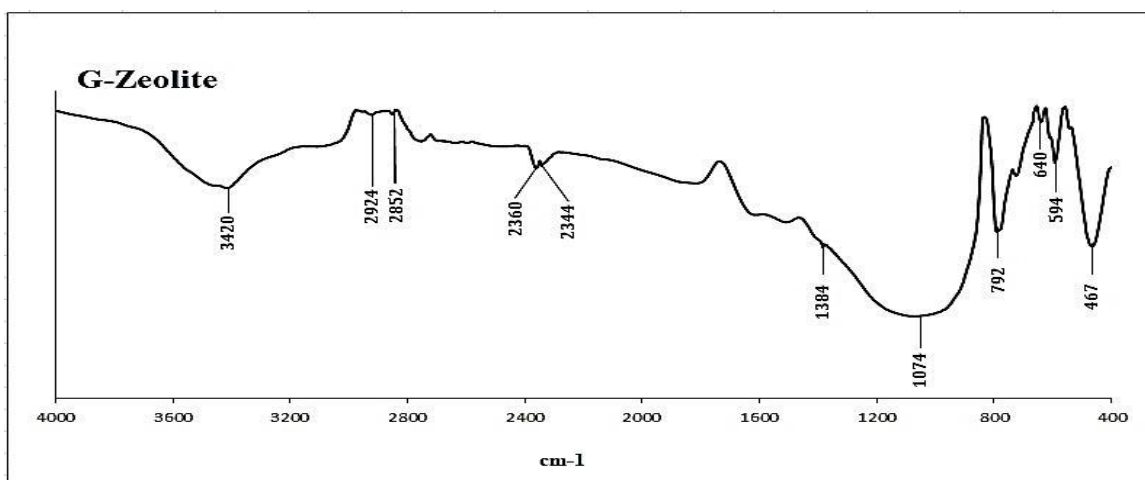
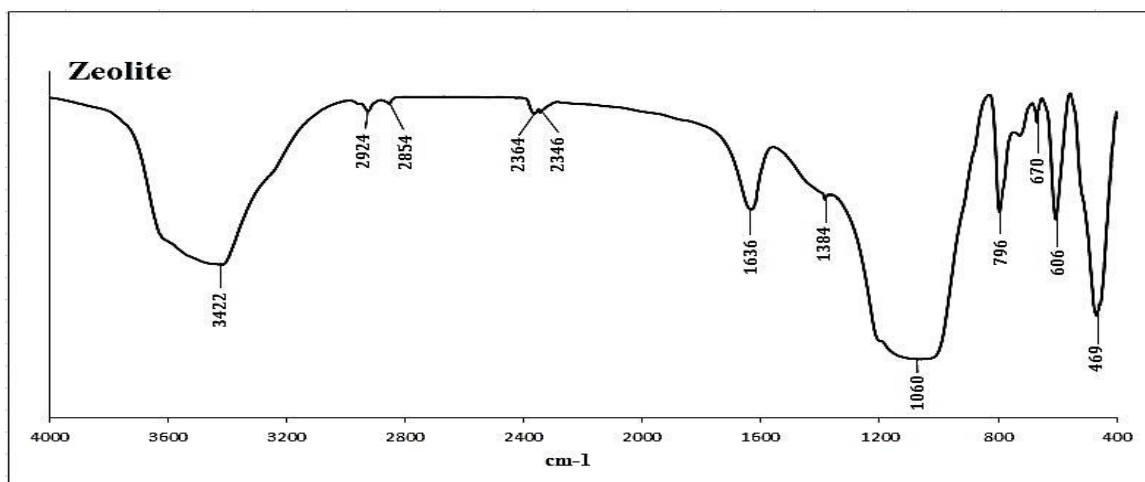
شکل ۴-۱۶- آنالیز صفحه‌ای EDX نحوه توزیع عناصر بر روی سطح مقطع داخلی MG-Zeolite، (الف) اکسیژن، (ب) آلومینیوم، (ج) سیلیس و (د) منگنز



شکل ۴-۱۷- آنالیز صفحه‌ای EDX نحوه توزیع عناصر بر روی سطح بیرونی MG-Zeolite، (الف) اکسیژن، (ب) آلومینیوم، (ج) سیلیس و (د) منگنز

۴-۳-۴ نتایج آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز (FT-IR)

نتایج طیف‌سنجی FT-IR بر روی جاذب‌های Zeolite، G-Zeolite، MG-Zeolite در شکل ۴-۱۸ نشان داده شده است. در این طیف‌ها پیک‌های جذبی متعددی قابل مشاهده است که هر یک از آن‌ها نمایانگر یک پیوند اتمی منحصربه‌فرد می‌باشد.



شکل ۴-۱۸- طیف FT-IR جاذب‌های Zeolite، G-Zeolite و MG-Zeolite

همچنین مشاهده می‌شود که در برخی از پیک‌های جذبی موجود جابجایی صورت گرفته و برخی از پیک-ها حذف شده‌اند. جابجایی‌ها و حذف پیک‌ها نشان‌دهنده تغییر گروه‌های عملکردی در سطح جاذب‌ها می‌باشد. تغییرات این پیک‌ها در جداول ۴-۵ و ۴-۶ آورده شده است.

جدول ۴-۵- پیک‌های جذبی طیف FT-IR و گروه‌های عاملی مربوط به آنها برای جاذب‌های Zeolite و G-Zeolite

مرجع	گروه عاملی	فرکانس (cm^{-1})		
		جابجایی	G-Zeolite	Zeolite
(Alotaibi et al, 2018)	OH	-۲	۳۴۲۰	۳۴۲۲
(Selim and El-Maksoud, 2004)	C-H کششی	۰	۲۹۲۴	۲۹۲۴
(Saikia and Parthasarathy, 2010)	C-H کششی	-۲	۲۸۵۲	۲۸۵۴
(Yazdani et al, 2016)	Si-H	-۴	۲۳۶۰	۲۳۶۴
(Muntha et al, 2018)	Si-H	-۲	۲۳۴۴	۲۳۴۶
(Li, 2005)	C=C کششی	-	-	۱۶۳۶
(Ji et al, 2009)	C-H Vibration from alkyl groups	۰	۱۳۸۴	۱۳۸۴
(Li, 2005)	وجوه داخلی نامتقارن	+۱۴	۱۰۷۴	۱۰۶۰
	کششی T*-O			
(ملکوتیان و همکاران، ۱۳۹۵)	ارتعاش داخلی متقارن	-۴	۷۹۲	۷۹۶
	T-O			
(Mozgawa et al, 2011, Taha et al, 2016)	ارتعاش کششی متقارن	-۳۰	۶۴۰	۶۷۰
	Si-O-Al			
(Rios et al, 2007)	4 or 6 membered double rings	-۱۲	۵۹۴	۶۰۶
(Mozgawa et al, 2011)	O-Si-O	-۲	۴۶۷	۴۶۹

* (T=Si and Al)

جدول ۴-۶- پیک‌های جذبی طیف FT-IR و گروه‌های عاملی مربوط به آنها برای جاذب‌های Zeolite و MG-Zeolite

مرجع	گروه عاملی	فرکانس (cm^{-1})		
		جابجایی	MG-Zeolite	Zeolite
(Alotaibi, 2018)	OH	+۲۰	۳۴۴۲	۳۴۲۲
(Selim and El-Maksoud, 2004)	C-H کششی	—	—	۲۹۲۴
(Saikia and Parthasarathy, 2010)	C-H کششی	—	—	۲۸۵۴
(Yazdani et al, 2016)	Si-H	۰	۲۳۶۴	۲۳۶۴
(Muntha et al, 2018)	Si-H	۰	۲۳۴۶	۲۳۴۶
(Li, 2005)	C=C کششی	—	—	۱۶۳۶
(Ji et al, 2009)	C-H Vibration from alkyl groups	—	—	۱۳۸۴
(Li, 2005, situmeang, 2018)	وجوه داخلی نامتقارن کششی T*-O	+۷۸	۱۱۳۸	۱۰۶۰
(ملکوتیان و همکاران، ۱۳۹۵)	ارتعاش داخلی متقارن T-O	-۶	۷۹۰	۷۹۶
(Mozgawa et al, 2011, Taha et al, 2016)	ارتعاش کششی متقارن Si-O-Al	-۵۶	۶۱۴	۶۷۰
(Rios et al, 2007)	4 or 6 membered double rings	-۱۲	۵۹۴	۶۰۶
(Mozgawa et al, 2011)	O-Si-O	+۱۲	۴۸۱	۴۶۹

* (T=Si and Al)

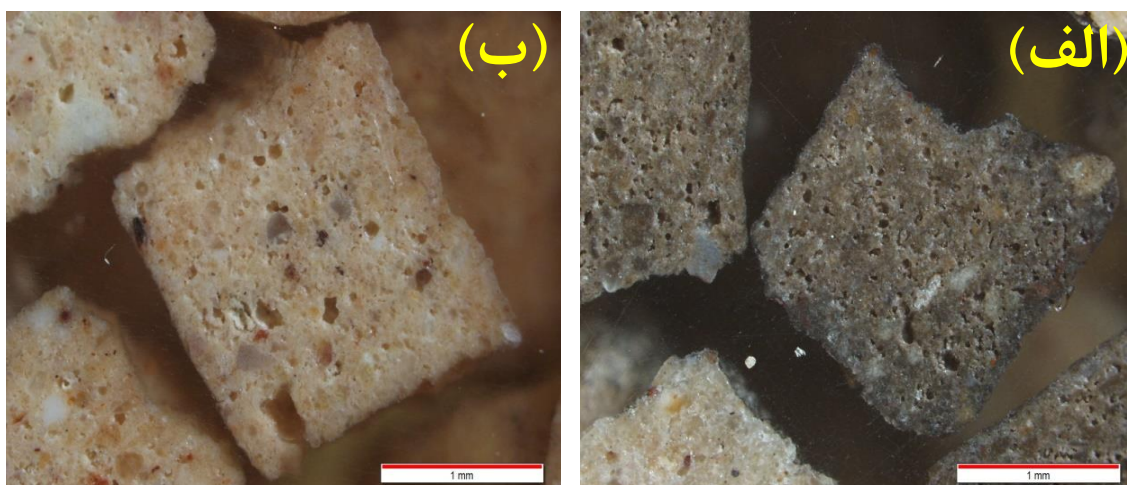
با توجه به شکل ۴-۱۸ پیک cm^{-1} ۱۶۳۶ که مربوط به گروه عاملی C=C کششی در ساختار زئولیت می‌باشد در طیف FT-IR، G-Zeolite و MG-Zeolite حذف گردیده است.

با توجه به جدول ۴-۵ قابل مشاهده است که زئولیت دانه‌ای شده از نظر ساختار نسبت به زئولیت پودری تغییر خاصی در حذف یا اضافه شدن پیک‌ها نداشته و فقط در برخی از پیک‌ها جابجایی صورت گرفته است؛ اما نتایج جدول ۴-۶ نشان می‌دهد که در طیف FT-IR زئولیت دانه‌ای اصلاح‌شده با نانواکسید منگنز

پیک‌های ۲۹۲۴، ۲۸۵۴ و 1384 cm^{-1} نسبت به طیف FT-IR زئولیت پودری و زئولیت دانه‌ای حذف گردیده است که حذف این پیک‌ها می‌تواند به علت پوشش دادن سطح زئولیت دانه‌ای با نانو اکسید منگنز باشد بطوریکه هر سه پیک حذف‌شده مربوط به گروه عاملی C-H کششی می‌باشند. افزایش پیک ۴۶۹ به مقدار ۱۲ واحد در طیف FT-IR زئولیت دانه‌ای اصلاح‌شده با نانواکسید منگنز می‌تواند مربوط به تاثیر پیک منگنز باشد. با توجه به نتایج آزمایش‌های بهینه‌سازی جذب آلومینیوم توسط جاذب‌ها، برای جاذب MG-Zeolite می‌توان چنین برآورد کرد که حذف گروه عاملی C-H باعث افزایش مقدار جذب آلومینیوم و بهبود عملکرد این جاذب نسبت به دو جاذب دیگر گردیده است.

۴-۴ نتایج ارزیابی مقطع صیقلی جاذب‌ها

تصاویر گرفته شده از مقطع‌های صیقلی تهیه شده از MG-Zeolite و G-Zeolite نشان‌دهنده تخلخل درون این دو جاذب می‌باشد. در شکل ۴-۱۹ از جاذب‌ها مقطع طولی تهیه گردیده است که تخلخل درون آنها قابل رویت می‌باشد. رنگ مشکی زئولیت دانه‌ای در شکل ۴-۱۹ (الف) ناشی از نانواکسیدهای منگنز می‌باشد. با کمی دقت در دو قسمت (الف و ب) شکل ۴-۱۹ می‌توان فازهای مختلف تشکیل‌دهنده زئولیت دانه‌ای و زئولیت دانه‌ای اصلاح شده با منگنز شامل: زئولیت، پودر شیشه و اکسید منگنز را مشاهده نمود.



شکل ۴-۱۹- نتایج میکروسکوپ پلاریزان، (الف) جاذب MG-Zeolite، (ب) جاذب G-Zeolite

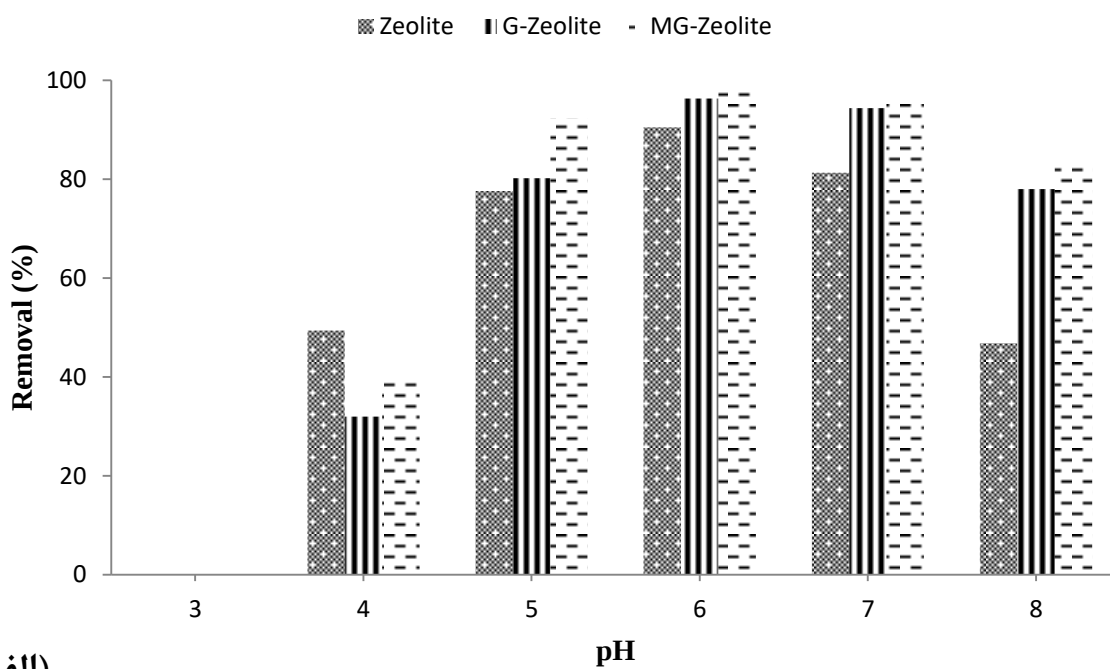
۴-۵ نتایج آزمایش‌های بهینه‌سازی جذب آلومینیوم توسط جاذب‌ها

تأثیر پارامترهای pH، مدت‌زمان تماس و دوز جاذب در ۳ غلظت اولیه ۱، ۵ و ۱۰ ppm در فرآیند جذب آلومینیوم به‌وسیله جاذب‌های Zeolite، G-Zeolite و MG-Zeolite مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه به‌طور مفصل مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

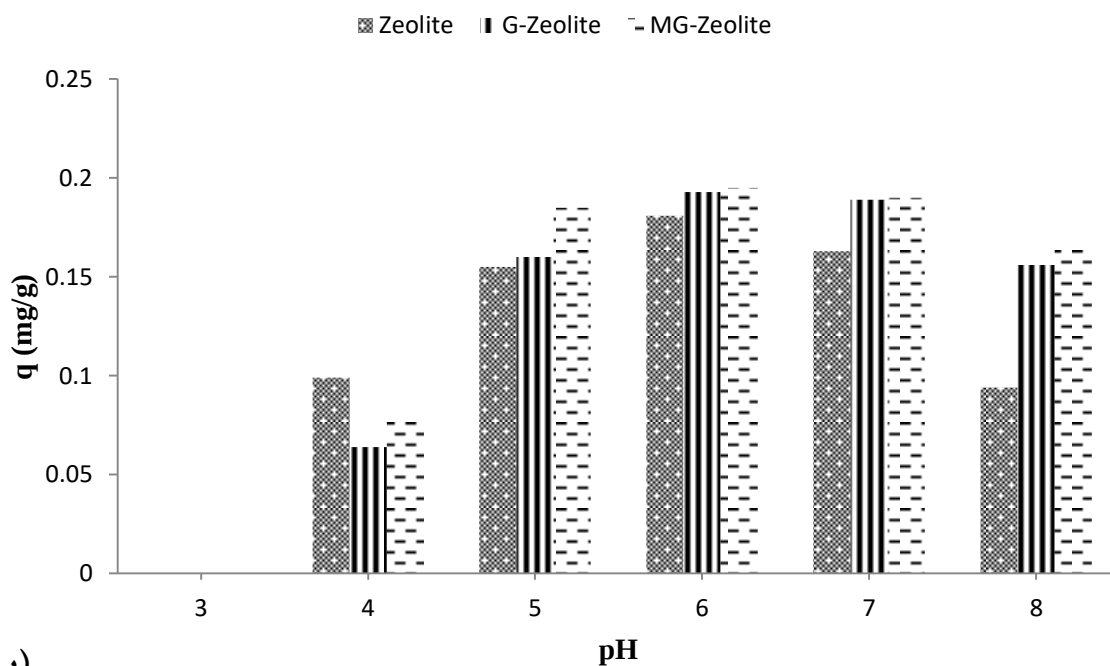
۴-۵-۱ تأثیر pH محلول

به دلیل اثر بسزای pH در جذب و آزادسازی یون‌های درون محلول، این پارامتر در اولین مرحله از بهینه‌سازی مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های مرحله بهینه‌سازی pH مطابق با روند ذکر شده در بخش ۳-۸-۱ انجام شد و نتایج حاصل در شکل ۴-۲۰ ارائه گردید.

مقدار درصد حذف یون‌های فلزی به pH محلول و فرم‌های یون فلز مورد نظر در محلول بستگی دارد (Denizli et al, 2003). با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۴-۲۰ (الف) مشاهده می‌شود که هر سه جاذب در pH های اسیدی مقدار جذب کمی داشته و در این محدوده pH، دارای بازده پایین هستند. علت حذف کمتر Al^{3+} در pH های پایین، جذب رقابتی بین یون‌های H^+ و یون‌های فلزی در سایت‌های فعال جاذب می‌باشد که با افزایش pH محلول این رقابت از بین می‌رود (Khan et al, 2011). یون آلومینیوم محلول در pH های مختلف دارای فرم‌های متفاوتی می‌باشد. در $pH < 5$ آلومینیوم به‌صورت Al^{3+} وجود دارد، با افزایش pH در محدوده ۵-۶/۵ آلومینیوم به‌صورت $Al(OH)^{2+}$ و $Al(OH)_2^+$ می‌باشد (Aly et al, 2014). در pH بیشتر از ۷ آلومینیوم به‌صورت $Al(OH)_4^-$ در محلول ظاهر می‌گردد (Takeno, 2005). با توجه به نتایج شکل ۴-۲۰ (الف)، هر سه جاذب Zeolite، G-Zeolite و MG-Zeolite قابلیت بالایی برای حذف یون‌های Al^{3+} ، $Al(OH)^{2+}$ و $Al(OH)_2^+$ را در محدوده pH ۵-۷ را دارا می‌باشند.



(الف)



(ب)

شکل ۴-۲۰- تأثیر pH بر حذف آلومینیوم توسط جاذبها (الف) درصد حذف (ب) ظرفیت جذب توسط جاذبها (غلظت اولیه آلومینیوم ۱ ppm، دوز جاذب ۵ g/L و مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه)

همچنین مشاهده می‌شود با افزایش pH و در محدوده بازی pH معادل ۸، درصد حذف آلومینیوم دارای روند کاهشی است. اصلاح زئولیت به صورت دانه‌ای باعث افزایش درصد جذب (۹۶/۳) و ظرفیت جذب (۰/۱۹۳ mg/g) نسبت به زئولیت پودری می‌گردد، همچنین بیشترین درصد حذف (۹۷/۷) و ظرفیت جذب (۰/۱۹۵ mg/g) توسط جاذب G-Zeolite اصلاح شده با نانوذرات اکسید منگنز در pH معادل ۶ مشاهده گردید.

با توجه به شکل ۴-۲۰ بیشترین مقدار حذف آلومینیوم توسط جاذب‌های Zeolite، G-Zeolite و MG-Zeolite به ترتیب برابر ۹۰/۵، ۹۶/۳ و ۹۷/۷ درصد و بیشترین ظرفیت جذب معادل ۰/۱۸۱، ۰/۱۹۳ و ۰/۱۹۵ mg/g در pH معادل ۶ اتفاق افتاد؛ بنابراین pH معادل ۶ به عنوان pH بهینه و برای سایر مراحل آزمایش‌های بهینه‌سازی انتخاب گردید. دنیزلی و همکاران بالاترین درصد حذف آلومینیوم را در محدوده pH ۵-۷ به دست آوردند (Denizli et al, 2003). در تحقیقات مشابه دیگری که به حذف آلومینیوم از محلول آبی توسط رزین شیمیایی و زئولیت پرداخته‌اند نیز بیشترین حذف آلومینیوم به ترتیب در pH معادل ۶/۵ و ۶ مشاهده گردیده است (Othman et al, 2010, Abdullah, 2014). با توجه به سوابق بررسی شده مشاهده گردید که نتایج حاصل از این مرحله با نتایج به دست آمده توسط سایر محققین دارای مطابقت می‌باشد.

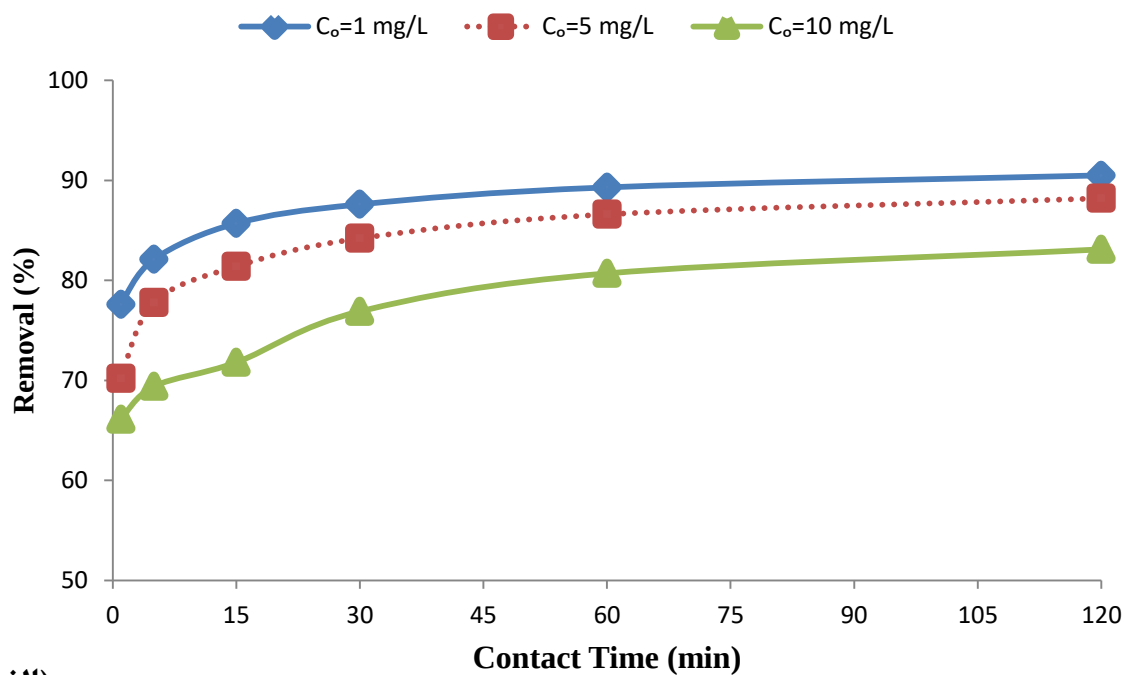
۴-۵-۲ تأثیر مدت زمان تماس

پس از بررسی اثر pH بر میزان جذب آلومینیوم، دومین مرحله شامل بهینه‌سازی پارامتر مدت زمان تماس محلول و جاذب‌ها بر میزان جذب آلومینیوم است. آزمایش‌های مرحله بهینه‌سازی زمان تماس مطابق با روند ذکر شده در بخش ۳-۸-۲ انجام شد. از مرحله بهینه‌سازی pH، برای هر سه جاذب pH برابر ۶ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید. بهینه‌سازی زمان تماس به ترتیب برای زمان‌های ۱، ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰

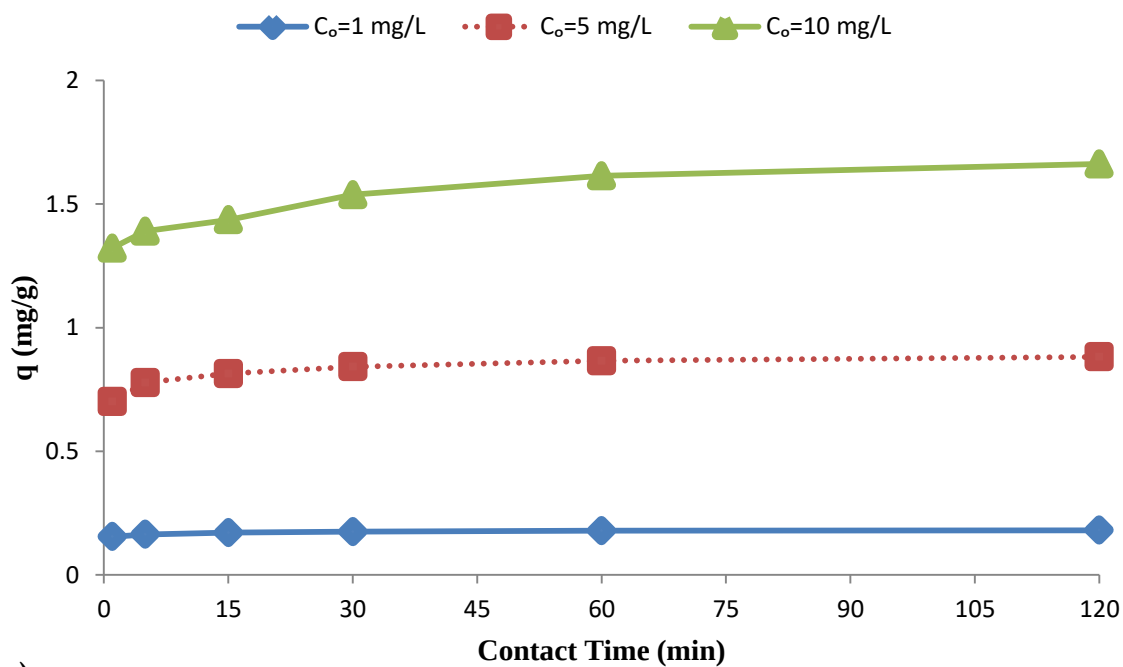
دقیقه انجام شد. نتایج آزمایش‌های بهینه‌سازی مدت‌زمان تماس در شکل‌های ۴-۲۱ تا ۴-۲۳ آورده شده است.

نتایج معلوم می‌سازند که در دقایق ابتدایی واکنش (۵ دقیقه ابتدایی) به دلیل وجود سطوح در دسترس و تعداد بالای مکان‌های جذب برای یون‌های فلزی هر سه جاذب روند جذب سریعی را دنبال می‌کنند و پس از گذشت زمان این مکان‌های جذب توسط یون‌های فلزی اشغال و سرعت جذب کاهش یافته و نرخ جذب با شیب کمتری ادامه می‌یابد تا زمانی که به مقدار حداکثر رسیده و پس‌از آن تقریباً ثابت شده و به تعادل می‌رسد (Zhou et al, 2011). نرخ بالای جذب در دقایق ابتدایی واکنش با نتایج آزمایش‌های انجام‌شده توسط سایر محققین از قبیل (Goher et al, 2015, Othman et al, 2010, Ghazy et al, 2005) دارای تطابق است. نتایج نشان‌دهنده این امر است که اصلاح زئولیت دانه‌ای با نانوذرات اکسید منگنز و اصلاح دانه‌ای زئولیت پودری باعث افزایش درصد حذف آلومینیوم در مدت‌زمان تماس کم‌تری می‌گردد. بیشترین درصد حذف برای جاذب Zeolite در مدت‌زمان ۱۲۰ دقیقه در سه غلظت اولیه ۱، ۵ و ۱۰ ppm به ترتیب برابر ۹۰/۵، ۸۸/۲ و ۸۳/۱ به دست آمد. در سه غلظت اولیه ۱، ۵ و ۱۰ ppm بیشترین درصد حذف برای جاذب G-Zeolite به ترتیب برابر ۱۰۰، ۹۹/۴ و ۹۸/۹ در مدت‌زمان تماس ۶۰ دقیقه حاصل گردید. درحالی‌که به‌وسیله جاذب MG-Zeolite در مدت‌زمان تماس ۱۵ دقیقه درصد حذف نزدیک به ۱۰۰ درصد برای هر سه غلظت اولیه مشاهده گردید که از نظر صرفه‌جویی در زمان و درصد حذف بالای آلومینیوم، این جاذب را نسبت به دو جاذب دیگر متمایز می‌سازد.

همچنین بیشترین ظرفیت جذب برای غلظت‌های اولیه ۱، ۵ و ۱۰ ppm به ترتیب ۰/۲، ۱ و ۲ mg/g برای جاذب‌های G-Zeolite و MG-Zeolite در زمان‌های ۶۰ و ۱۵ دقیقه حاصل شد، در صورتی‌که برای جاذب Zeolite بیشترین ظرفیت جذب در مدت‌زمان ۱۲۰ دقیقه در سه غلظت اولیه ۱، ۵ و ۱۰ ppm برابر ۰/۱۸۱، ۰/۸۸۲ و ۱/۶۶۲ mg/g به دست آمد.

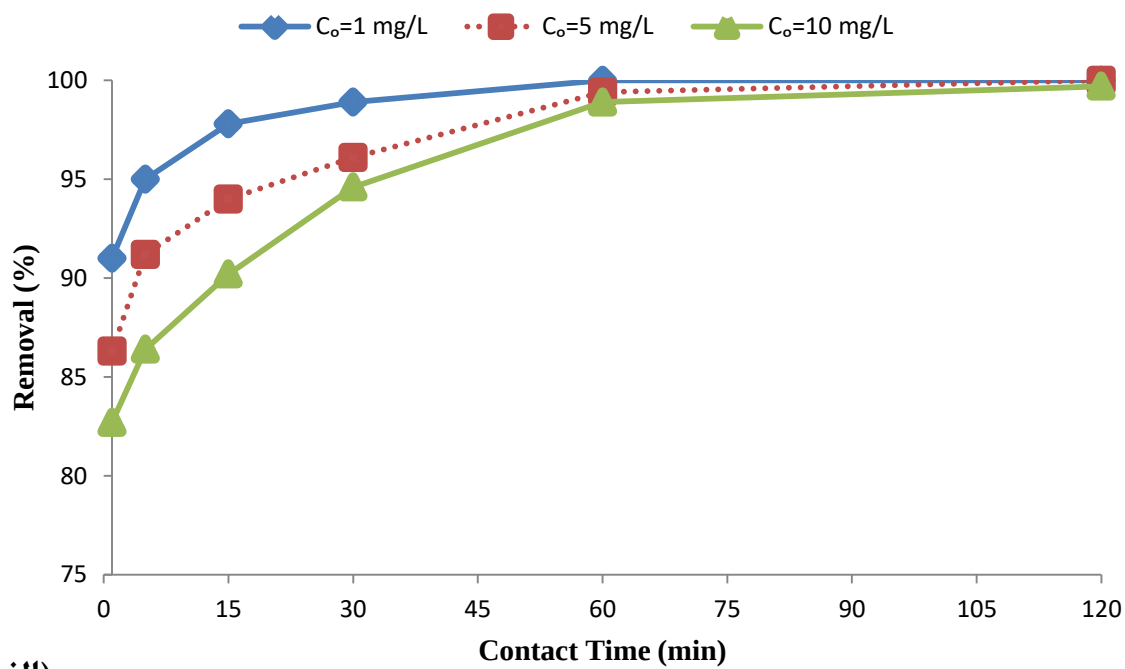


(الف)

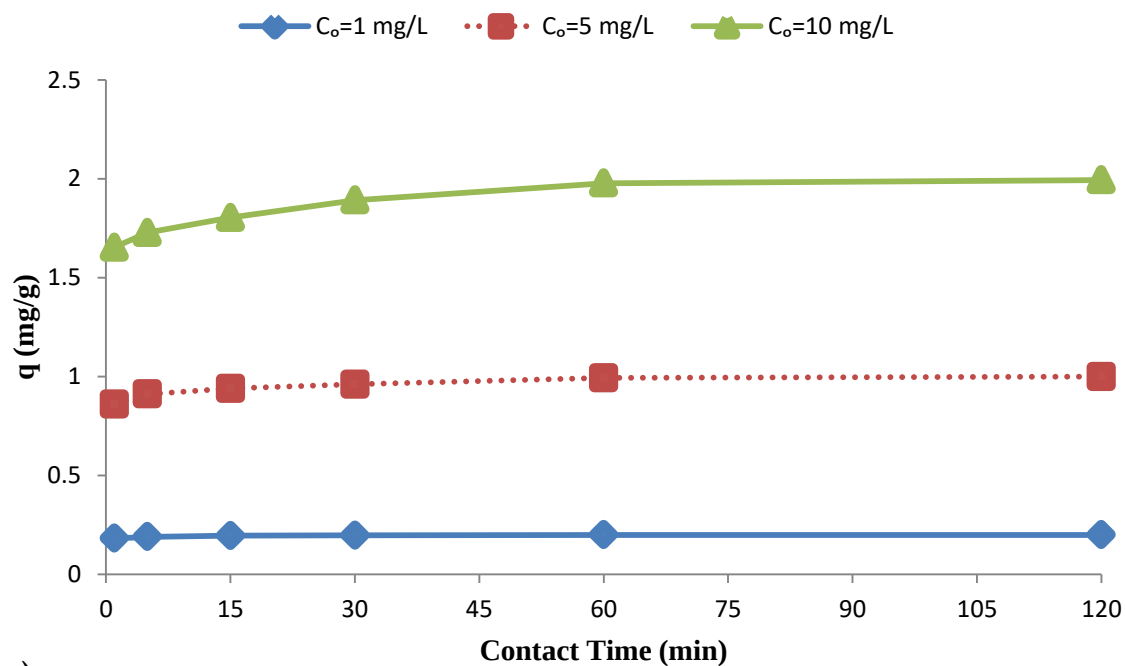


(ب)

شکل ۴-۲۱- تأثیر زمان بر حذف آلومینیوم توسط جاذب Zeolite، (الف) درصد حذف (ب) ظرفیت جذب جاذب (pH=6 و دوز جاذب ۵ g/L)

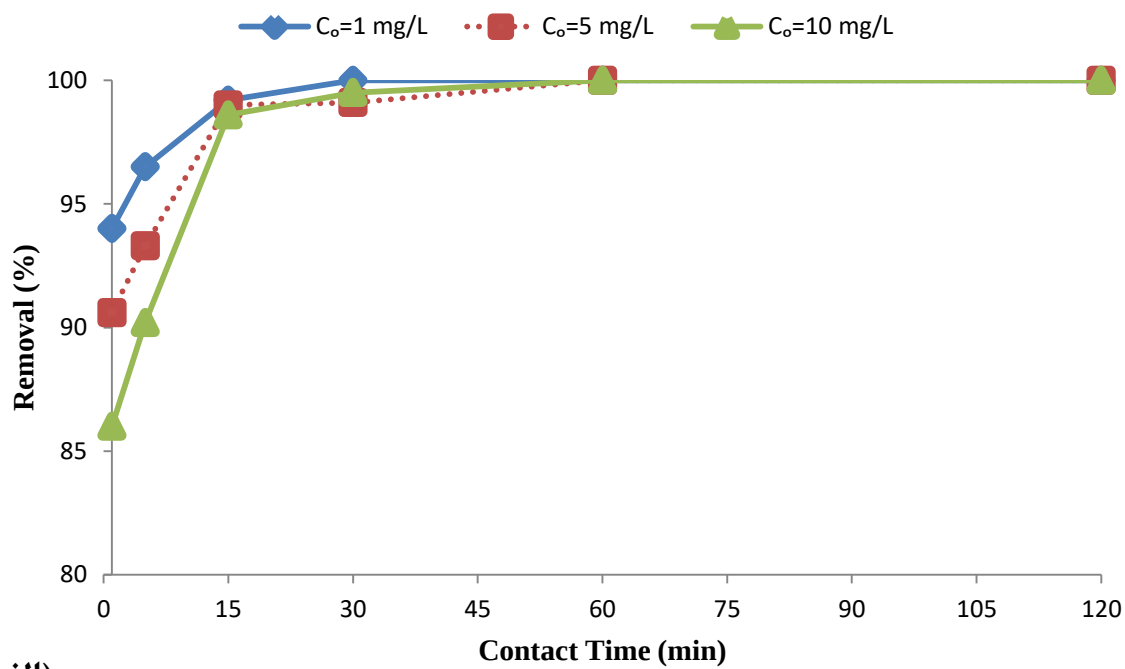


(الف)

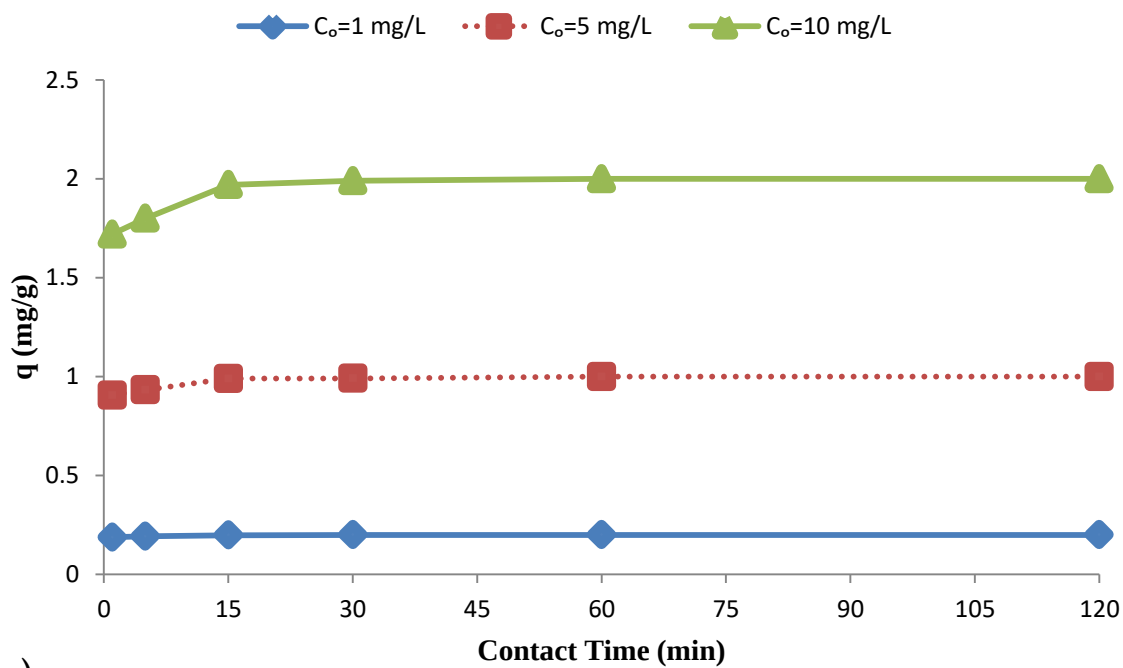


(ب)

شکل ۴-۲۲- تأثیر زمان بر حذف آلومینیوم توسط جاذب G-Zeolite، (الف) درصد حذف، (ب) ظرفیت جذب جاذب (pH=6 و دوز جاذب ۵ g/L)



(الف)



(ب)

شکل ۴-۲۳- تأثیر زمان بر حذف آلومینیوم توسط جاذب MG-Zeolite، (الف) درصد حذف، (ب) ظرفیت جذب جاذب
 (pH=6 و دوز جاذب ۵ g/L)

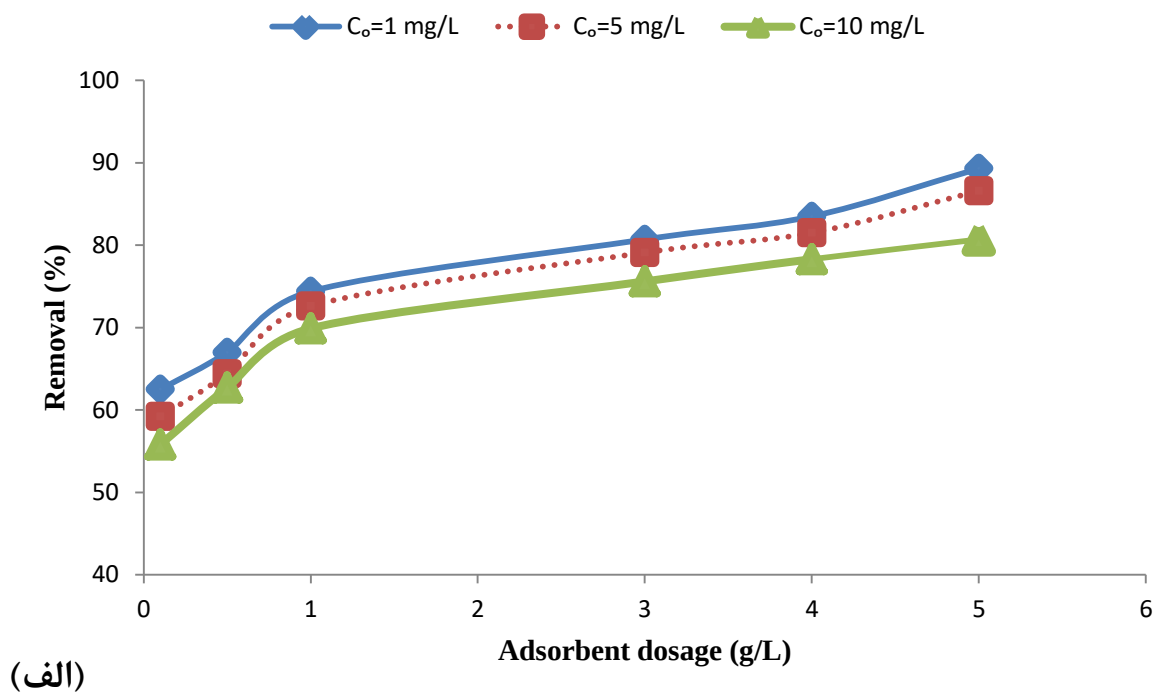
با توجه به نتایج، با استفاده از جاذب MG-Zeolite پس از گذشت ۱۵ دقیقه برای هر سه غلظت اولیه آلاینده درصد حذف نزدیک به ۱۰۰ به دست آمد که در مقایسه با سایر تحقیقات انجام شده جهت حذف آلومینیوم دارای نرخ بالاتر و کارآمدتری می باشد (Abdullah, 2014, Mahdavi et al, 2018). با توجه به نتایج حذف آلومینیوم توسط هر سه جاذب، مدت زمان تماس بهینه معادل ۶۰ دقیقه برای مراحل بعدی آزمایش انتخاب گردید.

۴-۵-۳ تأثیر دوز جاذب

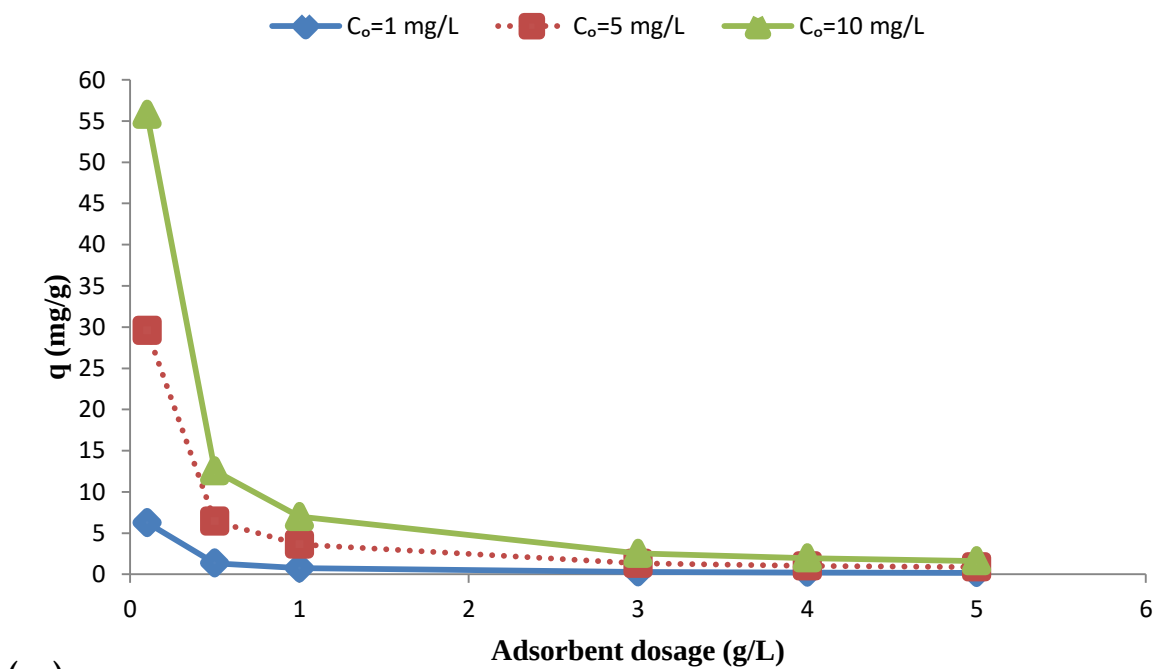
در این مرحله اثر نسبت جرم جاذب به حجم محلول یا دوز جاذب بر میزان حذف آلومینیوم، مطابق روند ذکر شده در بخش ۳-۸-۳ بهینه گردید. در این مرحله به ترتیب ۰/۰۰۸، ۰/۰۴، ۰/۰۸، ۰/۲۴، ۰/۳۲ و ۰/۴ گرم از جاذب در ۸۰ میلی لیتر محلول آلومینیوم استفاده گردید. در واقع دوز جاذب در این مرحله برابر با ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۳، ۴ و ۵ گرم بر لیتر می باشد. در ادامه نتایج به دست آمده از این بخش در نمودارهای ۴-۲۳ تا ۴-۲۵ آورده شده است.

نتایج شکل های ۴-۲۳ تا ۴-۲۵ نشان دهنده این موضوع است که به دلیل افزایش مکان های جذب برای جذب یون های آلومینیوم درون محلول، با افزایش مقدار دوز جاذب میزان درصد حذف آلومینیوم نیز افزایش می یابد؛ اما در مورد ظرفیت جذب برخلاف این رویه است، یعنی با افزایش دوز جاذب ظرفیت جذب کاهش یافته و این روند کاهشی نیز به دلیل افزایش تعداد مکان های جذب ناشی از افزایش دوز جاذب در محلول می باشد.

حداکثر درصد حذف جاذب Zeolite در دوز جاذب ۵ g/L برای سه غلظت اولیه آلومینیوم ۱، ۵ و ppm ۱۰ به ترتیب برابر ۸۹/۳، ۸۶/۶ و ۸۰/۷ می باشد. برای جاذب G-Zeolite نیز در دوز جاذب ۵ g/L برای سه غلظت اولیه آلومینیوم ۱، ۵ و ppm ۱۰ به ترتیب حداکثر درصد جذب های ۹۸/۹ و ۹۹/۴، ۱۰۰

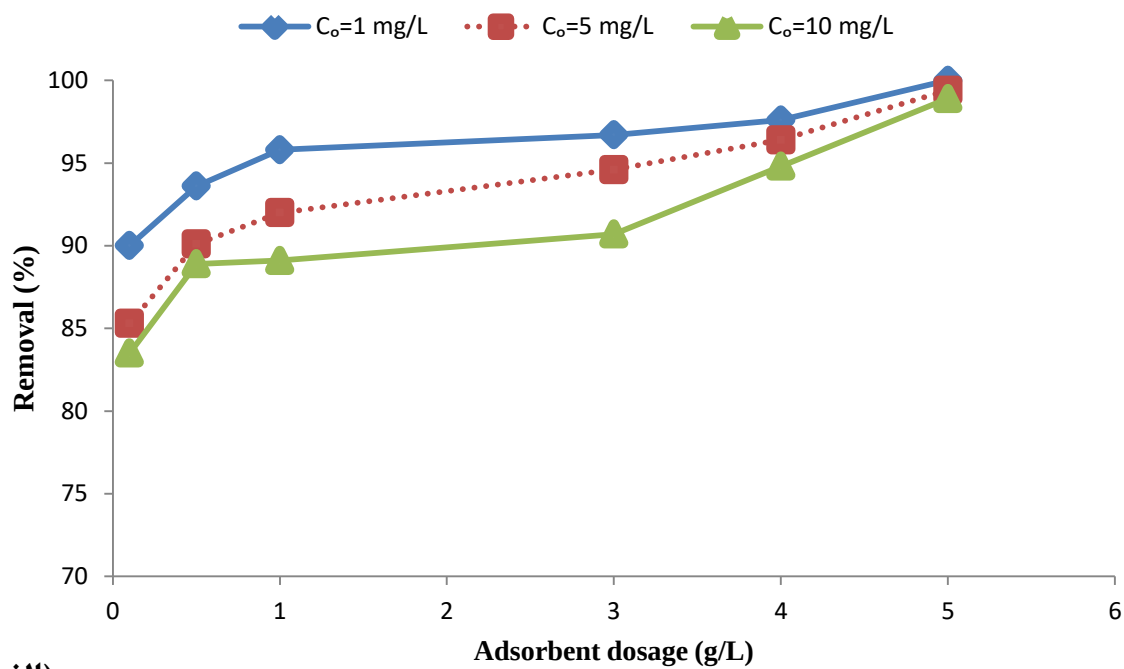


(الف)

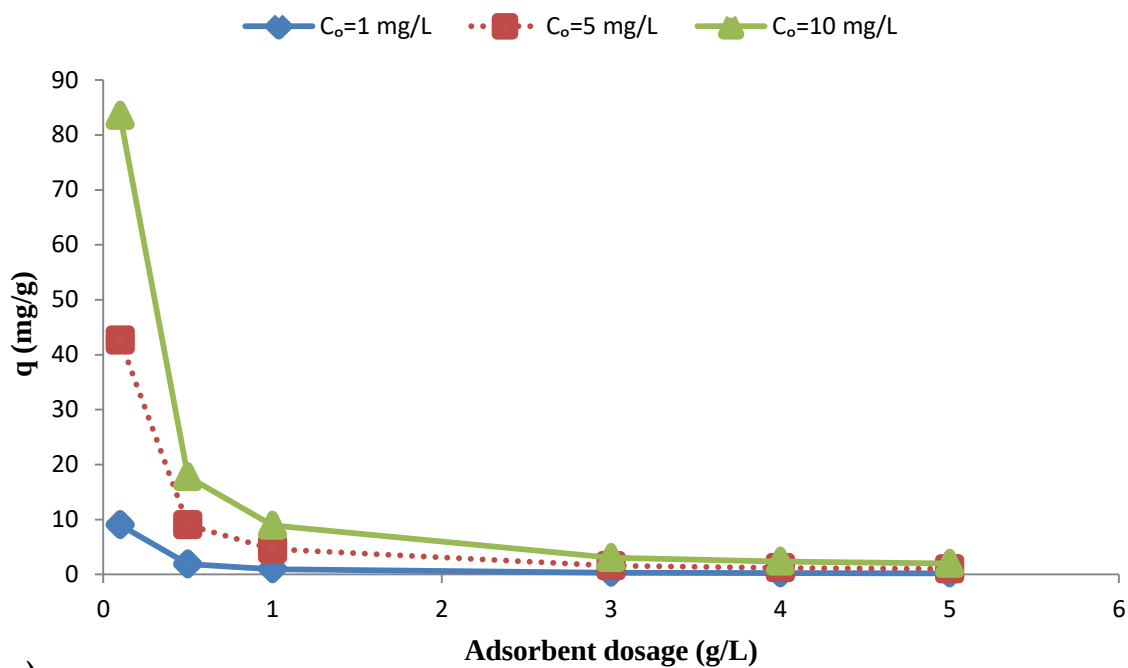


(ب)

شکل ۴-۲۴- تأثیر دوز جاذب بر حذف آلومینیوم توسط جاذب Zeolite، (الف) درصد حذف، (ب) ظرفیت جذب جاذب
(Contact Time=60 min , pH=6)

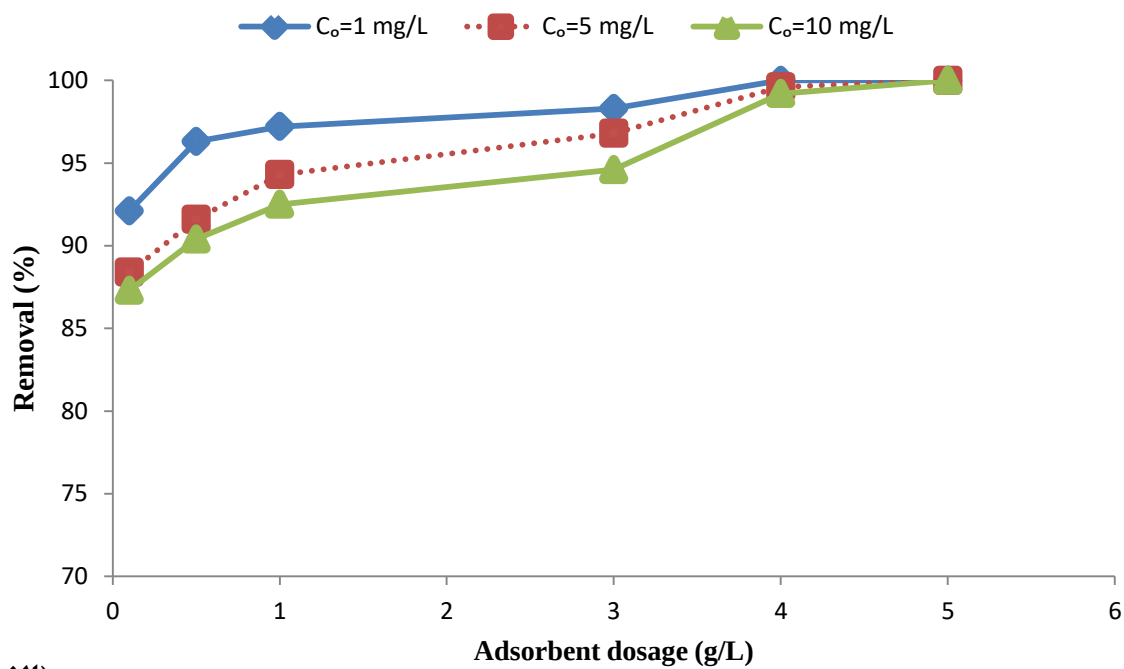


(الف)

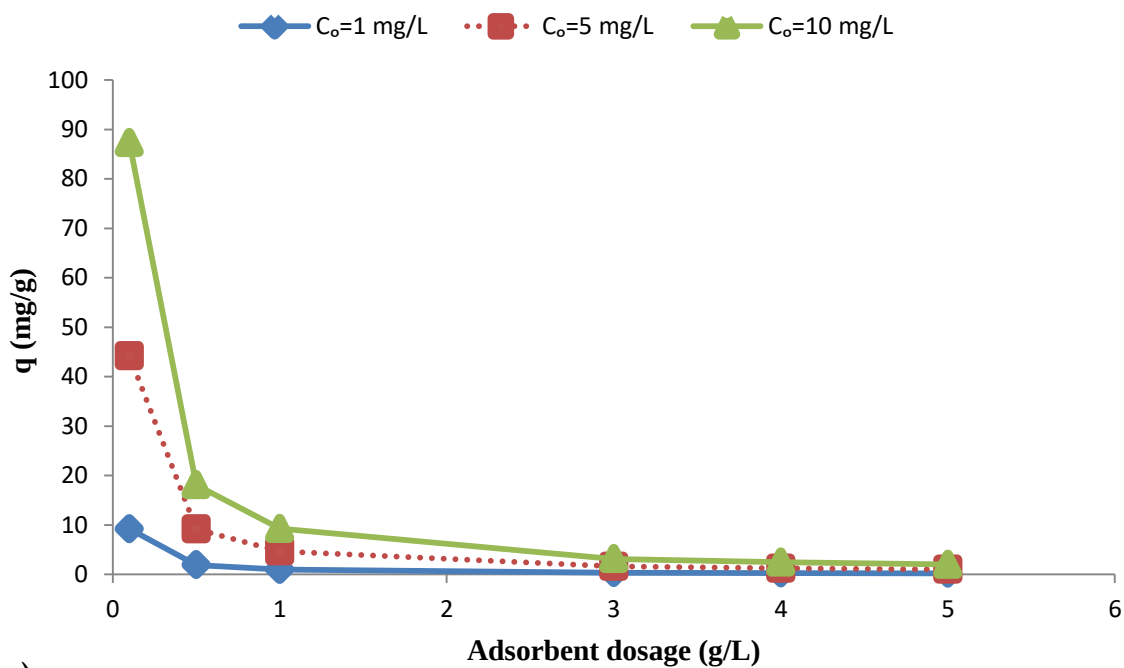


(ب)

شکل ۴-۲۵- تأثیر دوز جاذب بر حذف آلومینیوم توسط جاذب G-Zeolite. (الف) درصد حذف، (ب) ظرفیت جذب جاذب
(Contact Time=60 min, pH=6)



(الف)



(ب)

شکل ۴-۲۶- تأثیر دوز جاذب بر حذف آلومینیوم توسط جاذب MG-Zeolite. (الف) درصد حذف، (ب) ظرفیت جاذب (Contact Time=60 min, pH=6)

مشاهده گردید؛ اما حداکثر درصد حذف برای جاذب MG-Zeolite در دوز جاذب 4 g/L برای سه غلظت اولیه آلومینیوم ۱، ۵ و 10 ppm به ترتیب ۹۹/۶، ۹۹/۲ و ۹۹/۲ به دست آمد. حداکثر ظرفیت جذب برای هر سه جاذب Zeolite، G-Zeolite و MG-Zeolite (به ترتیب ۵۵/۸، ۸۳/۵ و $87/3 \text{ mg/g}$) در دوز 4 g/L و غلظت اولیه آلومینیوم 10 ppm مشاهده گردید.

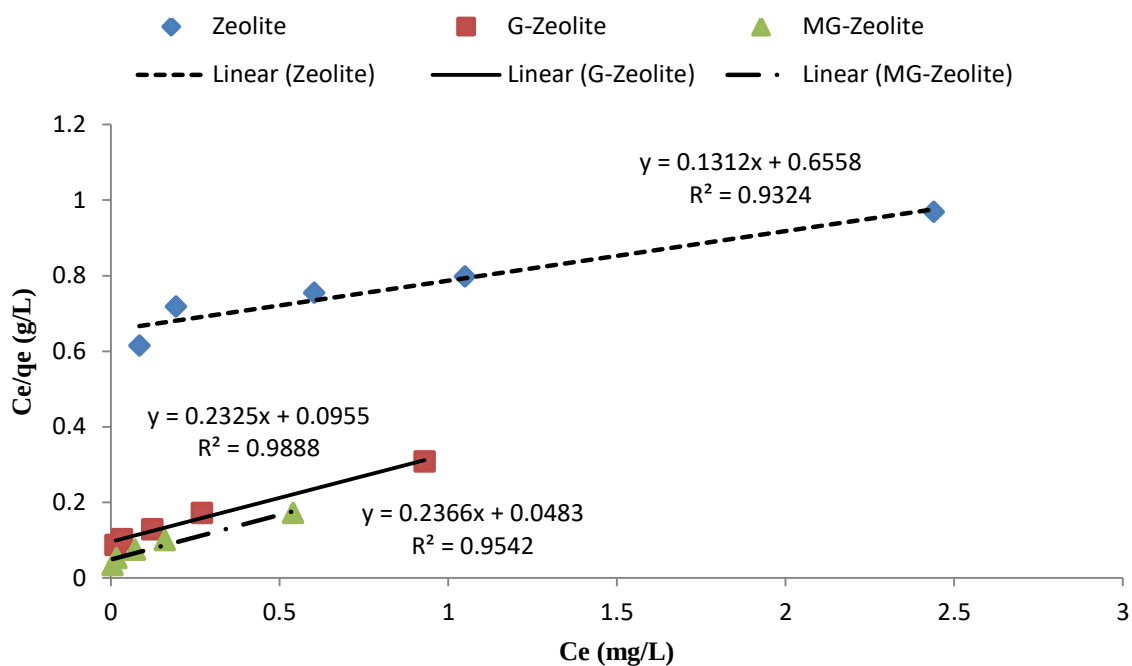
با توجه به نتایج، اصلاح ژئولیت دانه‌ای با نانو اکسید منگنز باعث افزایش ظرفیت جذب جاذب گردیده است. در این مرحله نیز مشاهده گردید در صورت استفاده از جاذب MG-Zeolite برای دست یافتن به بالاترین درصد حذف به مقدار کمتری از جاذب نیاز است که از این نظر نیز استفاده از این جاذب مقرون به صرفه تر می‌باشد و این امر از دیگر مزیت‌های این جاذب محسوب می‌گردد.

۴-۶ بررسی ایزوترم‌های جذب

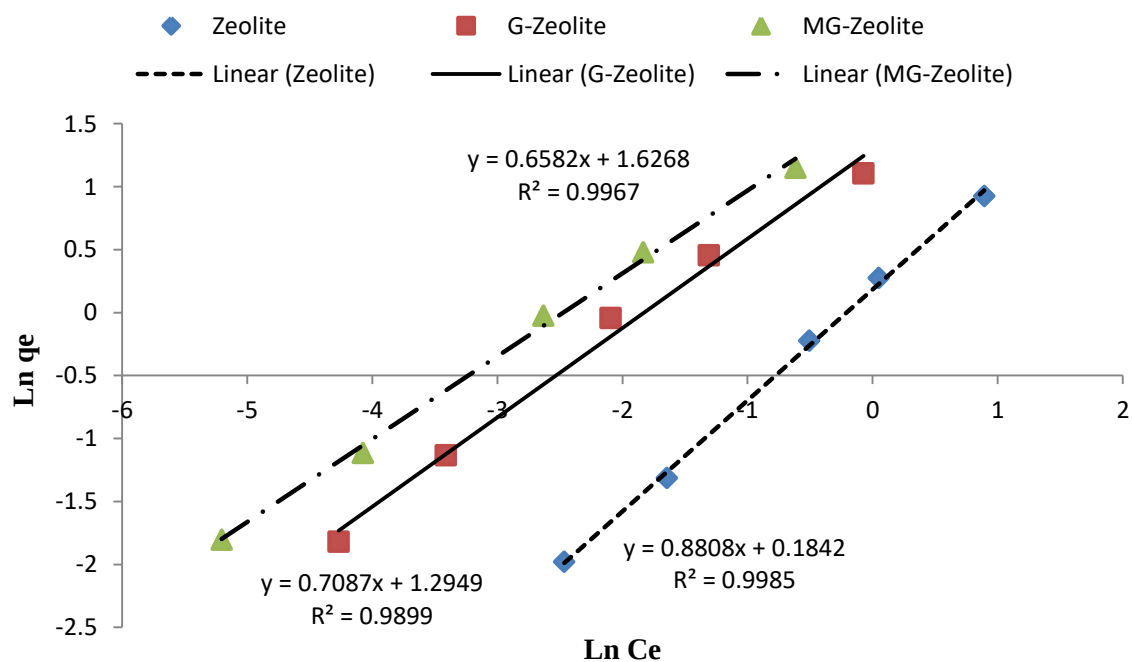
در این بخش به کمک نتایج به دست آمده از آزمایش‌های انجام شده در مراحل بهینه‌سازی، تطابق فرآیند حذف آلومینیوم توسط جاذب‌های مختلف با چهار ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، D-R و تمکین با استفاده از معادلات ارائه شده در بخش ۲-۶ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی هر ایزوترم به ترتیب در شکل‌های ۴-۲۶ تا ۴-۲۹ آورده شد و ثابت‌های هر ایزوترم به همراه ضریب همبستگی آنها در جدول ۴-۷ برای هر کدام از جاذب‌ها ارائه گردید.

نتایج به دست آمده از بررسی ایزوترم‌های جذب به شرح ذیل می‌باشد:

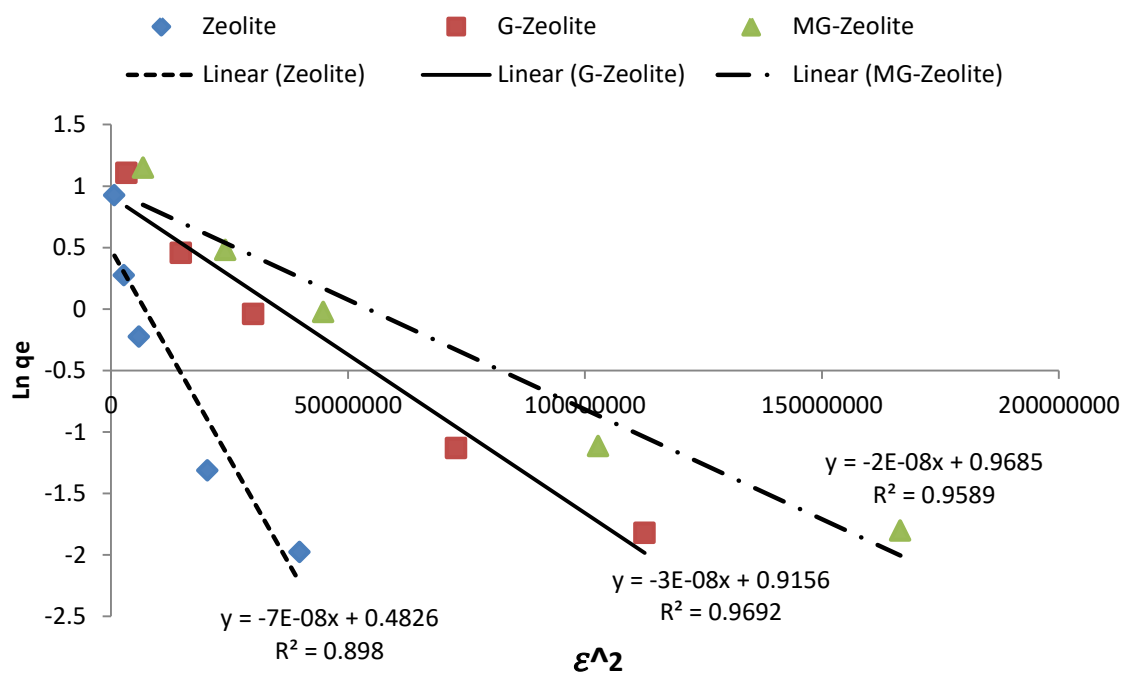
- با توجه به ضرایب همبستگی به دست آمده از ایزوترم‌های مختلف، مشاهده می‌شود فرآیند جذب آلومینیوم برای جاذب‌های Zeolite و G-Zeolite بیشترین تطابق را با ایزوترم فروندلیچ و پس از آن به ترتیب با ایزوترم‌های لانگمویر، D-R و تمکین دارد. فرآیند جذب آلومینیوم برای جاذب



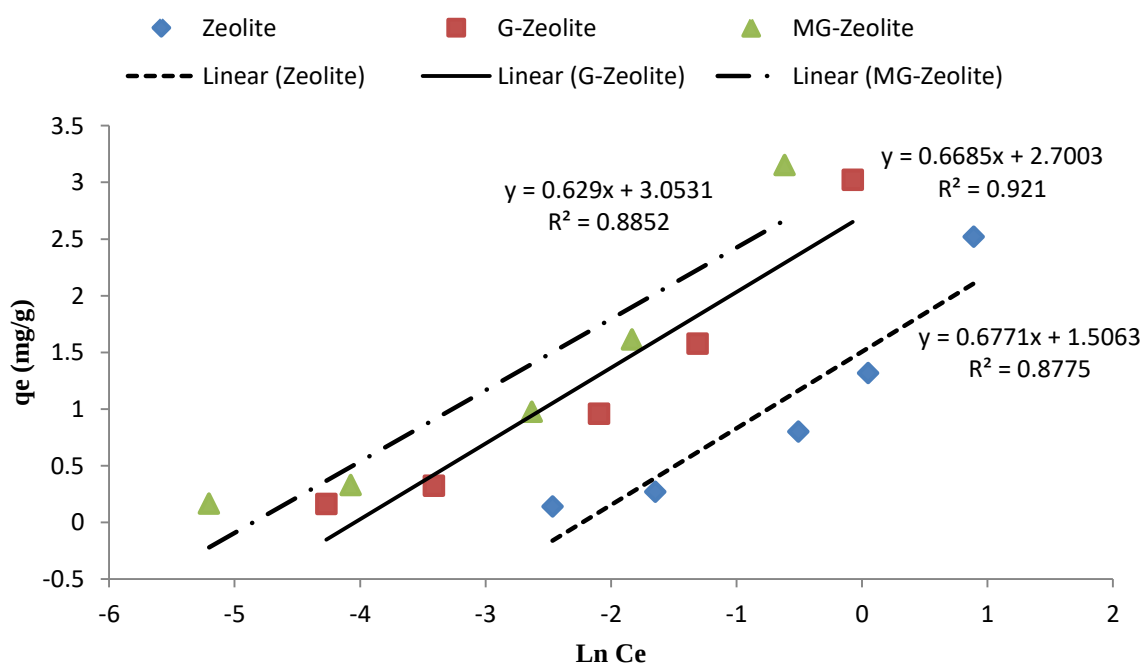
شکل ۴-۲۷- تغییرات C_e/q_e بر حسب C_e به منظور بررسی ایزوترم جذب مدل لانگمویر



شکل ۴-۲۸- تغییرات $\ln(q_e)$ بر حسب $\ln(C_e)$ به منظور بررسی ایزوترم جذب مدل فروندلیچ



شکل ۴-۲۹- تغییرات $\ln(q_e)$ برحسب ε^2 به منظور بررسی ایزوترم جذب مدل D-R



شکل ۴-۳۰- تغییرات q_e برحسب $\ln(C_e)$ به منظور بررسی ایزوترم جذب مدل تمکین

- MG-Zeolite بیشترین تطابق را با ایزوترم فرندولیچ و پس از آن به ترتیب با ایزوترم های D-R، لانگمویر و تمکین دارد.
- نتایج حاصل دلالت بر این امر دارد که فرآیند جذب هر سه جاذب به صورت چندلایه و بر روی سطح ناهمگن جاذب اتفاق می افتد و با افزایش غلظت ماده جذب شونده در محلول، غلظت آن در سطح جاذب نیز افزایش می یابد (Freundlich 1906).
- با توجه به اینکه غلظت اولیه آلومینیوم بین ۵/۰ تا ۱۰ میلی گرم بر لیتر می باشد، ضریب جدایی R_L (رابطه ۲-۲) برای جاذب های Zeolite، G-Zeolite و MG-Zeolite به ترتیب در بازه های ۹۱/۰ تا ۳۳/۰، ۴۵۱/۰ تا ۳۹/۰ و ۲۸۹/۰ تا ۲/۰ حاصل شده است. با توجه به برقرار بودن شرط $0 < R_L < 1$ (Stromer et al, 2017)، می توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب آلومینیوم توسط جاذب های مذکور مطلوب می باشد.
- $\frac{1}{n}$ (شدت جذب) معیاری برای نشان دادن درجه ناهمگنی میان غلظت محلول و جذب می باشد. در محاسبه ایزوترم فرندولیچ در فرآیند جذب آلومینیوم توسط Zeolite، G-Zeolite و MG-Zeolite، مقدار ثابت $\frac{1}{n}$ به ترتیب برابر ۸۸۱/۰، ۷۰۹/۰ و ۶۵۸/۰ به دست آمد. با توجه به مطالب ارائه شده در بخش ۲-۶-۲ و نتایج حاصل از محاسبات ایزوترم، به دلیل کوچک تر بودن شدت جذب برای MG-Zeolite نسبت به دو جاذب دیگر و نزدیک بودن این مقدار به صفر (Gimbert et al, 2008)، سطح جاذب MG-Zeolite نسبت به دو جاذب دیگر ناهمگن تر می باشد.
- متوسط انرژی آزاد جذب (E) به ازای هر مولکول ماده جذب شونده مطابق رابطه (۲-۶) برای جاذب های Zeolite، G-Zeolite و MG-Zeolite به ترتیب برابر ۶۷/۲، ۰۸/۴ و ۵ کیلوژول بر مول به دست آمد. به دلیل کوچک تر بودن E به دست آمده برای هر سه جاذب از ۸ کیلوژول بر مول

(Dada et al, 2012)، می‌توان این‌گونه بیان کرد که فرآیند جذب آلومینیوم توسط هر سه جاذب

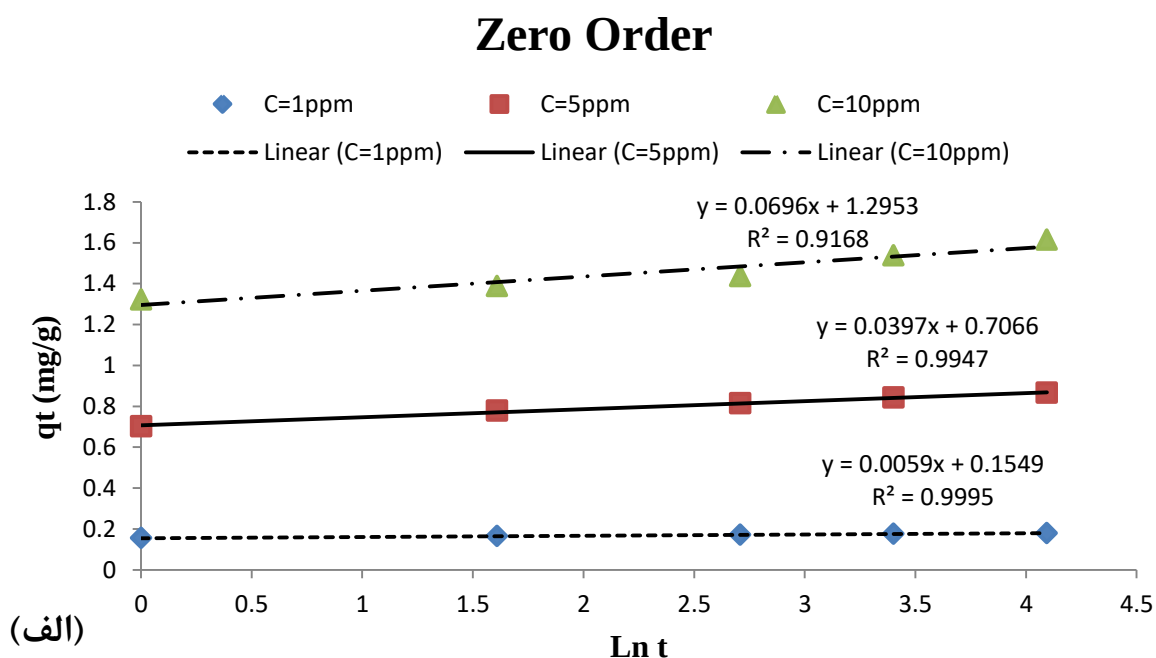
مورد استفاده در این پژوهش از نوع جذب فیزیکی می‌باشد.

جدول ۴-۷- مقادیر ثابت ایزوترم‌های جذب محاسبه‌شده برای جاذب‌های Zeolite، G-Zeolite و MG-Zeolite

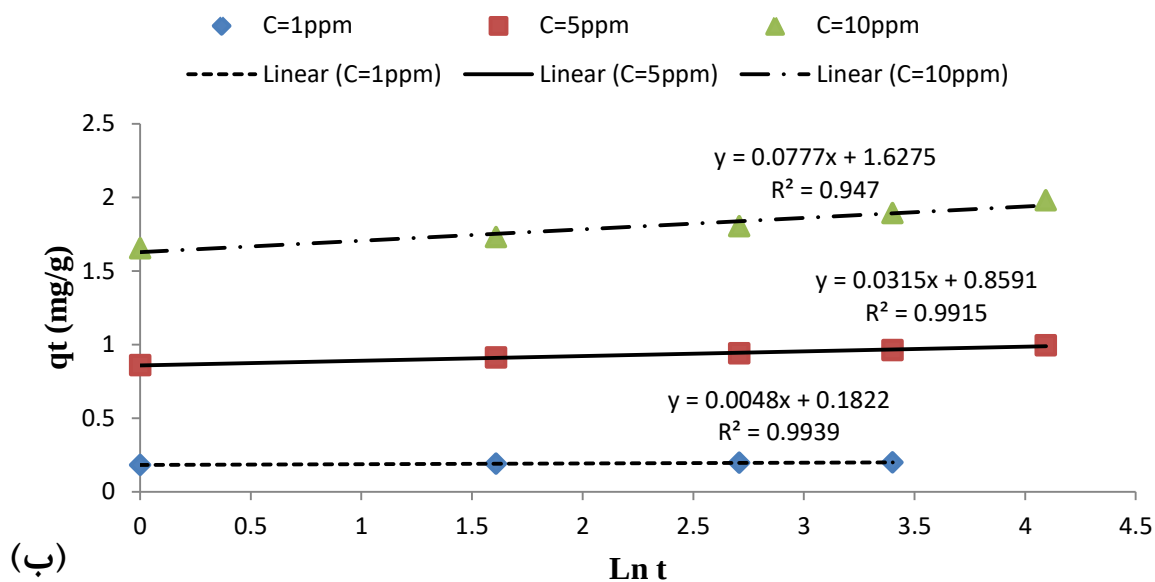
MG-Zeolite	G-Zeolite	Zeolite		
4.227	4.301	7.622	$q_{\max}$ (mg/g)	ایزوترم لانگمویر
4.898	2.435	0.2	K_L (g/mg)	
0.289-0.02	0.451-0.039	0.91-0.33	R_L	
0.9542	0.9888	0.9324	R^2	
			K_f	ایزوترم فروندلیچ
5.088	3.65	1.2	$((\text{mg/g})/(\text{mg/g})^n)$	
1.519	1.411	1.135	n	
0.9967	0.9899	0.9985	R^2	
2.664	2.498	1.62	$q_{\max}$ (mg/g)	ایزوترم D-R
2×10^{-8}	3×10^{-8}	7×10^{-8}	K_{DR} (mol ² /J ²)	
5	4.08	2.67	E (KJ/mol)	
0.9589	0.9692	0.898	R^2	
0.629	0.6685	0.6771	B_T	ایزوترم تمکین
128.239	56.789	9.25	A_T	
3608.461	3395.246	3352.122	b_T	
0.8852	0.921	0.8775	R^2	

۷-۴ بررسی سینتیک‌های جذب

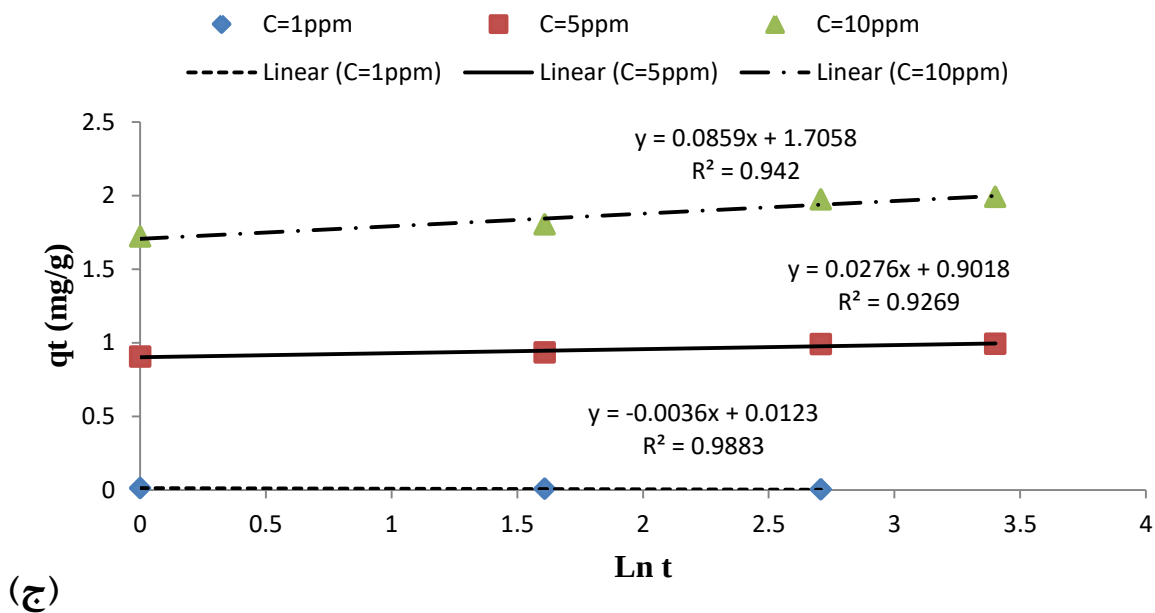
در این بخش با استفاده از نتایج حاصل از آزمایش‌های انجام‌شده در مرحله بهینه‌سازی مدت‌زمان تماس، تطابق فرآیند جذب آلومینیوم به‌وسیله جاذب‌های Zeolite، G-Zeolite و MG-Zeolite، با سه مدل سینتیک مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم با استفاده از روابط بیان شده در بخش ۷-۲ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی سینتیک‌های جذب در شکل‌های ۴-۳۰ تا ۴-۳۲ و ثابت‌های هرکدام از مدل‌های سینتیکی به همراه ضریب همبستگی آنها در جدول‌های ۴-۸ تا ۴-۱۰ برای هر یک از جاذب‌ها ارائه‌شده است.



Zero Order



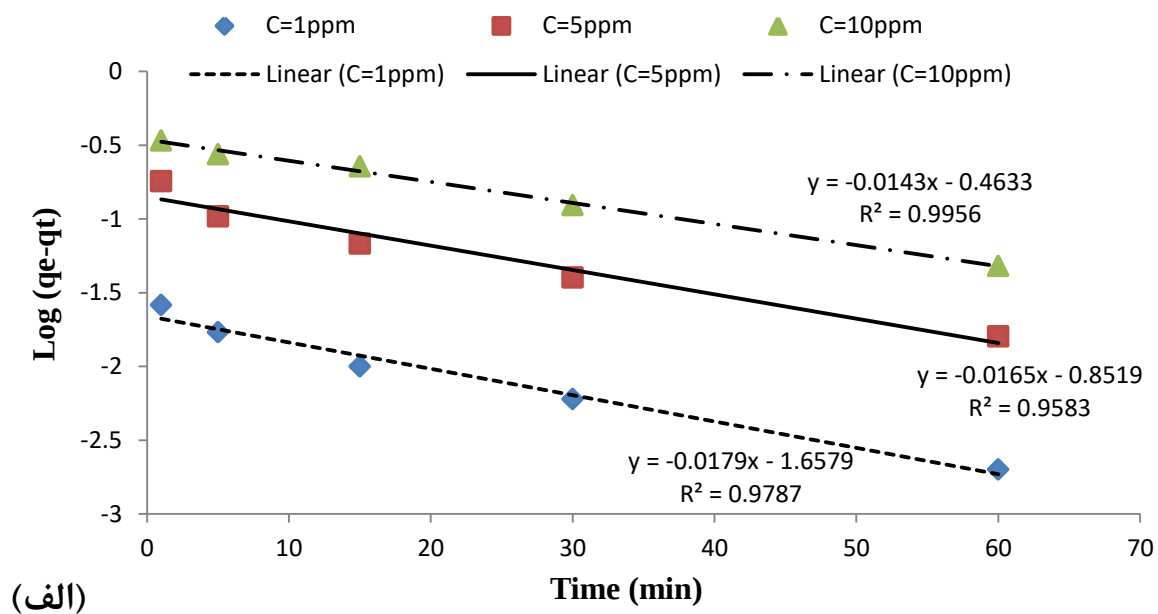
Zero Order



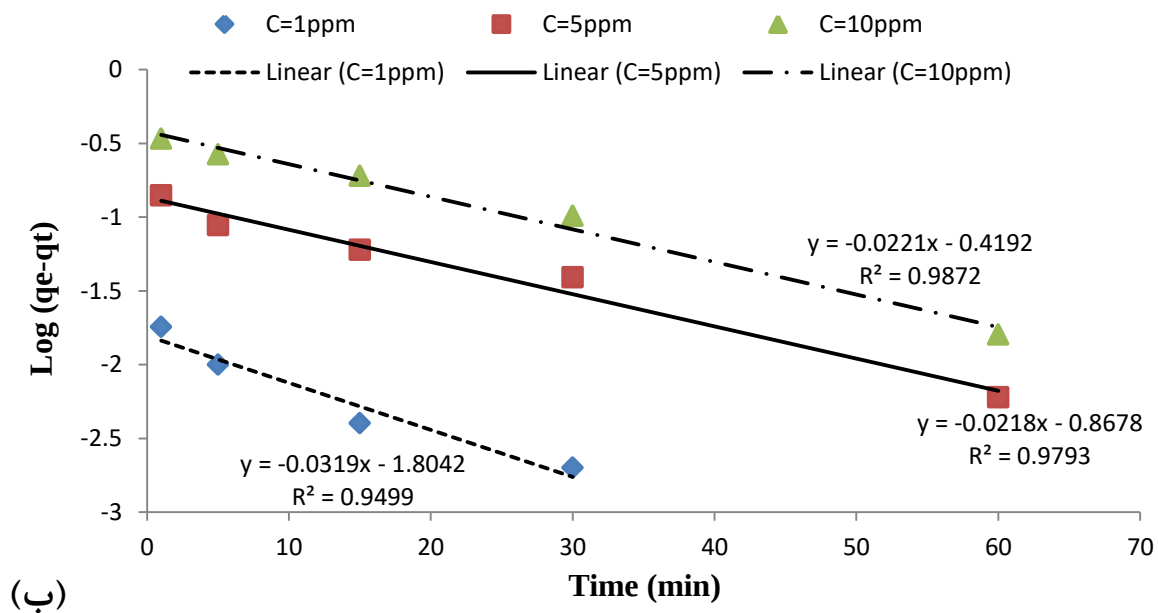
شکل ۴-۳۱- مدل سینتیک مرتبه صفر برای حذف آلومینیوم‌ها توسط جاذب‌ها، الف) Zeolite، ب) G-Zeolite، ج)

MG-Zeolite (دوز جاذب ۵ g/L، pH=6)

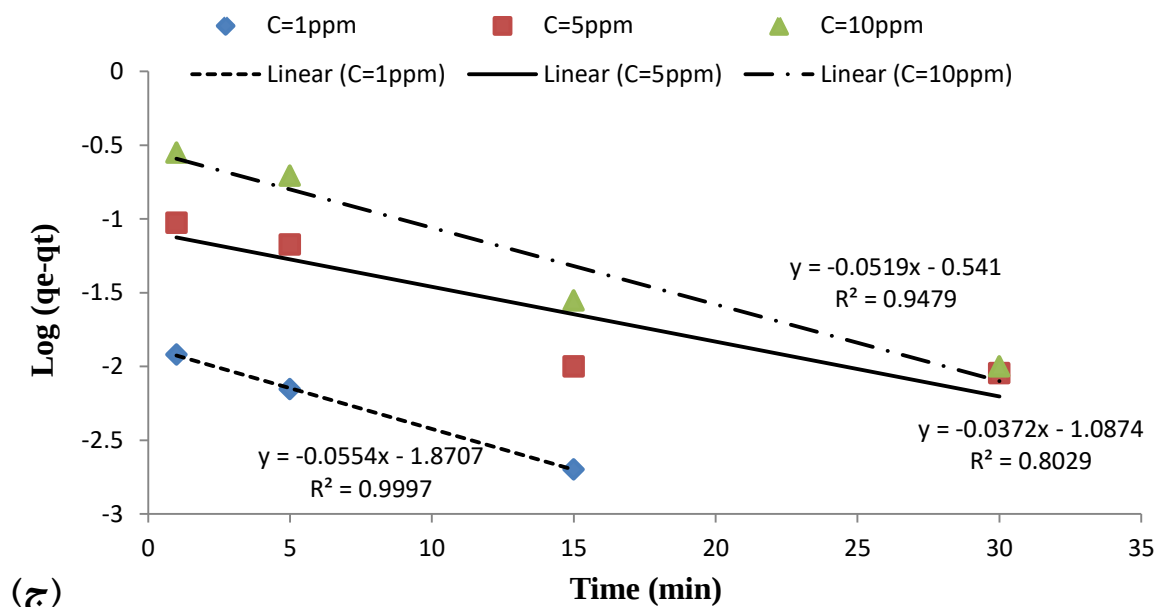
Pseudo First Order



Pseudo First Order



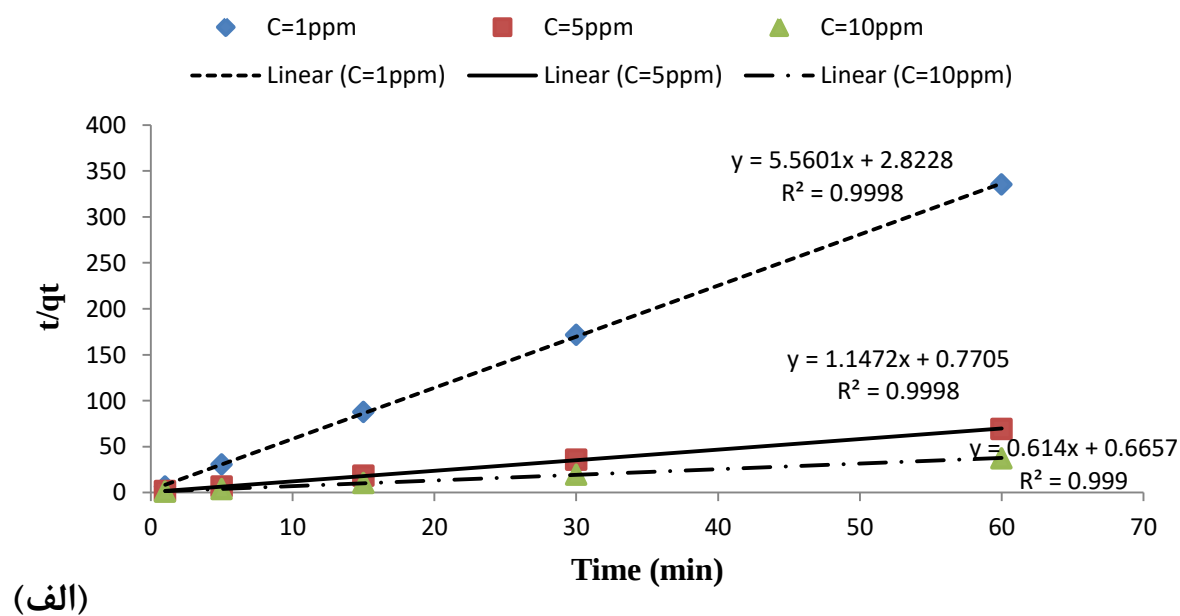
Pseudo First Order



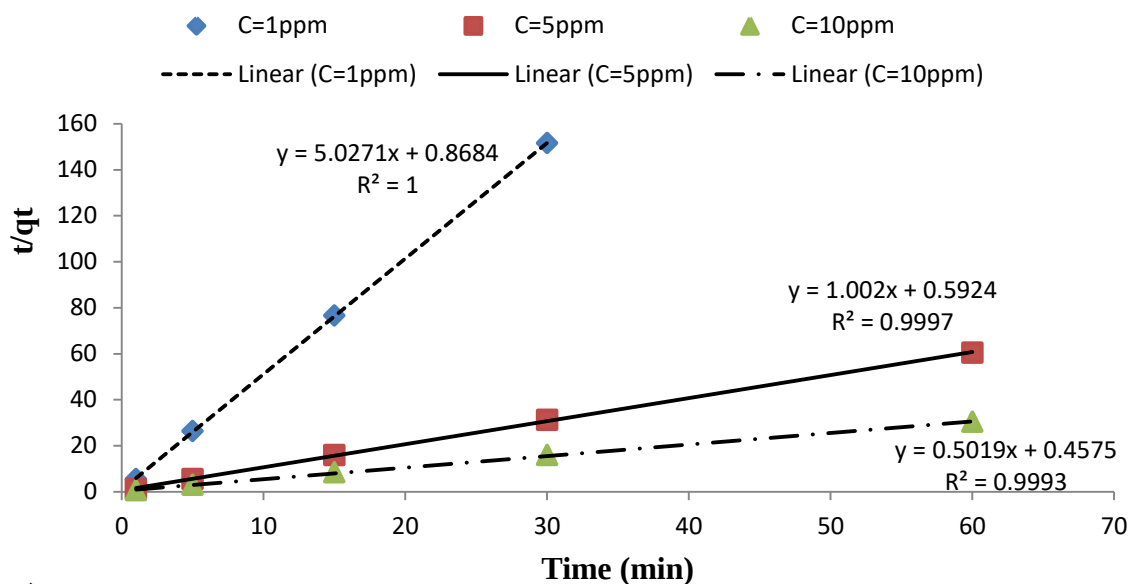
شکل ۴-۳۲- مدل سینتیک شبه مرتبه اول برای حذف آلومینیوم‌ها توسط جاذب‌ها، الف) Zeolite، ب) G-Zeolite، ج)

MG-Zeolite (دوز جاذب ۵ g/L، pH=6)

Pseudo Second Order

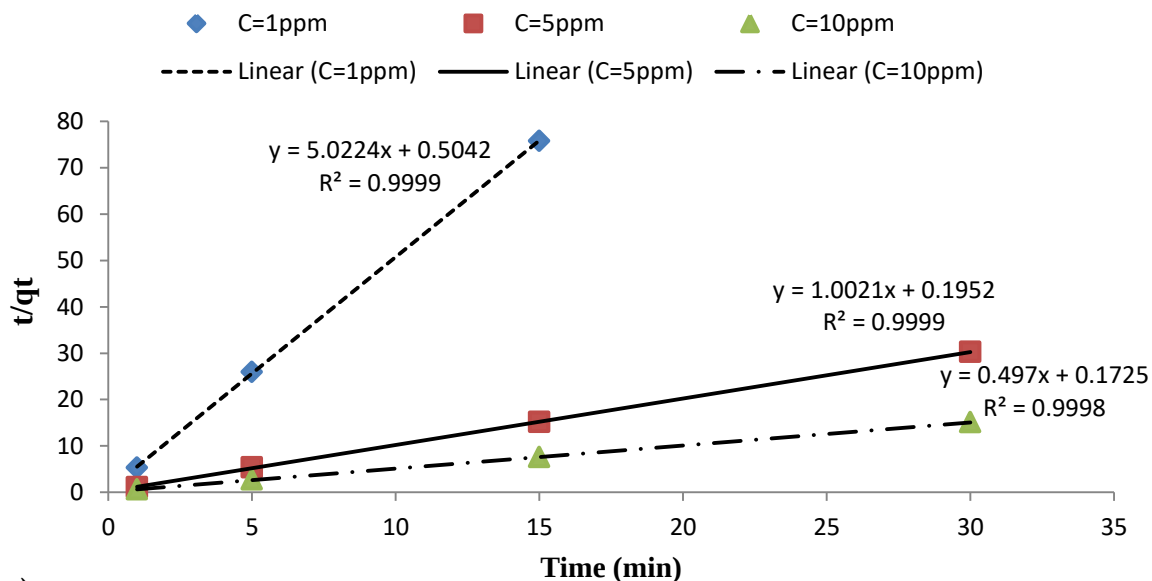


Pseudo Second Order



(ب)

Pseudo Second Order



(ج)

شکل ۴-۳۳- مدل سینتیک شبه مرتبه دوم برای حذف آلومینیوم‌ها توسط جاذب‌ها، الف) Zeolite، ب) G-Zeolite، ج)

MG-Zeolite (دوز جاذب ۵ g/L، pH=6)

جدول ۴-۸- مقادیر ثابت مدل های سینتیک جذب محاسبه شده برای جاذب Zeolite

C=10 ppm	C=5 ppm	C=1 ppm		
0.9168	0.9947	0.9995	R^2	مدل سینتیکی مرتبه صفر
14.37	25.19	169.5	β (g/mg)	
0.9956	0.9583	0.9787	R^2	مدل سینتیکی شبه مرتبه اول
0.344	0.141	0.022	q_e (mg/g)	
0.033	0.038	0.041	K_1 (min ⁻¹)	
0.999	0.9998	0.9998	R^2	مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم
1.629	0.872	0.179	q_e (mg/g)	
0.566	1.71	11.06	K_2 (g/mg.min)	
2	1	0.2	(mg/g)	q_e آزمایشگاهی

جدول ۹-۴- مقادیر ثابت مدل‌های سینتیک جذب محاسبه شده برای جاذب G-Zeolite

C=10 ppm	C=5 ppm	C=1 ppm		
0.929	0.9976	0.9993	R^2	مدل سینتیکی مرتبه صفر
13.95	34.01	192.3	β (g/mg)	
0.9906	0.9293	0.9863	R^2	مدل سینتیکی شبه مرتبه اول
0.361	0.123	0.019	q_e (mg/g)	
0.046	0.041	0.104	K_1 (min ⁻¹)	
0.9991	0.9999	0.9999	R^2	مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم
1.927	0.966	0.197	q_e (mg/g)	
1.036	4.13	38.67	K_2 (g/mg.min)	
2	1	0.2	(mg/g)	q_e آزمایشگاهی

جدول ۴-۱۰- مقادیر ثابت مدل‌های سینتیک جذب محاسبه شده برای جاذب MG-Zeolite

C=10 ppm	C=5 ppm	C=1 ppm		
0.942	0.9269	0.9883	R^2	مدل سینتیکی مرتبه صفر
11.64	36.23	277.8	β (g/mg)	
0.9479	0.8029	0.9997	R^2	مدل سینتیکی شبه مرتبه اول
0.288	0.082	0.013	q_e (mg/g)	
0.119	0.086	0.128	K_1 (min ⁻¹)	
0.9998	0.9999	0.9999	R^2	مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم
2.012	0.998	0.199	q_e (mg/g)	
1.432	5.14	50.08	K_2 (g/mg.min)	
2	1	0.2	(mg/g)	q_e آزمایشگاهی

نتایج حاصل شده از بخش سینتیک جذب نشان می‌دهد که هر سه جاذب Zeolite، G-Zeolite و MG-Zeolite با ضریب همبستگی برابر ۰/۹۹۹ بیشترین تطابق را با سینتیک شبه مرتبه دوم دارا می‌باشند. می‌توان این‌گونه بیان کرد که میزان جذب آلاینده توسط جاذب با توان دوم غلظت آلاینده موجود در محلول متناسب است.

فصل پنجم

نتیجه‌گیری و

پیشنهادها

۵-۱ مقدمه

در این بخش ابتدا نتایج به دست آمده از این تحقیق جمع بندی گردیده است و سپس شرایط بهینه برای انتخاب G-Zeolite بهینه، شرایط مناسب برای هر یک از جاذب ها به همراه ایزوترم وسینتیک جذب مطلوب بیان گردیده است. در انتها پیشنهادهایی به جهت ادامه و انجام تحقیق های آتی ارائه شده است.

۵-۲ جمع بندی نتایج فرآیند جذب

در این تحقیق جهت حذف آلومینیوم از محلول آبی از پودر زئولیت، زئولیت دانه ای شده و زئولیت دانه ای اصلاح شده با نانواکسید منگنز استفاده شد. تمام آزمایش ها در سیستم ناپیوسته انجام گرفت و پارامترهای مهم و تاثیرگذار pH، مدت زمان تماس و دوز جاذب بر فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از مطالعه ایزوترم ها و سینتیک های جذب فرآیند حذف آلومینیوم تفسیر گردید. نتایج حاصل شده به صورت زیر جمع بندی می گردد.

۵-۲-۱ انتخاب جاذب

در این مرحله پودر زئولیت با روش دانه ای کردن به وسیله حرارت، اصلاح گردید. نتایج بهینه سازی این مرحله نشان داد زئولیت دانه ای اصلاح شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد در زمان قرارگیری در کوره به مدت ۴ ساعت با درصد تخلخل ۲۸/۶، میزان نمک محلول ۰/۵ درصد و کدورت ۱/۸ NTU ایجاد کرده در محلول به منظور بهینه سازی جذب آلومینیوم و اصلاح با نانوذرات اکسید منگنز انتخاب گردید.

۵-۲-۲ بهینه سازی فرآیند جذب

بهینه سازی پارامتر pH:

با توجه به نتایج مشاهده شد که با افزایش pH مقدار درصد حذف آلومینیوم توسط هر سه جاذب تا pH معادل ۶ افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد. برای هر سه جاذب pH برابر ۶ به‌عنوان pH بهینه برای سایر مراحل بهینه‌سازی انتخاب گردید.

بهینه‌سازی پارامتر زمان تماس:

نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان می‌دهد جاذب MG-Zeolite پس از ۱۵ دقیقه و جاذب G-Zeolite پس از ۶۰ دقیقه به تعادل می‌رسند و افزایش بیشتر زمان تماس تاثیری بر روی میزان جذب ندارد، درحالی‌که جاذب Zeolite پس از ۱۲۰ دقیقه هم به تعادل نمی‌رسد. با توجه به نتایج مدت‌زمان تماس بهینه ۶۰ دقیقه برای هر سه جاذب انتخاب گردید.

بهینه‌سازی پارامتر دوز جاذب:

پس از pH و مدت‌زمان تماس، پارامتر دوز جاذب بهینه گردید که برای جاذب MG-Zeolite دوز ۴ گرم در لیتر و برای جاذب‌های G-Zeolite و Zeolite دوز جاذب ۵ گرم در لیتر به‌عنوان دوز جاذب بهینه انتخاب گردید.

۳-۵ جمع‌بندی نتایج مدل‌های ایزوترم جذب

■ به‌منظور بررسی ایزوترم‌های جذب مطالعاتی انجام گردید که نتایج نشان‌دهنده این موضوع است که فرآیند جذب آلومینیوم توسط هر سه جاذب Zeolite، G-Zeolite و MG-Zeolite به‌ترتیب با ضرایب همبستگی ۰/۹۹۸۵، ۰/۹۸۹۹ و ۰/۹۹۶۷ از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کنند. نتایج حاصل دلالت بر این امر دارد که فرآیند جذب هر سه جاذب به‌صورت چندلایه و بر روی سطح ناهمگن جاذب اتفاق می‌افتد و با افزایش غلظت ماده جذب‌شونده در محلول، غلظت آن در سطح

جاذب نیز افزایش می‌یابد. ضریب جدایی R_L برای جاذب‌های Zeolite، G-Zeolite و MG-Zeolite به ترتیب در بازه‌های ۰/۹۱ تا ۰/۳۳، ۰/۴۵۱ تا ۰/۰۳۹ و ۰/۲۸۹ تا ۰/۰۲ حاصل شده است. با توجه به برقرار بودن شرط $0 < R_L < 1$ فرآیند جذب آلومینیوم توسط جاذب‌های مذکور مطلوب می‌باشد. مقدار ثابت $\frac{1}{n}$ (شدت جذب) برای جاذب‌های Zeolite، G-Zeolite و MG-Zeolite به ترتیب برابر ۰/۸۸۱، ۰/۷۰۹ و ۰/۶۵۸ به دست آمد. به دلیل کوچک‌تر بودن شدت جذب برای MG-Zeolite نسبت به دو جاذب دیگر و نزدیک بودن این مقدار به صفر، سطح جاذب MG-Zeolite نسبت به دو جاذب دیگر ناهمگن‌تر می‌باشد. متوسط انرژی آزاد جذب (E) برای جاذب‌های Zeolite، G-Zeolite و MG-Zeolite به ترتیب برابر ۲/۶۷، ۴/۰۸ و ۵ کیلوژول بر مول به دست آمد. به دلیل کوچک‌تر بودن E به دست آمده برای هر سه جاذب از ۸ کیلوژول بر مول، فرآیند جذب آلومینیوم توسط هر سه جاذب مورد استفاده در این پژوهش از نوع جذب فیزیکی می‌باشد.

۵-۴ جمع‌بندی نتایج مدل‌های سینتیک جذب

با توجه به نتایج به دست آمده از محاسبات مدل‌های سینتیک جذب برای فرآیند جذب آلومینیوم توسط جاذب‌های Zeolite، G-Zeolite و MG-Zeolite مشخص گردید که هر سه جاذب به ترتیب با ضرایب همبستگی ۰/۹۹۹۸، ۰/۹۹۹۹ و ۰/۹۹۹۹ از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کنند. همچنین مقادیر q_e به دست آمده از سینتیک شبه مرتبه دوم با q_e آزمایشگاهی تطابق دارد.

خلاصه نتایج آزمایش‌ها در جدول شماره ۵-۱ آورده شده است.

جدول ۵-۱- خلاصه نتایج فرآیند جذب

MG-Zeolite			G-Zeolite			Zeolite			جاذب
۱ mg/L	۵ mg/L	۱۰ mg/L	۱ mg/L	۵ mg/L	۱۰ mg/L	۱ mg/L	۵ mg/L	۱۰ mg/L	غلظت آلاینده
۱۰۰	۹۹/۶	۹۹/۲	۱۰۰	۹۹/۴	۹۸/۹	۸۹/۳	۸۶/۶	۸۰/۷	بیشینه درصد حذف %
دوز جاذب ۴ g/L pH=6 زمان تماس ۶۰ min			دوز جاذب ۵ g/L pH=6 زمان تماس ۶۰ min			دوز جاذب ۵ g/L pH=6 زمان تماس ۶۰ min			شرایط بهینه
۹/۲۱	۴۴/۲	۸۷/۳	۹	۴۲/۶۵	۸۳/۵	۶/۲۵	۲۹/۶	۵۵/۸	بیشینه ظرفیت جذب (mg/g)
فروندلیج ($R^2=0.9985$)			فروندلیج ($R^2=0.9899$)			فروندلیج ($R^2=0.9985$)			ایزوترم
شبه مرتبه دوم ($R^2=0.9999$)			شبه مرتبه دوم ($R^2=0.9999$)			شبه مرتبه دوم ($R^2=0.9998$)			سینتیک

۵-۵ جمع بندی نتایج SEM

نتایج SEM، نانوذرات اکسید منگنز بر روی سطح خارجی و سطح مقطع داخلی MG-Zeolite را پس از اصلاح سطح G-Zeolite نشان می‌دهد، همچنین تصاویر گویای این امر است که اندازه ذرات نانو اکسید منگنز و بلورهای شیشه در سطح مقطع داخلی MG-Zeolite نسبت به سطح بیرونی MG-Zeolite بزرگ تر می‌باشد که این موضوع می‌تواند به علت دیرتر سرد شدن سطح داخلی نسبت به سطح بیرونی و در نتیجه آن بزرگ تر شدن اندازه بلورها باشد.

۵-۶ جمع بندی نتایج EDX

نتایج آنالیز عنصری نشان دهنده افزایش درصد وزنی منگنز در سطح خارجی MG-Zeolite نسبت به سطح مقطع داخلی MG-Zeolite می باشد. نتایج آنالیز صفحه ای EDX نشان می دهد توزیع عناصر بر روی سطح بیرونی یکنواخت تر است و این به دلیل کم تر بودن تخلخل سطح MG-Zeolite نسبت به سطح مقطع داخلی MG-Zeolite می باشد، همچنین تصاویر نشان دهنده مقدار بیشتر منگنز بر روی سطح بیرونی نسبت به سطح مقطع داخلی MG-Zeolite می باشد.

۵-۷ جمع بندی نتایج XRD

نتایج آنالیز XRD بر روی پودر زئولیت نشان می دهد، زئولیت استفاده شده در این تحقیق از نوع کلینوپتیلولایت می باشد. نتایج XRD بر روی پودر منگنز سولفات سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی-گراد نشان دهنده این موضوع است که در این دما اکسیدهای منگنز به فرم های Mn_2O_3 و Mn_3O_4 وجود دارد که فراوانی Mn_2O_3 نسبت به Mn_3O_4 بیشتر است.

۵-۸ جمع بندی نتایج FTIR

نتایج آنالیز FTIR نشان می دهد که پیک های مربوط به جاذب G-Zeolite نسبت به جاذب Zeolite تغییر خاصی نداشته و فقط در برخی از پیک ها جابجایی مشاهده گردید و پیک ۱۶۳۶ مربوط به گروه عاملی C=C کششی در طیف آنالیز G-Zeolite حذف گردیده است.

طیف آنالیز MG-Zeolite نسبت به Zeolite، ۴ تغییر اساسی داشته است به طوری که پیک های ۲۹۲۴، ۲۸۵۴ و ۱۳۸۴ که مربوط به گروه عاملی CH کششی است و پیک ۱۶۳۶ مربوط به گروه عاملی C=C کششی حذف گردیده اند.

با توجه به نتایج آزمایش‌های بهینه‌سازی جذب آلومینیوم توسط جاذب‌ها، برای جاذب MG-Zeolite می‌توان چنین برآورد کرد که حذف گروه عاملی C-H باعث افزایش مقدار جذب آلومینیوم و بهبود عملکرد این جاذب نسبت به دو جاذب دیگر گردیده است.

۹-۵ پیشنهادها برای مطالعات آتی

با توجه به کارایی MG-Zeolite و G-Zeolite در حذف آلومینیوم به منظور انجام مطالعات آتی پیشنهادهای زیر ارائه می‌گردد.

۱. استفاده از MG-Zeolite و G-Zeolite جهت حذف آلاینده‌های دیگر
۲. اصلاح سطح G-Zeolite با نانوذرات دیگر و بررسی عملکرد آن در جذب آلومینیوم
۳. اصلاح دانه‌ای سایر جاذب‌های پودری نظیر بنتونیت

مراجع

- استاندارد ملی ۷ ایران، تجدید نظر چهارم، آجر رسی- ویژگی‌ها و روش‌های آزمون. ICS:91.100.1
- سلیمانی، م. انصاری، آ. حاج‌عباسی، م ع و عابدی، ج (۱۳۸۷) "بررسی حذف نیترات و آمونیوم از آب- های زیرزمینی با استفاده از فیلترهای کانساری" نشریه آب‌وفاضلاب، شماره ۶۷، صفحه ۱۸-۲۶.
- شریعت‌پناهی، م. (۱۳۸۰)، "اصول کیفیت آب و فاضلاب"، چاپ ششم، انتشارات دانشگاه تهران، تهران، فصل ۳، صفحه ۳۹.
- عرفان‌منش م و افیونی م. (۱۳۹۴)، "آلودگی محیط‌زیست (آب، خاک و هوا)، چاپ یازدهم، انتشارات ارکان دانش، اصفهان، فصل ۸، صفحه ۱۶۹ و فصل ۱۲، صفحه ۲۸۴.
- قاسمیان گرجی ه و دهرآزما ب. (۱۳۹۴)، "ارزیابی عملکرد جاذب گل قرمز خام و اصلاح شده در حذف گازوئیل از محلول آبی"، کنفرانس بین المللی علوم، مهندسی و فناوری‌های محیط‌زیست، تهران، دانشکده محیط‌زیست دانشگاه تهران.
- ملکوتیان، م. نوری سپهر، م. بحرینی، ش. ضرابی، م. (۱۳۹۵) "بررسی کارایی زئولیت طبیعی و شکل اصلاح شده آن با سورفکتانت کاتیونی در جذب آنتی بیوتیک تتراسیکلین از محلول‌های آبی" نشریه کومش، جلد ۱۷، شماره ۵۹، صفحه ۷۷۹-۷۸۸.
- میرن، (۱۳۸۷)، پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد: "سنتر و شناسایی اکسید برخی از فلزات واسطه به روش تخریب حرارتی"، دانشگاه کاشان.
- Abdel-Ghani N.T. El-Chaghabby G.A. Zahran E.M. (2015) "Cost Effective Adsorption of Aluminium and Iron from Synthetic and Real Wastewater by Rice Hull Activated Carbon (RHAC)". **AM J of Analytical Chem.** 6. pp 71-83.
- Abdullah A.M. (2014) "Aluminum pollution removal from water using a natural zeolite". **J Pollut Eff Cont** . 2. pp 1-4.
- Ahluwalia S.S. Goyal D. (2007) "Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater". **Bioresour Technol.** 98. pp 2243-2257.
- Al-Muhtaseb S.A. El-Naas M.H. Abdallah S. (2008) "Removal of aluminum from aqueous solutions by adsorption on date-pit and BDH activated carbons". **J Hazard Mater.** 158, pp 300-307.
- Alotaibi J. Saji S. Swain M.V. (2018) "FTIR characterization of the setting reaction of biodentine". **Dent Mater.** 3. pp 1645-1651.

Aly Z. Graulet A. Scales N. Hanley T. (2014) "Removal of aluminium from aqueous solutions using PAN-based adsorbents: characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies". **Environ Sci Pollut Res Int.** 21. pp 3972-3986.

Argun M.E. Dursun S. Karatas M. Guru M. (2008) "Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd(II) and Pb(II) removal". **Bioresour Technol.** 99. pp 8691-8698.

Ates A. Akgül G. (2016) "Modification of natural zeolite with NaOH for removal of manganese in drinking water". **Powder Technol.** 287. pp 285-291.

Ayawei N. Ebelegi A.N. Wankasi D. (2017) "Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms". **J Chem-Ny.** 2017. pp 1-11.

Bakar C. Karaman H.I. Baba A. Sengunalp F. (2010) "Effect of high aluminum concentration in water resources on human health, case study: Biga Peninsula, northwest part of Turkey". **Arch Environ Contam Toxicol.** 58. pp 935-944.

Bhattacharjee S. (2016) "DLS and zeta potential - What they are and what they are not?" **J Control Release.** 235. pp 337-351.

Chen G. Zeng G. Du C. Huang D. Tang L. Wang L. Shen G. (2010) "Transfer of heavy metals from compost to red soil and groundwater under simulated rainfall conditions". **J Hazard Mater.** 181. pp 211-216.

Chen J. Kong H. Wu D. Hu Z. Wang Z. Wang Y. (2006) "Removal of phosphate from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash". **J Colloid Interface Sci.** 300. pp 497-491.

Coman V. Robotin B. Ilea P. (2013) "Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review". **Resour Conserv Recy.** 73. pp 229-238.

Cui H. Feng Y. Ren W. Zeng T. Lv H. Pan Y. (2009) "Strategies of Large Scale Synthesis of Monodisperse Nanoparticles". **Recent Pat Nanotech.** 3. pp 32-41.

Dąbrowski A. (2001) "Adsorption—from theory to practice". **Adv Colloid Interface Sci.** 93. pp 135-224.

Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A., Dada, O.J.I.J.o.A.C. (2012) "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk". **IOSR-JAC.** 3. pp 38-45.

Denizli A. Say R. Pişkin E. (2003) "Removal of aluminium by Alizarin Yellow-attached magnetic poly (2-hydroxyethyl methacrylate) beads". **React Funct. Polym.** 55. pp 99-107.

Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R. (2004) "The removal of heavy metal cations by natural zeolites". **J Colloid Interf SCI.** 280. pp 309-314.

Evangelou V.P. (1998) "**Environmental Solid and Water chemistry (Principles and applications)**". 1st Edition John Wiley & Sons. New York. Chapter 4. pp 167–169 & Chapter 13. pp 485.

Freundlich H.J.Z.f.p.C. (1907) "Über die adsorption in lösungen". 57. pp 385-470.

Fu F. Wang Q. (2011) "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review". **J Environ Manage.** 92. pp 407-418.

Fungaro D.A. Bruno M. Grosche L.C. (2012) "Adsorption and kinetic studies of methylene blue on zeolite synthesized from fly ash". **Desalin Water Treat.** 2. pp 231-239.

Gauthier E. Fortier I. Courchesne F. Pepin P. Mortimer J. Gauvreau D. (2000) "Aluminum forms in drinking water and risk of Alzheimer's disease". **Environ Res.** 84. pp 234-246.

Ghashghaiee pour P. Takassi M. Hamoule T. (2014) "Removal of Aluminum from Water and Industrial Waste Water". **Orient. J. Chem.** 30. pp 1365-1369.

Ghazy S.E. Samra S.E. Mahdy A.M. El-Morsey S.M. (2005) "Kinetic Investigation of the Removal of Aluminum from Water Samples by Adsorption Onto Powdered Marble Wastes". **Sep. Sci. Technol.** 40. pp 1797-1815.

Gimbert F. Morin-Crini N. Renault F. Badot P.-M. Crini G. (2008) "Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis". **J Hazard Mater.** 157. pp 34-46.

Goher M.E. Hassan A.M. Abdel-Moniem I.A. Fahmy A.H. Abdo M.H. El-sayed S.M. (2015) "Removal of aluminum, iron and manganese ions from industrial wastes using granular activated carbon and Amberlite IR-120H". **Egypt. J. Aquat. Res.** 41. pp 155-164.

Gupta A.K. Gupta M. (2005) "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications". **Biomaterials** .26. pp 3995-4021.

Hui K.S. Chao C.Y. Kot S.C. (2005) "Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash". **J Hazard Mater.** 127. pp 89-101.

Inyinbor A.A. Adekola F.A. Olatunji G.A. (2016) "Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto Raphia hookerie fruit epicarp". **Water Resour. Ind.** 15. pp 14-27.

Jha B. Singh D.N. (2016) "**Fly ash zeolites: innovations, applications, and directions**". Advanced Structured Materials. 78. pp 5-31.

Ji B. Shao F. Hu G. Zheng S. Zhang Q. Xu Z. (2009) "Adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) from aqueous solution by porous polymeric adsorbents". **J Hazard Mater.** 161. pp 81-87.

Kandasamy J. Vigneswaran S. Hoang T. Chaudhary D.J. (2009) "**Adsorption and biological filtration in wastewater treatment**". Water and Wastewater Treatment Technologies. Volume 1. 173.

Kanel S.R. Manning B. Charlet L. Choi H. (2005) "Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron". **Environ. Sci. Technol.** 39. pp 1291-1298.

Kang S.Y. Lee J.U. Moon S.H. Kim K.W. (2004) "Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater". **Chemosphere.** 56. pp 141-147.

Kawahara M. (2005) "Effects of aluminum on the nervous system and its possible link with neurodegenerative diseases". **J Alzheimers DIS.** 8. pp 171-182.

Khan S. Kazi T.G. Kolachi N.F. Baig J.A. Afridi H.I. Shah F. (2011) "A simple separation/preconcentration method for the determination of aluminum in drinking water and biological sample". **Desalination.** 281. pp 215-220.

Lagergren S.J.K.s.v.H. (1898) "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe". 24. pp 1-39.

Lakherwal D. (2014) "Adsorption of heavy metals: a review". **Int J Environ Res Dev.** 4. pp 41-48.

Landaburu-Aguirre J. García V. Pongrácz E. Keiski R.L. (2009) "The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments". **Desalination.** 240. pp 262-269.

Langmuir I. (1918) "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". 40. pp 1361-1403.

Li G., (2005), PhD. thesis, "FT-IR studies of zeolite materials: characterization and environmental applications". Chem. depart. Iowa University.

Li H. Kuang G. Hu S. Guo H. Jin R. Vekariya R.L. (2016) "Removal of Aluminum from Leaching Solution of Lepidolite by Adding Ammonium". **Jom.** 68. pp 2653-2658.

Lodeiro P. Gudina A. Herrero L. Herrero R. Sastre de Vicente M.E. (2010) "Aluminium removal from wastewater by refused beach cast seaweed. Equilibrium and dynamic studies". **J Hazard Mater.** 178. pp 861-866.

- Mahdavi M. Ebrahimi A. Mahvi A.H. Fatehizadeh A. Karakani F. Azarpira H. (2018) "Experimental data for aluminum removal from aqueous solution by raw and iron-modified granular activated carbon". **Data Brief**. 17. pp 731-738.
- Mauter M.S. Elimelech M. (2008) "Environmental applications of carbon-based nanomaterials". **Environ. Sci. Technol**. 42. pp 5843-5859.
- McCabe W.L. Smith J.C. Harriott P. (1993) "**Unit operations of chemical engineering**". McGraw-hill New York. 5th Edition.
- McLachlan D.R.C. Kruck T.P.A. VanBerkum M.F.A. (1985) "Aluminum and Neurodegenerative Disease: Therapeutic Implications". **AM J Kidney Dis**. 6. pp 322-329.
- Metcalf and Eddy. (2002). "**Wastewater Engineering, Treatment and Reuse**", Fourth Edition, McGraw-Hill, New York, pp 10-20.
- Mishra R.K. Zachariah A.K. Thomas S. (2017) "**Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial**". Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization. Chapter 12. pp 383-405.
- Mortada W.I. Kenawy I.M.M. Abou El-Reash Y.G. Mousa A.A. (2017) "Microwave assisted modification of cellulose by gallic acid and its application for removal of aluminium from real samples". **Int J Biol Macromol**. 101. pp 490-501.
- Mozgawa W. Sitarz M. Rokita M. (1999) "Spectroscopic studies of different aluminosilicate structures". **J. Mol. Struct**. 511. pp 251-257.
- Muntha S.T. Siddiq M. Kausar A. Khan A. (2017) "Mixed matrix membranes of polysulfone/polyimide reinforced with modified zeolite based filler: Preparation, properties and application". *Chin. J. Polym. Sci*. 36. pp 65-77.
- Nethaji S. Sivasamy A. Mandal A.B. (2012) "Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from Juglans regia shell biomass". **Int. J. Environ. Sci. Technol**. 10. pp 231-242.
- Noble R.D. Terry P.A. (2004) "**Principles of chemical separations with environmental applications**". Cambridge University Press. Uk. 1st Edition.
- Obaid S.S. Gaikwad, D.K. Sayyed M.I. Al-Rashdi K. Pawar P.P. (2018) "Heavy metal ions removal from waste water by the natural zeolites". **Mater. Today: Proc**. 5. pp 17930-17934.

Oteiza P.I. Mackenzie G.G. Verstraeten S.V. (2004) "Metals in neurodegeneration: involvement of oxidants and oxidant-sensitive transcription factors". **Mol Aspects Med** .25. pp 103-115.

Othman M.N. Abdullah M.P. Aziz Y.F.A (2010) "Removal of aluminium from drinking water". **Sains Malays**. 39. pp 51-55.

Pant D. Singh P. (2013) "Chemical modification of waste glass from cathode ray tubes (CRTs) as low cost adsorbent". **J. Environ. Chem. Eng.** 1. pp 226-232.

Peavy H. Rowe D.R. Tchobanoglous D.J.N.Y. USA (1985) "**Environmental Engineering McGraw-Hill**". Chapter 2 . pp 44.

Pereira-da-Silva M.D.A Ferri F.A. (2017) "**Scanning Electron Microscopy, Nanocharacterization Techniques**".Chapter. pp.1-35.

Peric J. Trgo M. Vukojevic Medvidovic N. (2004) "Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite-a comparison of adsorption isotherms". **Water Res.** 38. pp 1893-1899.

Poulopoulos S.G. Inglezakis V.J. (2006) "**Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications**". Elsevier.

Prabhu P.P. Prabhu B. (2018) "A Review on Removal of Heavy Metal Ions from Waste Water using Natural/Modified Bentonite". MATEC Web of Conferences. EDP Sciences. 144. pp 1-13.

Rida K. Bouraoui S. Hadnine S. (2013) "Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite". **Appl. Clay Sci.** 83-84. pp 99-105.

Rios C.A. Williams C.D. Maple M.J. (2007) "Synthesis of Zeolites and Zeotypes by Hydrothermal transformation of Kaolinite and Metakaolinite". **BISTUA**. 5. pp 15-26.

Robert L. Burwell J. (1976) "Physical chemistry division commission on colloid and surface chemistry definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry partII: Heterogeneous catalysis (rules approved 1975)". **Pure & Appl Chem.** 46. pp 71-90.

Rodil E. Dumortier R. Vera J.H. (2004) "Removal of aluminum from aqueous solutions using sodium di-(n-octyl) phosphinate". **Chem. Eng. J.** 97. pp 225-232.

Rondeau V. Commenges D. Jacqmin-Gadda H. Dartigues J.-F. (2000) "Relation between aluminum concentrations in drinking water and Alzheimer's disease: an 8-year follow-up study". **Am J Epidemiol.** 152. pp 59-66.

Rostami K. Joodaki M.J. (2002) "Some studies of cadmium adsorption using *Aspergillus niger*, *Penicillium austurianum*, employing an airlift fermenter". **Chem. Eng. J.** 89. pp 239-252.

Rudzinski W. Everett D.H. (2012) "**Adsorption of gases on heterogeneous surfaces. Academic Press**". London.

Saikia B.J. and Parthasarathy G.J. (2010) "Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India". **J. Mod. Phys.** 1. pp 206-210.

Saleh T.A. Tuzen M. Sarı A. (2017) "Magnetic activated carbon loaded with tungsten oxide nanoparticles for aluminum removal from waters". **J Environ Chem Eng** 5. pp 2853-2860.

Salman M.S. (2009) "Removal of sulfate from waste water by activated carbon". **Al-Khwarizmi Eng J.** 5. pp 72-76.

Selim, M. and El-Maksoud I.H.A. (2004) "Hydrogenation of edible oil over zeolite prepared from local kaolin". **Microporous Mesoporous Mater.** 74. pp 79-85.

Sen Gupta S. Bhattacharyya K.G. (2011) "Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review". **Adv. Colloid Interface Sci.** 162. pp 39-58.

Sigma-Aldrich S.J.B. (1998) "Guide to Solid Phase Extraction-bulletin 910".

Situmeang R. (2018) "Catalytic Conversion of CO₂/H₂ into Alcohol Using Modified Lampung–Zeolite as Catalyst". **Orient. J. Chem.** 34. pp 362-370.

Stromer B.S. Woodbury B. Williams C.F. (2018) "Tylosin sorption to diatomaceous earth described by Langmuir isotherm and Freundlich isotherm models". **Chemosphere.** 193. pp 912-920.

Stuart B.J.G.S. (2005) "**Infrared spectroscopy: Fundamental and applications. John Wiley and Sons**". USA.

Taha A.A. Ahmed A.M. Abdel Rahman H.H. Abouzeid F.M. Abdel Maksoud M.O. (2016) "Removal of nickel ions by adsorption on nano-bentonite: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics". **J. Dispersion Sci. Technol.** 38. pp 757-767.

Takeno N. (2005) "Atlas of Eh-pH diagrams". **Geological Survey of Japan Open File Report.** No 419, pp 21-23.

Tedesco C. Brunelli M. (2017) "**Comprehensive Supramolecular Chemistry II**". X-ray Powder Diffraction. 2. pp 45-73.

Toor M.K., (2011), Master thesis, "Enhancing adsorption capacity of bentonite for dye removal: physiochemical modification and characterization", Chem Eng depart. Adelaide University.

Tripathi A. Rawat Ranjan M. (2015) "Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents". **J Bioremed Biodeg.** 06. pp 1-5.

Trujillo-Reyes J. Peralta-Videa J.R. Gardea-Torresdey J.L. (2014) "Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: are they a useful solution for worldwide pollution?" **J Hazard Mater.** 280. pp 487-503.

United States. Environmental Protection Agency. (2018). **"Office of Water. 2004 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories"**. United States Environmental Protection Agency, Office of Water.

Vijayaraghavan K. Padmesh T.V. Palanivelu K. Velan M. (2006) "Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: application of two-parameter and three-parameter isotherm models". **J Hazard Mater.** 133. pp 304-308.

Widiastuti N. Wu H. Ang H.M. Zhang D. (2011) "Removal of ammonium from greywater using natural zeolite". **Desalination.** 277. pp 15-23.

Worch E. (2012) **"Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling"**. Walter de Gruyter GmbH & Co.KG, Berlin. Boston.

Xu F. Yuan Z.-Y. Du G.-H. Ren T.-Z. Bouvy C. Halasa M. Su B.-L. (2006) "Simple approach to highly oriented ZnO nanowire arrays: large-scale growth, photoluminescence and photocatalytic properties". **Nanotechnol.** 17. pp 588-594.

Xu P. Zeng G.M. Huang D.L. Feng C.L. Hu S. Zhao M.H. Lai C. Wei Z. Huang C. Xie G.X. Liu Z.F. (2012) "Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review". **Sci Total Environ.** 424. pp 1-10.

Yazdani M. Tuutijärvi T. Bhatnagar A. Vahala R. (2016) "Adsorptive removal of arsenic(V) from aqueous phase by feldspars: Kinetics, mechanism, and thermodynamic aspects of adsorption". **J. Mol. Liq.** 214. pp 149-156.

Zhang W.-x. (2003) "Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview". **J. Nanopart. Res.** 5. pp 323-332.

Zhou D. Zhang L. Zhou J. Guo S. (2004) "Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution". **Water Res.** 38. pp 2643-2650.

Zhou X. Xue X. Jiang W. (2011) "Study on adsorption of heavy metal ion in metallurgical wastewater by sepiolite". Int. Conf. Environ. Sci. Develop. IPCBEE, pp 100-103. Singapore.

Abstract

The present study aimed to use powdered zeolite (PZ), granular zeolite (GZ) and modified granular zeolite with Manganese nano oxide (MGZ) adsorbents to achieve a high removal rate of aluminum from aqueous solution in a batch system. In this research, granular zeolite with temperature modification of powdered zeolite was first made and then, by means of thermal degradation, GZ was modified by manganese oxide nanoparticles. The prepared three adsorbents were used to remove aluminum from aqueous solution in different conditions. Properties of the adsorbents were determined by SEM, EDX, XRD and FTIR analyzes. The effect of important factors on the adsorption process, including adsorption dose, pH of solution, contact time and initial concentration of the pollutant were investigated. Based on the results, it was determined that the maximum aluminum removal percentage from aqueous solution at three initial concentrations 1, 5 and 10 mg/L of aluminum by ZP were obtained at 120 minute 90.5, 88.2 and 83.1% respectively, for GZ at 60 min, 100, 99.4 and 98.9% respectively and for MGZ at 15 minute 99.2, 99 and 98.6% respectively. The results of FTIR analysis indicated that 4-peaks corresponding to C-H and C=C groups eliminated after modification of granular zeolite by manganese oxide nanoparticles. This result could be the reason of better adsorption behavior of this adsorbent against other adsorbents use in this study. According to the results, the adsorption process of aluminum by PZ, GZ and MGZ follows the Freundlich isotherm and second-order kinetic adsorption model. ZG and ZGM exhibit higher efficiency and facile separation from aqueous solution in compare with ZP. Also aluminum removal procedure using ZGM occurred in lower contact time and less amount of adsorbent in compare with two other adsorbents.

Key Words: Aluminum, Adsorption, Zeolite, Modification, Thermal degradation, Manganese nano oxide.



Faculty Of Civil Engineering
M.Sc. Thesis in Environmental Engineering

**Removal of Aluminum from aqueous solution using metal oxide
nanoparticles in a batch system**

By: Pedram Vahedi

Supervisors:

Dr. Behnaz Dahrazma

Dr. Mohsen Khosravi

January 2019