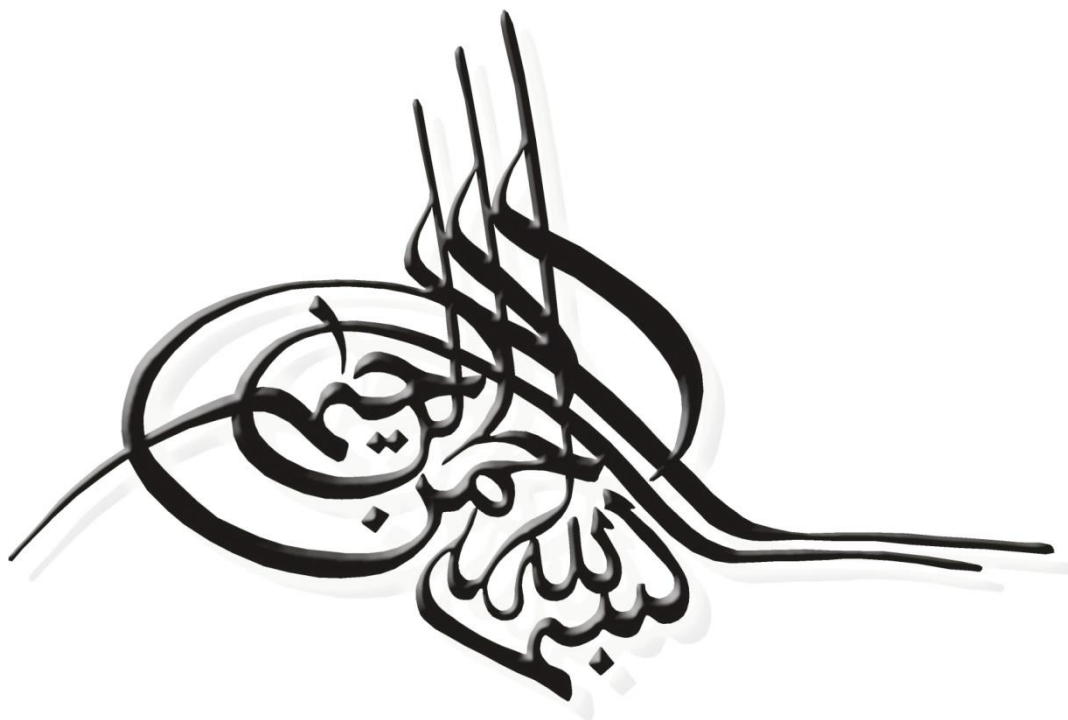






دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک
مهندسی اکتشاف معدن

مطالعات آزمایشگاهی و مدل سازی عددی حذف آلاینده های فلزی سنگین با
استفاده از نانوذرات دیاتومیت/پرلیت از زهاب اسیدی خروجی دمپ ۳۱ معدن
مس سرچشمه

دانشجو:

کیومرث سیف پناهی شعبانی

اساتید راهنما:

دکتر فرامرز دولتی ارده جانی

دکتر خشایار بدیعی

استاد مشاور:

دکتر محمد ابراهیم علیا

رساله دکتری جهت اخذ درجه دکتری

بهمن ۱۳۹۲

صورت جلسه دفاع از رساله (فرم شماره ۱۲)



مدیریت تحصیلات تکمیلی
فرم شماره ۱۲

باسمه تعالی

شماره: ۰۶۹۲/۱۲۶۳-۲
تاریخ: ۹۲/۱۲/۳۰
ویرایش:

صورت جلسه دفاع از رساله دکتری (Ph.D)

بدینوسیله گواهی می شود آقای کیومرث سیف پناهی شعبانی دانشجوی دکتری رشته مهندسی معدن-اکتشاف ورودی مهرماه سال ۱۳۸۹ در تاریخ ۱۳۹۲/۱۱/۳۰ از رساله خود با عنوان:

مطالعات آزمایشگاهی و مدل سازی عددی حذف آلاینده های فلزی سنگین با استفاده از نانوذرات دیاتومیت/ پرلیت از زهاب اسیدی خروجی دمپ ۳۱ معدن مس سرچشمه دفاع و با اخذ نمره ۱۹/۲۰ به درجه عالی نائل گردید.

الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰ ☒ (ب) درجه بسیار خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۷ ☐ (ج) درجه خوب: نمره ۱۶/۹۹ - ۱۵ ☐ (د) غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد ☐ (ذ) رساله نیاز به اصلاحات دارد ☐

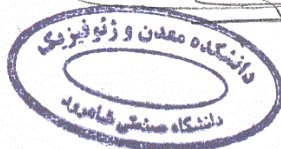
ردیف	هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱	دکتر فرامرز دولتی ارده جانی	استاد راهنمای اول	استاد	
۲	دکتر خشایار بدیعی	استاد راهنمای دوم	دانشیار	
۳	دکتر محمد ابراهیم علیا	استاد مشاور	استادیار	
۴	دکتر بهرام رضایی	استاد مدعو خارجی	استاد	
۵	دکتر امیررضا آزاد مهر	استاد مدعو خارجی	استادیار	
۶	دکتر ناصر گودرزی	استاد مدعو داخلی	دانشیار	
۷	دکتر ابوالقاسم کامکار روحانی	استاد مدعو داخلی	دانشیار	
۸	دکتر سید رضا قوامی ریابی	سرپرست (نماینده) تحصیلات تکمیلی دانشکده	دانشیار	

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه

ضمن تأیید مراتب فوق مقرر فرمائید اقدامات لازم بعمل آید.

رئیس دانشکده و رئیس هیأت داوران: دکتر سید رضا قوامی ریابی

تاریخ و امضاء:



تقدیم به

پدر دلسوزم که به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگی، ایستادگی را تجربه نمایم و از
نگاهش مردانگی و انسانیت را آموختم،

به مادر مهربانم که وجودم برایش همه رنج بود و وجودش برایم همه مهر،

و تقدیم به خواهران و برادران عزیزم که همیشه به من کمک کرده و یارم بوده‌اند.

تشکر و قدردانی

سپاس و ستایش **خداوند منان** که به اینجانب نعمت وجود بخشید تا بتوانم این پژوهش مختصر را تقدیم دارم. بر خود لازم می‌دانم از بزرگوارانی که مرا طی انجام این تحقیق یاری نمودند، سپاسگزاری نمایم.

عرض سپاس ویژه خود را به پیشگاه استادان راهنمای محترم، گرانقدر و فرهیخته‌ی خود جناب آقایان **دکتر فرامرز دولتی ارده‌جانی** و **دکتر خشایار بدیعی** تقدیم می‌دارم. همچنین از جناب آقای **دکتر محمد ابراهیم علیا** که مشاوره این تحقیق را بر عهده داشته‌اند، کمال تشکر و قدردانی را دارم. از اساتید محترم داور، جناب آقایان **دکتر بهرام رضایی**، **دکتر امیررضا آزادمهر**، **دکتر ناصر گودرزی** و **دکتر ابوالقاسم کامکار روحانی** که زحمت داوری پایان‌نامه را بر عهده داشتند و رهنمودهای ارزشمندی برای بهبود کار ارائه دادند، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

شایسته است که از **دانشگاه صنعتی شاهرود** و **پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ** به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی در جهت پیشبرد این تحقیق، صمیمانه سپاسگزاری نمایم.

همچنین از کارمندان پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، خانم‌ها **مهندس یوسفی**، **مهندس صالحی**، **مهندس دادرس** و کارمندان دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک، **آقایان کبیریان**، **شاه‌حسینی**، **رجبی**، **نادری**، **زیاری** و **زارعی** به خاطر تمام کمک‌های‌شان ممنونم. از آقایان **دکتر هنرپژوه**، **دکتر معروفی**، **دکتر نجمی‌نیا**، **مهندس حیدرطائمه**، **مهندس پیمان‌نیا**، **مهندس فتاحی**، **مهندس یوسفی**، **مهندس آذرگشسب** و **خانم دکتر آگاه** تشکر می‌کنم.

در پایان از **خانواده‌ام** به دلیل شکیبایی و حمایت بی‌شائبه‌اشان در تمام مراحل تحصیل نهایت سپاس و قدردانی خود را تقدیم می‌دارم.

تعهد نامه

اینجانب کیومرث سیف‌پناهی شعبانی دانشجوی دوره دکتری رشته مهندسی معدن گرایش اکتشاف دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده رساله مطالعات آزمایشگاهی و مدل‌سازی عددی حذف آلاینده‌های فلزی سنگین با استفاده از نانوذرات دیاتومیت/پرلیت از زهاب اسیدی خروجی دمپ ۳۱ معدن مس سرچشمه متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این رساله توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی رساله تاثیرگذار بوده‌اند رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این رساله، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

امضاء

تاریخ:

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود و پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این رساله مواد معدنی دیاتومیت، کامپوزیت ۵۰ درصد پرلیت/دیاتومیت و پرلیت به صورت نانوذرات که از مواد طبیعی تهیه شده بود برای جذب فلزات سنگین و تصفیه زهاب اسیدی معدن استفاده شد. روش های تجزیه ای مختلف برای شناسایی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی جاذب ها انجام شد. نتایج تجزیه های SEM، TEM و AFM نشان داد که ذرات نانودیاتومیت به صورت ریز، کروی و یکنواخت، ذرات نانوپرلیت به صورت دانه ای و ناهموار و ذرات نانوکامپوزیت به صورت حدواسط ذرات نانودیاتومیت و ذرات نانوپرلیت می باشند. تجزیه XRF حاکی از آن است که سیلیس با بیش از ۶۰٪ جزء اصلی تشکیل دهنده نانوجاذب های مذکور است. تجزیه IR نشان داد که تنها گروه عاملی این نانوجاذب ها که آلاینده های محلول را جذب می کند، Si-OH است که در باند $3615-3595 \text{ cm}^{-1}$ قرار دارد. نتایج تجزیه های SEM، TEM، AFM، XRD و رابطه شرر اندازه ذرات در حد نانو و کمتر از ۱۰۰ نانومتر را اثبات کرد. نتایج تجزیه BET نشان می دهد که از نظر مساحت ویژه و تخلخل ترتیب نانودیاتومیت، نانوکامپوزیت، نانوپرلیت، دیاتومیت خام و پرلیت خام را می توان برای جاذب های مورد استفاده در نظر گرفت. پس از شناسایی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی نانوجاذب ها، آنها در ابتدا برای جذب یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، کادمیم (II)، نیکل (II) و کرم (III) از زهاب مصنوعی در سیستم های ناپیوسته و پیوسته استفاده شد. تأثیر پارامترهای pH، جرم جاذب، غلظت یون ها، دما و زمان بر میزان جذب یون ها در سیستم ناپیوسته بررسی گردید. نتایج نشان داد که نانوجاذب های مورد بررسی بازده مناسبی بیش از ۸۵ درصد برای جذب یون های مذکور از زهاب داشته و کارایی جذب نانودیاتومیت < نانوکامپوزیت < نانوپرلیت بود. فرآیند جذب در آزمایشگاه به دو صورت تعادلی و سینتیکی بررسی گردید. نتایج نشان داد که فرآیند جذب یون های فلزی از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند. در سیستم پیوسته، زهاب با دبی مشخص در pH بهینه از نانوجاذب ها عبور داده شد. منحنی نقطه شکست و زمان اشباع ستون برای یون های مختلف بدست آمد. از بین دمپ های باطله معدن مس سرچشمه، زهاب خروجی دمپ ۳۱ از نظر ترکیب شیمیایی

تجزیه شد. pH این زهاب ۵/۱۰ بوده و نشان از اسیدی بودن زهاب دارد. نتایج تجزیه ICP این زهاب نشان داد که غلظت یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) به ترتیب ۴/۱۰، ۸/۳۰ و ۱۰/۵۰ mg/l بوده که خیلی بیشتر از مقدار استاندارد این یون‌ها در آب‌های کشاورزی می‌باشد. بنابراین در مرحله بعد حذف یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) از زهاب مذکور در سیستم‌های ناپیوسته و پیوسته با استفاده از نانوجاذب‌های پرلیت و دیاتومیت مورد آزمایش قرار گرفت. فرآیند جذب در آزمایشگاه به دو صورت ایزوترمی و سینتیکی بررسی گردید. در این حالت نیز جاذب نانودیاتومیت کارایی بیشتری نسبت به نانوپرلیت دارد و این نانوجاذب‌ها به شکل مؤثری توانستند فلزات سنگین را از زهاب اسیدی معدن با بازده بالاتر از ۹۰ درصد حذف کنند. در نهایت، مدل‌سازی فرآیند جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) از زهاب مورد بررسی در سیستم‌های ناپیوسته و پیوسته به کمک نرم افزار PHOENICS و با انجام کدنویسی به دو زبان ویژ‌ورودی نرم‌افزار و زبان فرترن ۹۹ به منظور پیش‌بینی و بسط عوامل دخیل در فرآیند جذب سطحی آلاینده‌های فلزی انجام شد. مقدار خطای مدل‌سازی در مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی با استفاده از جذر میانگین مربعات خطا کمتر از ۱۰ درصد بوده و این حاکی از اعتبار مدل عددی است، هرچند که خطای مدل‌سازی در حالت پیوسته کمتر از حالت ناپیوسته بود. باتوجه به اعتبار مدل عددی، در مرحله آخر تحلیل حساسیت پارامترهای مؤثر در فرآیند جذب سطحی به منظور بسط و توسعه مدل در حالت‌های پیوسته و ناپیوسته انجام شد. به طور کلی، نتایج به دست آمده از چنین مطالعاتی می‌تواند در طراحی روش‌هایی برای کنترل آلودگی در مقیاس صنعتی و به حداقل رساندن اثرات مخرب زیست‌محیطی آن در آب‌های آلوده به فلزات سنگین در صنایع معدنی و سایر صنایع مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی:

جذب سطحی، نانوجاذب، پرلیت، دیاتومیت، معدن مس سرچشمه، زهاب اسیدی معدن، فلزات سنگین، دینامیک سیالات محاسباتی.

((لیست مقالات مستخرج از رساله دکتری))

Conference:

- Seifpanahi Shabani K., Doulati Ardejani F., Badii Kh. and Olya M.E., Removal of basic blue 41 from textile effluent using a novel natural nano adsorbent, *International Conference of Applied Research in Textile*, Monastir, Tunisia, CIRAT-5, pp. e1-e4, 2013, **Published**.
- Seifpanahi Shabani K., Doulati Ardejani F., Badii Kh. and Olya M.E., FeCl₂/FeCl₃/Diatomite/Perlite Nanocomposite as a Novel Magnetic Adsorbent for Wastewater Treatment Consist of Fe²⁺/Cu²⁺/Mn²⁺ Ions, *Professional Symposium on Nanosafety in Human & Environment*, ۱۳۹۱, ۲۶ بهمن، صفحه ۱۰۹، چاپ شده (پوستر)، تهران، ۱۳۹۱، ۲۶ بهمن، صفحه ۱۰۹، چاپ شده.
- کیومرث سیف پناهی شعبانی، فرامرز دولتی ارده جانی، خشایار بدیعی، محمد ابراهیم علیا، کاربرد نانو تکنولوژی در حل مشکلات محیط زیست، ماهنامه مهندسی-پژوهشی، اقتصادی توسعه معادن، سال چهارم، صفحه ۸۰ - ۸۳، شماره ۳۲، ۱۳۹۱، چاپ شده.

ISI Journal:

- Seifpanahi Shabani K., Doulati Ardejani F., Badii Kh. and Olya M.E., 2013, Preparation and characterization of novel nanomineral for the removal of several heavy metals from aqueous solution: batch and continuous systems, *Arabian Journal of Chemistry*, pp. e1-e20, **ELSEVIER**, **Impact Factor: 2.266**, **Published**.
- Seifpanahi Shabani K., Doulati Ardejani F., Badii Kh. and Olya M.E., 2013, Acid mine drainage treatment by perlite nanomineral, Batch and Continuous systems, *Journal of Archive of Mining Sciences*, **Impact Factor: 0.54**, **Accepted**.

کارگاه آموزشی:

- کاربرد نانوتکنولوژی در حل مشکلات محیط زیست معادن، همایش و نمایشگاه بین المللی اکتشاف معادن و فرصت های سرمایه گذاری، ۲۶ تا ۲۸ آذرماه ۱۳۹۱، هتل المپیک، تهران.

*** فهرست مطالب ***

فصل اول: کلیات و بیان مسئله.....	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- زهاب اسیدی معدن	۴
۳-۱- تأثیرات مخرب AMD	۵
۴-۱- حذف آلاینده‌های فلزی	۶
۵-۱- فناوری نانو	۶
۱-۵-۱- تاریخچه نانو ذرات	۷
۶-۱- تعیین مشخصات نانو ذرات	۷
۷-۱- کاربردهای نانو ذرات	۷
۸-۱- فرآیند جذب سطحی	۸
۹-۱- ساز و کارهای جذب سطحی	۹
۱۰-۱- مدل‌های ایزوترم جذب سطحی	۹
۱-۱۰-۱- ایزوترم لانگمویر	۹
۲-۱۰-۱- ایزوترم فروندلیچ	۱۱
۱۱-۱- سینتیک جذب سطحی	۱۲
۱-۱۱-۱- معادله شبه مرتبه اول	۱۳
۲-۱۱-۱- معادله شبه مرتبه دوم	۱۴
۳-۱۱-۱- نفوذ درون ذره‌ای	۱۴
۱۲-۱- پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی	۱۶

۱۳-۱- مقدمه ای بر مدل سازی عددی	۱۶
۱۳-۱-۱- دینامیک سیالات محاسباتی و نرم افزار PHOENICS	۱۸
۱۳-۱-۲- معادله حاکم بر نرم افزار PHOENICS	۱۸
۱۳-۱-۳- رفتار شرایط مرزی در PHOENICS	۱۹
۱۴-۱- تعریف مسئله	۱۹
۱۵-۱- ضرورت انجام تحقیق حاضر	۲۱
۱۶-۱- اهداف تحقیق	۲۲
۱۷-۱- مراحل انجام رساله	۲۵
۱۸-۱- نوآوری تحقیق	۲۶
فصل دوم: مروری بر کارهای انجام شده.....	
۱-۲- مقدمه	۲۸
۲-۲- انواع جاذب های استفاده شده	۲۸
۳-۲- مرور منابع مربوط به پرلیت و دیاتومیت	۲۹
۴-۲- مرور منابع مربوط به مدل سازی فرآیند جذب	۳۱
۵-۲- نتیجه گیری	۴۱
فصل سوم: تولید نانوجاذب و مطالعات آزمایشگاهی در سیستم های ناپیوسته و پیوسته	
.....	۴۳
۱-۳- مقدمه	۴۴
۲-۳- روش تولید نانوپرلیت و نانودیاتومیت	۴۵
۳-۳- مواد شیمیایی مورد نیاز	۴۸

۴۸	۴-۳- تجهیزات مورد استفاده
۵۰	۵-۳- تجزیه نمونه‌ها در راستای تولید نانوذرات دیاتومیت، پرلیت و کامپوزیت آنها
۵۰	۳-۵-۱- تجزیه SEM
۵۱	۳-۵-۲- تجزیه TEM
۵۲	۳-۵-۳- تجزیه AFM
۵۳	۳-۵-۴- تجزیه XRD
۵۵	۳-۵-۵- تجزیه IR
۵۸	۳-۵-۶- تجزیه BET
۶۰	۳-۶- بررسی‌های آزمایشگاهی
	۳-۶-۱- جذب سطحی فلزات سنگین مس (II)، آهن (II)، منگنز (II)، کرم (III)، نیکل (II) و کادمیم (II) بر روی نانودیاتومیت، نانو کامپوزیت و نانوپرلیت در سیستم ناپیوسته
۶۱	۳-۶-۲- بررسی و بهینه‌سازی مقدار pH
۶۵	۳-۶-۳- بررسی و بهینه‌سازی مقدار جاذب
۶۹	۳-۶-۴- بررسی غلظت یون‌های فلزی
۷۲	۳-۶-۵- بررسی اثر دما
	۳-۷- ایزوترم و سینتیک جذب سطحی یون‌های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) بر روی نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت
۷۸	۳-۷-۱- ایزوترم جذب سطحی
۸۴	۳-۷-۲- سینتیک جذب سطحی

- ۳-۸- پارامترهای ترمودینامیکی جذب ۹۵
- ۳-۹- جذب سطحی در رآکتور پیوسته ۹۸
- ۳-۱۰- بازیابی جاذب و استفاده مجدد از آن ۱۰۴
- ۳-۱۱- تصفیه زهاب اسیدی معدن ۱۰۷
- ۳-۱۲- تصفیه زهاب اسیدی معدن در سیستم ناپیوسته ۱۰۸
- ۳-۱۳- آزمایش های مربوط به جذب سطحی فلزات سنگین مس (II)، آهن (II) و منگنز (II) بر روی نانودیاتومیت و نانوپرلیت در سیستم ناپیوسته ۱۰۹
- ۳-۱۳-۱- بررسی و بهینه سازی مقدار جاذب ۱۰۹
- ۳-۱۳-۲- بررسی تأثیر تغییر دما بر فرآیند جذب یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) ۱۱۲
- ۳-۱۴- ایزوترم جذب سطحی یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) ۱۱۳
- ۳-۱۵- سینتیک جذب سطحی یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) به صورت میانگین ۱۱۷
- ۳-۱۶- پارامترهای ترمودینامیکی جذب ۱۱۹
- ۳-۱۷- جذب سطحی در رآکتور پیوسته ۱۲۱
- ۳-۱۸- نتیجه گیری ۱۲۲
- فصل چهارم: مدل سازی عددی جذب آلاینده های فلزی از زهاب اسیدی معدن..... ۱۲۷**
- ۴-۱- مقدمه ۱۲۶
- ۴-۲- مدل سازی در حالت ناپیوسته ۱۲۶
- ۴-۳- بررسی و بیان معادلات حاکم بر مسئله مدل سازی در سیستم ناپیوسته با اعمال جذب خطی و غیر خطی ۱۲۸
- ۴-۴- تنظیم و بررسی مدل در حالت مدل سازی ناپیوسته ۱۳۱

۴-۵-مدل سازی در حالت پیوسته	۱۳۷
۴-۵-۱- تنظیم مدل و انجام مدل سازی در حالت پیوسته	۱۳۸
۴-۶- تحلیل حساسیت	۱۴۵
۴-۶-۱- تحلیل حساسیت پارامترهای مؤثر بر مدل - سیستم ناپیوسته	۱۴۵
۴-۶-۲- تحلیل حساسیت پارامترهای مؤثر بر مدل - سیستم پیوسته	۱۴۸
۴-۶-۳- تحلیل حساسیت خصوصیات هندسی مدل	۱۵۳
۴-۷- نتیجه گیری	۱۵۴
فصل پنجم: نتیجه گیری، جمع بندی و پیشنهادها.....	۱۵۷
۵-۱- نتایج به دست آمده از مطالعات آزمایشگاهی	۱۵۶
۵-۱-۱- مطالعات آزمایشگاهی در سیستم ناپیوسته - زهاب مصنوعی	۱۵۷
۵-۱-۲- مطالعات آزمایشگاهی در سیستم پیوسته- زهاب مصنوعی	۱۶۰
۵-۱-۳- مطالعات آزمایشگاهی در سیستم ناپیوسته - زهاب اسیدی معدن	۱۶۰
۵-۱-۴- مطالعات آزمایشگاهی در سیستم پیوسته - زهاب اسیدی معدن	۱۶۲
۵-۲- نتایج به دست آمده از مدل سازی عددی دینامیک سیالات محاسباتی	۱۶۳
۵-۲-۱- مدل سازی عددی دینامیک سیالات محاسباتی در سیستم ناپیوسته - زهاب اسیدی معدن	۱۶۳
۵-۲-۲- مدل سازی عددی دینامیک سیالات محاسباتی در سیستم پیوسته - زهاب اسیدی معدن	۱۶۳
۵-۲-۳- تحلیل حساسیت پارامترهای حاکم بر مدل - سیستم های پیوسته و ناپیوسته	۱۶۴
۵-۳- جمع بندی	۱۶۴
۵-۴- پیشنهادها	۱۶۵

منابع ۱۶۶

*** فهرست اشکال ***

- شکل (۱-۱): مراحل یا حالت‌های جذب سطحی به صورت شماتیک..... ۹
- شکل (۲-۱): نمودار خطی ایزوترم لانگمویر ۱۰
- شکل (۳-۱): نمودار خطی ایزوترم فروندلیچ ۱۲
- شکل (۴-۱): انتقال جرم جذب‌شونده و پروفیل غلظت جاذب ۱۵
- شکل (۵-۱): مراحل و روش انجام رساله ۲۵
- شکل (۱-۲): ارتباط بین ساختار رآکتور و نرخ زمان ۳۳
- شکل (۲-۲): ویژگی‌های منحنی نقطه شکست برای جاذب، بستر ثابت ۳۳
- شکل (۳-۲): مقایسه داده‌های تجربی و پیش‌بینی مدل برای رنگدانه DR23 به کمک جاذب پوست پرتقال-غلظت اولیه ۵۰ mg/l و pH=۲ ۳۴
- شکل (۴-۲): مقایسه داده‌های تجربی و پیش‌بینی مدل برای رنگدانه DR23 به کمک جاذب پوست پرتقال-غلظت اولیه ۷۵ mg/l و pH=۲ ۳۵
- شکل (۵-۲): مقایسه داده‌های تجربی و پیش‌بینی مدل برای رنگدانه DR80 به کمک جاذب پوست پرتقال-غلظت اولیه ۵۰ mg/l و pH=۲ ۳۵
- شکل (۶-۲): مقایسه داده‌های تجربی و پیش‌بینی مدل برای رنگدانه DR80 به کمک جاذب پوست پرتقال-غلظت اولیه ۷۵ mg/l و pH=۲ ۳۶
- شکل (۷-۲): مراحل اصلی مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرآیند جذب یک آلاینده ۳۷
- شکل (۸-۲): مقایسه نتایج آزمایشگاهی و مدل LDF ۳۸
- شکل (۱-۳): مراحل ساخت و آماده‌سازی نانوذرات دیاتومیت و پرلیت ۴۷
- شکل (۲-۳): تصاویر SEM نانودیاتومیت (الف)، نانوکامپوزیت (ب) و نانوپرلیت (ج) ۵۰
- شکل (۳-۳): تصاویر TEM نانودیاتومیت (الف)، نانوکامپوزیت (ب) و نانوپرلیت (ج) ۵۱
- شکل (۴-۳): تصاویر AFM نانودیاتومیت (الف)، نانوکامپوزیت (ب) و نانوپرلیت (ج) ۵۲

- شکل (۳-۵): تجزیه XRD نانودیاتومیت (الف)، نانوکامپوزیت (ب) و نانوپرلیت (ج) ۵۳
- شکل (۳-۶): ساختار سیلیس موجود در نانوجاذب ها و جزءهای هیدروکسیل ۵۴
- شکل (۳-۷): طیف IR جاذب های نانودیاتومیت (الف)، نانوکامپوزیت (ب) و نانوپرلیت (ج) در زمان ۱ دقیقه ۵۶
- شکل (۳-۸): بهینه سازی پارامتر pH برای جذب یون های آهن (II) (الف)، منگنز (II) (ب)، مس (II) (پ)، کادمیم (II) (ت)، نیکل (II) (ث) و کرم (III) (ج) توسط نانوذرات دیاتومیت (▲)، کامپوزیت (■) و پرلیت (◆) ۶۳
- شکل (۳-۹): بررسی پارامتر جرم نانوجاذب های دیاتومیت (- - -)، کامپوزیت (۰۰۰۰۰۰) و پرلیت (—) برای جذب یون های آهن (II) (الف)، منگنز (II) (ب)، مس (II) (پ)، کادمیم (II) (ت)، نیکل (II) (ث) و کرم (III) (ج) ۶۵
- شکل (۳-۱۰): بررسی تغییر غلظت (۵ ≈ ◆، ۱۵ ≈ ■، ۲۵ ≈ ▲، ۵۰ ≈ ● و ۱۰۰ ppm ≈ O) یون های فلزی و زمان جذب بر فرآیند جذب سطحی یون های آهن (II) (الف)، منگنز (II) (ب)، مس (II) (پ)، کادمیم (II) (ت)، نیکل (II) (ث) و کرم (III) (ج) توسط نانوجاذب های دیاتومیت (- - -)، کامپوزیت (۰۰۰۰۰۰) و پرلیت (—) ۶۹
- شکل (۳-۱۱): تأثیر تغییر دما (۲۵ ≈ ◆، ۴۵ ≈ ■ و ۶۵ ≈ ▲ °C) بر فرآیند جذب سطحی یون های آهن (II) (الف)، منگنز (II) (ب)، مس (II) (پ)، کادمیم (II) (ت)، نیکل (II) (ث) و کرم (III) (ج) توسط نانوجاذب های دیاتومیت (- - -)، کامپوزیت (۰۰۰۰۰۰) و پرلیت (—) ۷۳
- شکل (۳-۱۲): مقایسه طیف تجزیه IR نانوجاذب های پرلیت (الف)، کامپوزیت (ب) و دیاتومیت (ج) قبل و بعد از فرآیند جذب یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) در سیستم ناپیوسته، در نمودار ها طیف IR نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت قبل از جذب به صورت نقطه چین (.....) و پایین ترین طیف است ۷۶

شکل (۳-۱۳): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (ج) و برازش خطی آنها برای جذب سطحی یون‌های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) توسط نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت ۸۰

شکل (۳-۱۴): سینتیک شبه مرتبه اول (الف)، سینتیک شبه مرتبه دوم (ب)، نفوذ درون ذره‌ای (ج) و برازش خطی آنها برای جذب سطحی یون‌های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) توسط نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت ۸۵

شکل (۳-۱۵): نمودار Q_t در مقابل جذر زمان برای جذب سطحی یون‌های آهن (II) (الف)، منگنز (II) (ب)، مس (II) (پ)، کادمیم (II) (ت)، نیکل (II) (ث) و کرم (III) (ج) و نانوجاذب‌های دیاتومیت (●)، کامپوزیت (■) و پرلیت (◆) ۹۰

شکل (۳-۱۶): نمودار بوید یا بخش خطی مشخص شده در شکل (۳-۱۵) برای جذب سطحی یون‌های آهن (II) (الف)، منگنز (II) (ب)، مس (II) (پ)، کادمیم (II) (ت)، نیکل (II) (ث) و کرم (III) (ج) و نانوجاذب‌های دیاتومیت (●)، کامپوزیت (■) و پرلیت (◆) ۹۳

شکل (۳-۱۷): ستون جذب به صورت شماتیک ۹۸

شکل (۳-۱۸): نمودار منحنی نقطه شکست یون‌های آهن (II) (الف)، منگنز (II) (ب)، مس (II) (پ) و کرم (III) (ج) در سه دبی ۱ (♦) ml/min ، ۳ (■) ml/min و ۵ ml/min (●) و یون‌های کادمیم (II) (ت)، نیکل (II) (ث) در سه دبی ۰/۵ (♦) ml/min ، ۱ (■) ml/min و ۱/۵ ml/min (●) ضمن عبور از ستون جذب پرشده با جاذب‌های نانودیاتومیت (---)، نانوکامپوزیت (....) و نانوپرلیت (—) ۱۰۰

شکل (۳-۱۹): نتایج استفاده مجدد از نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت تا ۴ بار برای حذف یون‌های آهن (II) (الف)، منگنز (II) (ب)، مس (II) (پ)، کادمیم (II) (ت)، نیکل (II) (ث) و کرم (III) (ج) و بررسی تغییر بازده نانوجاذب‌ها در سیستم ناپیوسته ۱۰۵

شکل (۳-۲۰): بررسی و بهینه سازی مقدار جاذب های نانودیاتومیت و نانوپرلیت جهت تصفیه زهاب اسیدی معدن در سیستم ناپیوسته، (الف) و (ب) برای جذب یون آهن (II)، (پ) و (ت) برای منگنز (II) و (ث) و (ج) برای یون مس (II) ۱۱۰

شکل (۳-۲۱): بررسی تأثیر تغییر دما بر فرآیند جذب سطحی یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) موجود در زهاب اسیدی معدن بعد از گذشت زمان ۲ ساعت در سیستم ناپیوسته ۱۱۳

شکل (۳-۲۲): ایزوترم های جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین-رادشکویچ مربوط به حذف یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) به صورت میانگین از زهاب اسیدی معدن ۱۱۴

شکل (۳-۲۳): سینتیک جذب سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره ای مربوط به حذف یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) به صورت میانگین از زهاب اسیدی معدن ۱۱۷

شکل (۳-۲۴): منحنی های نقطه شکست مربوط به جذب یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) به صورت میانگین توسط جاذب های نانودیاتومیت (الف) و نانوپرلیت (ب) در دبی ۱ (▲)، ۳ (■) و ۵ (◆) l/min ۱۲۱

شکل (۴-۱): مدل مفهومی سیستم ناپیوسته، حاوی زهاب اسیدی، جاذب و مگنت قرار گرفته بر روی همزن مغناطیسی. ۱۲۷

شکل (۴-۲): تأثیر مدل نفوذ درون ذره ای به عنوان یک عبارت مصرف و وابستگی آن به زمان ۱۳۱

شکل (۴-۳): مدل حجم های محدود و مش بندی مناسب در حالت یک بعدی سیستم ناپیوسته ۱۳۲

شکل (۴-۴): نتایج مدل سازی فرآیند جذب یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) موجود در زهاب اسیدی معدن در سیستم ناپیوسته توسط نانوذرات دیاتومیت (الف، ب، پ) و نانوذرات پرلیت (ت، ث،

ج) و مقایسه آن با داده‌های آزمایشگاهی (نانوپرلیت • و نانودیاتومیت 0) در حالت جذب خطی (.....) و جذب غیر خطی (—) ۱۳۴

شکل (۴-۵): مدل حجم‌های محدود و مش‌بندی مناسب سیستم پیوسته در حالت یک‌بعدی ۱۳۹

شکل (۴-۶): مقایسه نتایج مدل‌سازی فرآیند جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) به صورت میانگین (Ψ) از زهاب اسیدی معدن در سیستم پیوسته توسط نانوذرات دیاتومیت (الف) و نانوذرات پرلیت (ب) و مقایسه آن با داده‌های آزمایشگاهی در دبی‌های ۱ (●)، ۳ (■) و ۵ (▲) میلی‌لیتر در دقیقه با در نظر گرفتن جذب غیرخطی ایزوترم لانگمویر ۱۴۲

شکل (۴-۷): مقایسه نتایج مدل‌سازی فرآیند جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) به صورت میانگین (Ψ) از زهاب اسیدی معدن در سیستم پیوسته توسط نانوذرات دیاتومیت (الف) و نانوذرات پرلیت (ب) و مقایسه آن با داده‌های آزمایشگاهی در دبی‌های ۱ (●)، ۳ (■) و ۵ (▲) میلی‌لیتر در دقیقه با در نظر گرفتن جذب غیرخطی سینتیک شبه مرتبه دوم- نفوذ درون ذره‌ای ۱۴۳

شکل (۴-۸): تحلیل حساسیت پارامتر Q_0 در سیستم ناپیوسته برای حذف یون آهن(II) توسط نانوپرلیت (داده‌های آزمایشگاهی $\bullet \approx$) ۱۴۶

شکل (۴-۹): تحلیل حساسیت پارامتر K_L در سیستم ناپیوسته برای حذف یون آهن(II) توسط نانودیاتومیت (داده‌های آزمایشگاهی $\bullet \approx$) ۱۴۶

شکل (۴-۱۰): تحلیل حساسیت پارامتر K_2 در سیستم ناپیوسته برای حذف یون آهن(II) توسط نانودیاتومیت (داده‌های آزمایشگاهی $\bullet \approx$) ۱۴۷

شکل (۴-۱۱): تحلیل حساسیت پارامتر q_e در سیستم ناپیوسته برای حذف یون آهن(II) توسط نانودیاتومیت (داده‌های آزمایشگاهی $\bullet \approx$) ۱۴۷

شکل (۴-۱۲): نمودار درصد افزایش پارامتر در مقابل غلظت در سیستم ناپیوسته ۱۴۸

شکل (۴-۱۳): تحلیل حساسیت پارامتر $Q_{0\psi}$ در سیستم پیوسته برای حذف یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانوپرلیت (دبی زهاب ≈ 3 ml/min، داده های آزمایشگاهی $\bullet \approx$ ۱۴۹....

شکل (۴-۱۴): تحلیل حساسیت پارامتر $K_{L\psi}$ در سیستم پیوسته برای حذف یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانودیاتومیت (دبی زهاب ≈ 3 ml/min، داده های آزمایشگاهی $\bullet \approx$ ۱۴۹.....

شکل (۴-۱۵): تحلیل حساسیت پارامتر $K_{2\psi}$ در سیستم پیوسته برای حذف یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانودیاتومیت (دبی زهاب ≈ 3 ml/min، داده های آزمایشگاهی $\bullet \approx$ ۱۵۰.....

شکل (۴-۱۶): تحلیل حساسیت پارامتر $q_{e\psi}$ در سیستم پیوسته برای حذف یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانوپرلیت (دبی زهاب ≈ 3 ml/min، داده های آزمایشگاهی $\bullet \approx$ ۱۵۰.....

شکل (۴-۱۷): تحلیل حساسیت پارامتر $K_{int\psi}$ در سیستم پیوسته برای حذف یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانودیاتومیت (دبی زهاب ≈ 3 ml/min، داده های آزمایشگاهی $\bullet \approx$ ۱۵۱.....

شکل (۴-۱۸): تحلیل حساسیت پارامتر سرعت (V بر حسب m/s) در سیستم پیوسته برای حذف یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانودیاتومیت (داده های آزمایشگاهی $\bullet \approx$ ۱۵۱.....

شکل (۴-۱۹): نمودار درصد افزایش یا کاهش پارامتر در مقابل غلظت نسبی در سیستم پیوسته ۱۵۲

شکل (۴-۲۰): تحلیل حساسیت طول مدل (L) در سیستم پیوسته برای حذف یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانوپرلیت (دبی زهاب ≈ 3 ml/min، داده های آزمایشگاهی $\bullet \approx$ ۱۵۳.....

*** فهرست جداول ***

- جدول (۱-۳): تجزیه XRF نانوذرات دیاتومیت، پرلیت و کامپوزیت ۵۰ درصد پرلیت/دیاتومیت.....۴۸
- جدول (۲-۳): اندازه ذرات بدست آمده از رابطه شرر و داده‌های تجزیه XRD.....۵۵
- جدول (۳-۳): تجزیه BET برای تعیین سطح ویژه و تخلخل جاذب.....۵۸
- جدول (۴-۳): اطلاعات مورد نیاز شامل جرم مولکولی و عدد اتمی برای تهیه محلول مادر ۶ فلز.....۶۲
- جدول (۵-۳): میزان جاذب (گرم) و جذب یون‌های محلول (درصد).....۶۸
- جدول (۶-۳): مدل‌های ایزوترم، شکل خطی آنها و نحوه رسم نمودار آن.....۷۹
- جدول (۷-۳): معادله برازش خطی ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و ضریب همبستگی برازش برای جاذب‌های مورد استفاده.....۸۱
- جدول (۸-۳): ضرایب ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب سطحی یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) توسط نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت.....۸۳
- جدول (۹-۳): معادلات مدل‌های سینتیکی، شکل خطی آنها و نحوه رسم نمودارهای مربوطه.....۸۴
- جدول (۱۰-۳): پارامترهای مربوط به سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای.....۸۷
- جدول (۱۱-۳): ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای.....۸۸
- جدول (۱۲-۳): پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس.....۹۶
- جدول (۱۳-۳): چگالی و مقدار نانودیاتومیت، نانوکامپوزیت و نانوپرلیت استفاده شده در ستون جذب و مقایسه چگالی آن با ماده خام.....۹۹
- جدول (۱۴-۳): زمان اشباع جاذب‌های نانودیاتومیت، نانوکامپوزیت و نانوپرلیت برای یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) در ستون جذب.....۱۰۳
- جدول (۱۵-۳): درصد جذب یون‌های فلزی بعد از گذشت زمان ۱۰۰ دقیقه، در دبی‌های مختلف.....۱۰۴

- جدول (۳-۱۶): مقدار پارامترهای کیفیت و نتایج تجزیه شیمیایی زهاب اسیدی معدن و حد استاندارد یون ها..... ۱۰۸
- جدول (۳-۱۷): میزان حذف یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) موجود در زهاب معدن بر حسب درصد با توجه به نوع و جرم نانوجاذب (g)، بعد از گذشت زمان ۲ ساعت در سیستم ناپیوسته ۱۱۲
- جدول (۳-۱۸): برازش خطی، ضرایب و ثابت های ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین- رادشکوچ مربوط به حذف یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) به صورت میانگین از زهاب اسیدی معدن ۱۱۶
- جدول (۳-۱۹): برازش خطی، ضرایب و ثابت های سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره ای مربوط به حذف یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) به صورت میانگین از زهاب اسیدی معدن ۱۱۸
- جدول (۳-۲۰): پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی، آنترپی و انرژی آزاد گیبس حذف یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) به صورت میانگین از زهاب اسیدی معدن ۱۱۹
- جدول (۳-۲۱): زمان اشباع هر یک از جاذب های نانودیاتومیت و نانوپرلیت برای جذب یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) (به صورت میانگین) موجود در زهاب اسیدی معدن ۱۲۲
- جدول (۴-۱): ضرایب و ثابت های به دست آمده در آزمایشگاه، مورد نیاز برای مدل سازی ۱۳۲
- جدول (۴-۲): جذر میانگین مربعات خطا برای محاسبه عدم برازش نتایج مدل سازی فرآیند جذب یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) موجود در زهاب اسیدی معدن در سیستم ناپیوسته توسط

نانوذرات دیاتومیت و پرلیت نسبت به داده‌های آزمایشگاهی در حالت جذب خطی و جذب غیرخطی

۱۳۷.....

جدول (۳-۴): ضرایب مورد نیاز به دست آمده در آزمایشگاه در سیستم پیوسته برای مدل

سازی..... ۱۴۱

جدول (۴-۴): جذر میانگین مربعات خطا برای محاسبه عدم برازش نتایج مدل‌سازی فرآیند جذب

یون‌های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) به صورت میانگین موجود در زهاب اسیدی معدن در سیستم

پیوسته توسط نانوذرات دیاتومیت و پرلیت نسبت به داده‌های آزمایشگاهی با در نظر گرفتن جذب

غیرخطی ایزوترم لانگمویر و جذب غیرخطی سینتیک شبه مرتبه دوم - نفوذ درون ذره‌ای

۱۴۴.....

فصل اول

کلیات و بیان مسئله

آب مایه حیات و فراوان‌ترین ماده مرکب بر روی سطح زمین و منشأ حیات می‌باشد. بیش از ۷۵٪ وزن یک انسان از آب تشکیل شده است و نیز بیش از ۷۰٪ سطح کره زمین را آب پوشانده است (نزدیک به ۳۶۰ میلیون از ۵۱۰ میلیون کیلومتر مربع). با وجود این حجم عظیم آب، تنها ۲ درصد از آب‌های کره زمین شیرین و قابل شرب است و مابقی آن به علت همراه داشتن انواع نمک‌های محلول خصوصاً نمک طعام غیر قابل استفاده است. از همین ۲ درصد آب شیرین بیش از ۹۰ درصد به صورت منجمد در دو قطب زمین و دور از دسترس بشر واقع شده است (Mrkva, 1983). آب به عنوان یکی از اصلی‌ترین نیازهای بشریت همواره نقش مهمی ایفا نموده و یکی از مشکلاتی که همواره گریبان‌گیر بسیاری از جوامع می‌باشد مشکل تأمین آب سالم و بهداشتی است (Ghosh and Mujumdar, 2006). در کشور ما نیز مشکل آلودگی آب وجود داشته و ارائه راهکارهای مناسب برای تصفیه آب‌های آلوده جزو اولویتهای تحقیقاتی می‌باشد (Razmkhah et al., 2010). در سال ۱۹۶۹ برای آلودگی آب تعریفی ارائه شد که بر اساس این تعریف، آلودگی آب عبارت است از افزایش مقدار هر گونه معرف اعم از شیمیایی، فیزیکی یا بیولوژیکی که باعث تغییر خواص و تغییر نقش آن در مصارف مختلف شود (Greenlee et al., 2009).

یکی از مهمترین آلاینده‌های آب، معرف‌های شیمیایی هستند. به گونه‌ای که می‌توان گفت، آب‌های آلوده شیمیایی شامل دو نوع اصلی از آلاینده‌ها هستند (Wang and Chen, 2009):

۱- یون‌های فلزات واسطه و سنگین مانند سرب، مس، جیوه، روی، نیکل، کرم و کادمیم.

۲- ترکیبات آلی مانند رنگدانه‌ها، آلاینده‌های نفتی.

عامل اول فلزات سنگین عمدتاً از طریق دفع نادرست فاضلاب شهری و زهاب صنایع وارد محیط زیست می‌شوند. مرگ و میر آبزیان در اثر تخلیه زهاب محتوی فلزات سنگین در دنیا و ایران بی‌سابقه نیست. وجود فلزات سنگین در غلظت بیش از حد مجاز در آب شرب باعث عوارض مختلف نظیر مسمومیت، حساسیت شدید، سنگ کلیه و انواع سرطان می‌گردد

(Kimberlie et al., 1998). بر اساس کارهای جیانگ و همکاران (۲۰۰۲) آلودگی محیط زیست (مخصوصاً آب) با فلزات سنگین به عنوان بزرگترین گناهی که بشر در طبیعت انجام می دهد، ارزیابی شده است (Jiang et al., 2002).

عامل دوم آلوده کننده آب، مواد رنگزا می باشند که در صنایع مختلف نظیر نساجی و رنگ سازی مورد استفاده قرار می گیرند. مواد رنگزا را می توان با در نظر گرفتن ساختار شیمیایی و نوع کاربرد طبقه بندی نمود که در طبقه بندی بر مبنای نوع ساختار شیمیایی، ماده رنگزا براساس نوع گروه های رنگ ساز طبقه بندی می شود. در نوع دیگری از دسته بندی، مواد رنگزا بر اساس نوع کاربرد و چگونگی به کارگیری در فرآیند رنگرزی، طبقه بندی می شوند (Bauer et al. 2003).

محیط زیست از ارکان توسعه پایدار در هر کشوری است. بدون توجه به مسئله محیط زیست، منابع طبیعی و انسانی دچار نقصان شده و پیامدهای ناگواری را بر کره خاکی و حتی جوامع انسانی خواهد گذاشت. معدن کاری به عنوان یکی از صنایع مهم مواد لازم برای پیشرفت بشر را فراهم نموده و از طرفی با تولید آلاینده های مختلف امکان حیات و استفاده از محیط زیست سالم را از بشر سلب می کند (Mirmohammadi et al., 2009). امروزه یکی از مشکلات اصلی در صنایع معدنی و بسیاری از صنایع دیگر، تولید زهاب اسیدی و آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی توسط فلزات سنگین می باشد (Doulati Ardejani et al., 2011). آب های زیرزمینی و سطحی از مهم ترین منابع آبی هستند که از آنها برای مقاصد صنعتی، کشاورزی و آشامیدنی استفاده می شود. نشتی های حاصل از اکسایش کانی های سولفیدی، تولید زهاب اسیدی و راهیابی آلاینده های فلزی به منابع آب زیرزمینی و سطحی سبب آلودگی آنها می گردد (Liangqi et al., 2010).

فعالیت های معدنی معمولاً حجم زیادی زهاب ایجاد می کنند، لذا کنترل و پاک سازی زهاب های معدنی از مسائل مهم در مطالعات زیست محیطی است (Johnson and Hallberg, 2005).

۱-۲- زهاب اسیدی معدن^۱

فعالیت‌های معدنی معمولاً حجم زیادی زهاب ایجاد می‌کنند که کنترل و پاکسازی آنها از مسائل مهم در مطالعات زیست‌محیطی است (Johnson and Hallberg, 2005). بدون شک AMD ناهنجارترین مشکل زیست‌محیطی است که در معادن سولفیدی فلزی به دلیل حجم بالای باطله‌های سولفیدی و ایجاد شرایط مناسب برای اکسایش این کانی‌ها، امکان تولید آن وجود دارد (Doulati Ardejani et al., 2003).

زهاب اسیدی از طریق اسیدی کردن آب و خاک و حمل غلظت‌های بالای عناصر سمی، تعادل ژئوشیمیایی عناصر را در مناطق تحت تاثیر معدن‌کاری برهم‌زده و اثرات جبران‌ناپذیری بر روی محیط‌زیست دارد. زهاب اسیدی معمولاً حاوی یون‌های فلزی زیادی همچون آهن، مس، روی، سرب، آرسنیک است. چنین فلزاتی می‌توانند به عنوان پتانسیلی برای آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی باشند (دولتی ارده‌جانی و همکاران، ۱۳۸۴).

AMD واژه‌ای است که به محلول اسیدی حاوی فلزات و سولفات‌ها اطلاق می‌شود، که می‌تواند از اکسایش کانی‌های سولفیدی به ویژه پیریت در باطله‌های کارخانه فرآوری این کانی‌ها، دмп‌های باطله کم‌عیار معادن سولفیدی و معادن زغال‌سنگ حاصل شود (Equeenuddin et al., 2009).

پیریت به عنوان مهم‌ترین کانی سولفیدی بیشترین نقش را در تشکیل AMD دارد. پیریت و دیگر کانی‌های سولفیدی در باطله‌های معدنی در معرض آب، اکسیژن هوا و یا آهن سه ظرفیتی اکسید شده و تولید اسید (عموماً با $\text{pH}=2/4$) به همراه آهن، سولفات‌ها و فلزات سمی می‌نماید (Singer and Stumm, 1970). هنگامی که این محلول‌های اسیدی غنی از فلزات سنگین در رودخانه‌ها و دریاچه‌ها تخلیه می‌شوند، سبب آلودگی آب‌ها می‌گردد. مهم‌ترین واکنش‌های اکسایش پیریت به صورت واکنش‌های (۱-۱) تا (۳-۱) است (Doulati Ardejani et al., 2004a):

^۱ Acid Mine Drainage



مطابق واکنش (۱-۱)، AMD از اکسایش مستقیم پیریت با اکسیژن و آب تشکیل

می شود که نتیجه آن تولید H^+ ، SO_4^{2-} و Fe^{2+} می باشد (Singer and Stumm, 1970; Williams et al, 1979).

چنین زهاب های اسیدی با pH پایین، حاوی غلظت های بالایی از سولفات های آهن و دیگر آلاینده ها می باشند که وقتی به آب های سطحی غیرآلوده منطقه تخلیه می شوند، روی کیفیت آنها تأثیر می گذارند و اثرات زیست محیطی دراز مدتی را به بار می آورد. کیفیت زهاب های معدنی به عوامل متعددی از جمله زمین شناسی منطقه، پارامترهای معدنی و مشخصات هیدروژئولوژیکی بستگی دارد که در نواحی مختلف معدنی کاملاً متفاوت هستند (Rubio and Lorca, 1993).

۳-۱- تأثیرات مخرب AMD

AMD با pH کم، غلظت های بالای فلزات سنگین و سولفات ها، جامدات محلول و رسوبات ژئوس و هیدروکسید آهن سه ظرفیتی، مشکلات عدیده ای را بر محیط زیست تحمیل می کند. اثرات مخرب زیست محیطی زهاب اسیدی معدن عبارت است از:

- ۱- کاهش کیفیت آب معدن،
- ۲- خورندگی تأسیسات و تجهیزات معدنی،
- ۳- آلودگی سفره آب های زیرزمینی و منابع آب سطحی،
- ۴- خطرات سلامتی برای انسان و سایر موجودات،
- ۵- مرگ و میر اکثر ماهی ها،
- ۶- اسیدی شدن خاک و از بین رفتن گیاهان (Doulati Ardejani et al., 2003).

همانطور که گفته شد آلودگی آب‌های سطحی نیز از دیگر اثرات منفی در ارتباط با تولید زهاب اسیدی معدن است. زهاب اسیدی وقتی به رودخانه‌های آب شیرین وارد می‌شود، هیدروکسیدهای آهن آن ته‌نشین شده و سبب تغییر رنگ آب می‌شود و حالت زیبایی طبیعی رودخانه را از بین برده و با تهدید محیط‌زیست ماهیان، رودخانه را از آبریان تهی می‌سازد (دولتی ارده‌جانی و شفایی تنکابنی، ۱۳۸۸).

۱-۴- حذف آلاینده‌های فلزی

جداسازی آلاینده‌های فلزی آب، مسئله‌ای است که شماری از متغیرها آن را پیچیده می‌کند. از جمله این متغیرها می‌توان pH و حضور مواد آلی را نام برد. به دلایل زیست‌محیطی و اقتصادی، علاقه فزاینده‌ای به حذف فلزات وجود دارد (Ajmal et al., 2001).

گاهاً مشکلات جدی بر سر راه خارج کردن یون‌های فلزی از آب وجود دارد و غلظت گونه‌های مورد نظر برای عملی شدن جداسازی کم است و این گونه‌ها به صورت مخلوط‌های پیچیده‌ای هستند. مثلاً باطله‌های پرتوزا نه تنها حاوی رادیونوکلیدها هستند، بلکه یون‌هایی مانند سدیم، پتاسیم و کلسیم را نیز در غلظت‌های زیاد شامل می‌شوند. این یون‌ها می‌توانند مواد استخراج‌کننده مانند جاذب‌ها را قبل از آنکه بتوانند یون‌های سمی را بطور مؤثری خارج سازند، اشباع کنند (Borai et al., 2009).

۱-۵- فناوری نانو

بهبود، توسعه و به کارگیری ساختارها در مقیاس ۱ تا ۱۰۰ نانومتر (مقیاس اتمی مولکولی)، که در آنها خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی جدیدی در مقایسه با ساختارهای میکرو پدیدار می‌شود، مفهوم اصلی و پایه فناوری نانو است (Khajeh et al., 2013).

۱-۵-۱- تاریخچه نانو ذرات

اولین جرعه فناوری نانو (البته در آن زمان هنوز به این نام شناخته نشده بود) در سال ۱۹۵۹ زده شد. در این سال ریچارد فاینمن^۱ طی یک سخنرانی با عنوان "فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد" ایده فناوری نانو را مطرح ساخت. وی بیان کرد که در آینده ای نزدیک می توان مولکول ها و اتم ها را به صورت مستقیم دست کاری کرد. واژه فناوری نانو اولین بار توسط نوریو تاینگوچی^۲ استاد دانشگاه علوم توکیو در سال ۱۹۷۴ بر زبان ها جاری شد. او این واژه را برای توصیف ساخت مواد دقیقی که ابعاد آن ها در حد نانومتر می باشد، به کار برد. وی این واژه را به شکل عمیق تری در رساله دکترای خود مورد بررسی قرار داده و بعدها آن را در کتابی تحت عنوان "نانو سیستم ها، ماشین های مولکولی، چگونگی ساخت و محاسبات آن ها" بسط و توسعه داد (Khajeh et al., 2013).

۱-۶- تعیین مشخصات نانو ذرات

تعیین مشخصات نانو ذرات برای کنترل سنتز و کاربرد آن ها ضروری است. خواص این ترکیبات با استفاده از روش های گوناگونی نظیر میکروسکوپ های الکترونی (SEM و TEM)^۳، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)^۴، طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS)^۵، پراش اشعه ایکس (XRD)^۶ (Moon et al., 2008) و طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)^۷ و همچنین روش های تعیین اندازه، تعیین تخلخل و تعیین سطح ویژه ذرات سنجیده می شود (Shukla et al., 2003).

۱-۷- کاربردهای نانو ذرات

از جمله کاربردهای نانو ذرات می توان به خاصیت دارویی و هدفمند آنها، شناسایی زود هنگام و بی ضرر سلول های سرطانی، و تجزیه آلاینده های محیط زیست و غیره اشاره کرد. این تنها مواردی از

¹ Richard Finman

Transmission Electron Microscopy Spectroscopy

² Norio Taguchi

X-ray Diffraction

³ Scanning Electron Microscope and

Atomic Force Microscopy

⁵ X-Ray Photoelectron

⁷ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

کاربردهای بسیار زیادی هستند که برای نانو ذرات قابل تصور است (Rashad, 2014).

۱-۸- فرآیند جذب سطحی

در فرآیند جذب سطحی، انتقال و تثبیت یک جزء از فاز گاز یا مایع به سطح جامد صورت می‌گیرد. یکی از روش‌های معروف برای حذف آلاینده‌های آلی و فلزات سنگین، جذب سطحی می‌باشد. جذب سطحی یک فرآیند تبدیل جرم است که به صورت تراکم و اتصال مواد در هنگام تماس دو فاز تعریف می‌شود. به عبارت دیگر مواد موجود در فاز مایع که روی سطوح جامد غیر اشباع تجمع و تراکم یافته‌اند، سبب می‌شوند که مواد آلاینده از فاز مایع خارج شوند. موادی که ترکیبات شیمیایی و فلزات سمی محلول روی آن جذب می‌شوند، جاذب و ترکیباتی که بوسیله جاذب جذب می‌گردند (مانند آلاینده‌ها) مواد جذب شده نامیده می‌شوند (Wang et al., 2005).

جذب سطحی یک سیستم ترمودینامیکی سودمند است که در این سیستم ترکیبات مختلف برای رسیدن به تعادل در حال رقابت با یکدیگرند. نیروهای اولیه مؤثر در جاذبه بین جذب‌کننده و جذب شونده، نیروی جاذبه و دافعه الکترواستاتیک بین مولکول‌های جذب‌کننده و جذب شونده می‌باشد که این نیروهای مؤثر می‌توانند به صورت نیروهای فیزیکی و یا شیمیایی باشند (Ahmaruzzaman, 2010).

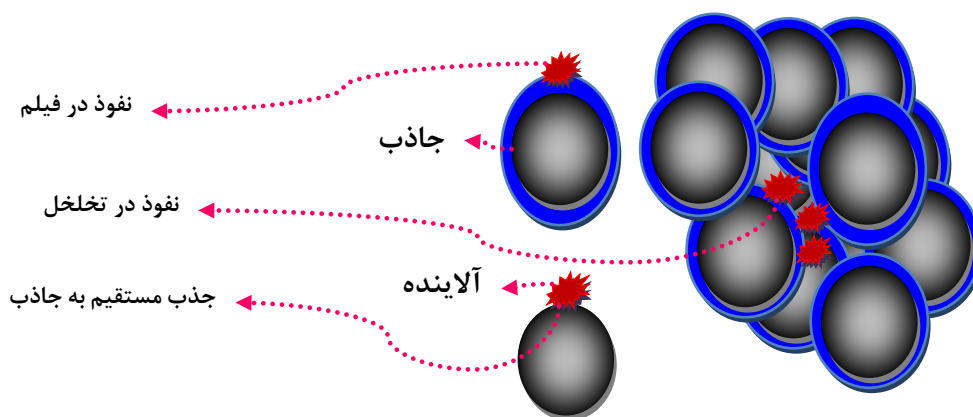
در فرآیند جذب سطحی سه مرحله روی می‌دهد که عبارتند از:

۱- ابتدا مولکول‌های جذب‌شونده از فاز محلول به سطح جاذب انتقال می‌یابند. در این فرآیند مولکول‌های جذب‌شونده (یا آلاینده) از قشر حلالی که ذره جاذب را احاطه کرده است، عبور می‌کند و این فرآیند نفوذ در فیلم نامیده می‌شود.

۲- مولکول‌های جذب‌شده باید به حفرات موجود در درون جاذب که همان خلل و فرج هستند، منتقل شوند. این فرآیند به عنوان نفوذ در تخلخل بیان می‌شود.

۳- جذب شونده (آلاینده) در فاز محلول به طور مستقیم به سطوح ماده جاذب متصل می‌گردد.

این مراحل در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. مرحله سوم بسیار سریع روی می دهد و هیچ مقاومتی در طی عمل جذب در محیط مشاهده نمی شود و نفوذ در قشر و خلل و فرج به عنوان یک مرحله مهم و تعیین کننده سرعت جذب مطرح است (Sanghi and Bhattacharya, 2002).



شکل (۱-۱): مراحل یا حالت های جذب سطحی به صورت شماتیک.

۹-۱- ساز و کارهای جذب سطحی

مکانیزم های جذب سطحی عامل انجام جذب سطحی هستند و عبارتند از

(Yakun et al., 2011):

- جذب سطحی فیزیکی
- جذب سطحی شیمیایی
- جذب سطحی ویژه

۱۰-۱- مدل های ایزوترم جذب سطحی^۱

۱-۱۰-۱- ایزوترم لانگمویر^۲

ایزوترم جذب لانگمویر یکی از ایزوترم های جذب است که توسط ایروین لانگمویر در سال ۱۹۱۶ معرفی شده است (Limousin et al., 2007). این مدل نسبتاً ساده بر فرضیات زیر استوار است:

^۱ Adsorption Isotherm Models

^۲ Langmuir isotherm

۱- جذب بر روی سطوحی با انرژی یکنواخت صورت می‌گیرد،

۲- هیچ بر همکنشی بین مولکول‌های جذب شونده صورت نمی‌گیرد،

۳- همه فرآیند جذب سطحی از طریق یک مکانیسم یکسان صورت می‌گیرد،

۴- جذب فقط به صورت تک لایه می‌باشد.

مدل جذب لانگمویر به صورت رابطه (۴-۱) بیان می‌شود (Siitonen and Sainio, 2011):

$$q_{eq} = \frac{q_m k_L C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}} \quad (4-1)$$

که در آن،

q_{eq} ظرفیت جذب تعادلی روی جاذب برحسب (mg/g)، q_m ظرفیت جذب نهایی جاذب بر حسب

(mg/g)، k_L ثابت لانگمویر بر حسب (l/mg) و C_{eq} غلظت تعادلی جذب شونده در محلول بر حسب

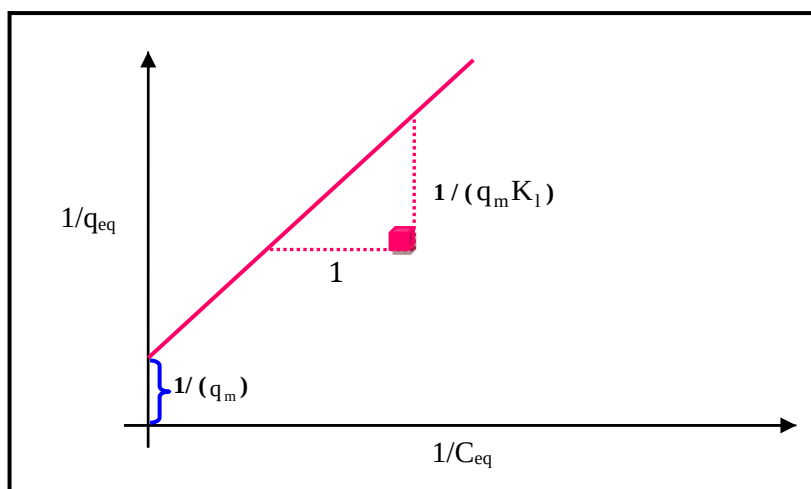
(mg/L) می‌باشد.

با بازنویسی رابطه (۴-۱)، رابطه (۵-۱) بدست می‌آید:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L C_{eq}} \quad (5-1)$$

با توجه به رابطه (۵-۱) می‌توان گفت که نمودار $1/q_{eq}$ در برابر $1/C_{eq}$ یک خط راست با

شیب $1/q_m k_L$ و عرض از مبدأ $1/q_m$ خواهد بود. در شکل ۲-۱ این نمودار نشان داده شده است.



شکل (۲-۱): نمودار خطی ایزوترم لانگمویر.

۱-۱۰-۲- ایزوترم فروندلیچ^۱

معادله جذب فروندلیچ یکی از ایزوترم های جذب است که به صورت تجربی بدست آمده است. این ایزوترم اولین بار در سال ۱۹۲۶ توسط هربرت فروندلیچ ارائه شده است. در معادله (۶-۱) فرض شده است که جاذب دارای سطح غیر یکنواختی است که از سطوح مختلفی از سایت های جذب تشکیل شده است. مقدار آلاینده ای که جذب شده به طور نامحدود با افزایش غلظت زیاد می شود. مدل جذب سطحی فروندلیچ را به صورت رابطه (۱-۶) بیان می کنند (Limousin et al., 2007; Mesquita and Silva, 2002):

$$q_e = k_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (6-1)$$

که در رابطه (۶-۱)، q_e ظرفیت جذب تعادلی روی جاذب (mg/g)، k_F ثابت فروندلیچ (mg/g)، $\frac{1}{n}$

شدت جذب سطحی و C_{eq} غلظت تعادلی در محلول (mg/L) است.

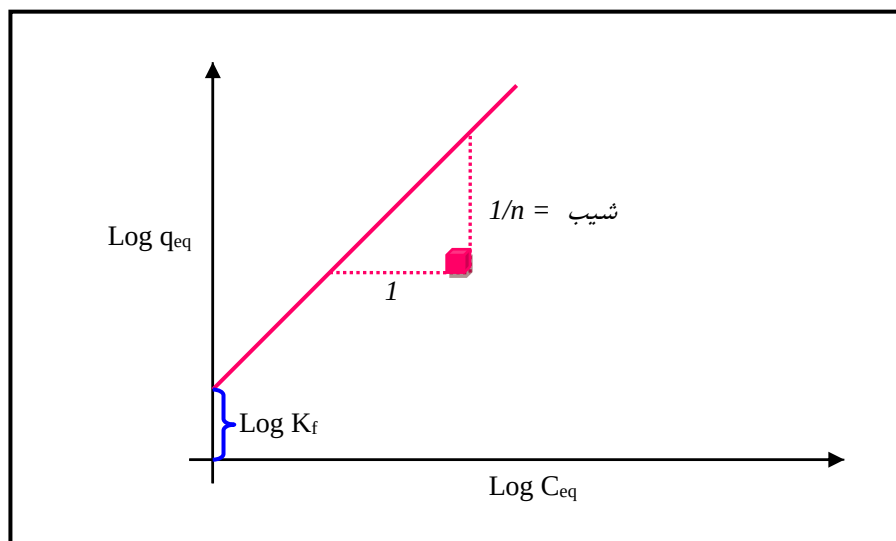
رابطه (۶-۱) با گرفتن لگاریتم به صورت رابطه خطی (۷-۱) تبدیل می شود.

$$\log q_{eq} = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (7-1)$$

در رابطه (۷-۱) می توان گفت که نمودار $\log(q_{eq})$ در برابر $\log(C_{eq})$ یک خط راست خواهد

بود که شیب آن $1/n$ و عرض از مبدا آن معادل با $\log(k_F)$ می باشد، در شکل ۱-۳ این نمودار نشان داده شده است.

¹ Freundlich isotherm



شکل (۱-۳): نمودار خطی ایزوترم فروندلیچ.

برای آلاینده‌های جذب‌شده برگشت ناپذیر، $1/n$ (همان شیب خط) صفر می‌باشد و نمودار به یک خط راست تبدیل می‌شود. برای آلاینده‌هایی که به طور مطلوبی جذب شده‌اند، $1/n$ بین صفر و یک تغییر می‌کند. برای آلاینده‌هایی که به طور نامطلوب جذب شده‌اند، $1/n$ بزرگتر از یک می‌باشد. برای آلاینده‌هایی که جذب نشده‌اند، $1/n$ یک عدد بسیار بزرگ می‌باشد. در بسیاری از موارد، یک شرایط حدواسط بین ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ مشاهده می‌شود، که در این صورت باید به شکل مناسب از معادلات ایزوترم‌های مختلف استفاده شود و یا یکی از دو معادله‌ای که بهترین برازش را با محدوده داده‌های کاربردی داشته باشد، در نظر گرفته شود.

۱-۱۱- سینتیک جذب سطحی^۱

سینتیک شیمیایی، مسیرهای واکنش در طول زمان‌های رسیدن به تعادل را بیان می‌کند، درحالی که تعادل شیمیایی درباره مسیرها و سرعت‌های واکنش اطلاعات چندانی نمی‌دهد. سینتیک جذب سطحی ارتباط زیادی با ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی جاذب، ذرات ماده جذب‌شده و همچنین تأثیر مکانیسم جذب سطحی را نشان می‌دهد. برای بررسی مکانیسم فرآیند جذب سطحی،

¹ Adsorption kinetics

از قبیل واکنش شیمیایی، کنترل نفوذ یا پراکندگی آلاینده و انتقال جرم، چند مدل سینتیکی در شرایط آزمایشگاهی مختلف استفاده می شود که در ادامه آورده شده است (Caliskan et al., 2011).

۱-۱۱-۱- معادله شبه مرتبه اول^۱

لاگرگین^۲ در سال ۱۸۹۸ معادله شبه مرتبه اول را برای توصیف سینتیک جذب بین فاز جامد-مایع بیان کرد. معادله شبه مرتبه اول لاگرگین با رابطه (۸-۱) بیان می شود (Zhang and Bond, 2007):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (8-1)$$

که در رابطه (۸-۱)، q_t و q_e به ترتیب مقادیر ماده جذب شده در زمان t و زمان تعادل بر حسب میلی گرم ماده جذب شده بر گرم ماده جاذب (mg/g) و k_1 ثابت سرعت مرتبه اول مجازی بر حسب (min^{-1}) برای فرآیند جذب سطحی است. بعد از انتگرال گیری از رابطه (۸-۱) و با اعمال شرایط مرزی $t=0$ و $q_t=0$ تا $t=t$ و $q_t=q_e$ می توان رابطه (۹-۱) را نوشت:

$$\ln \frac{q_e}{q_e - q_t} = k_1 t \quad (9-1)$$

رابطه (۹-۱) را می توان بازنویسی نمود و رابطه خطی (۱۰-۱) را بدست آورد:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (10-1)$$

در سال های اخیر به طور گسترده ای برای توصیف سینتیک جذب سطحی آلاینده های آب از رابطه (۱۰-۱) استفاده شده است که در این زمینه می توان به کارهای زیادی اشاره نمود (Ho, 2004; Tsai et al., 2008).

¹ Pseudo first order kinetics

² Lagergren

۱-۱۱-۲- معادله شبه مرتبه دوم^۱

معادله سینتیک جذب سطحی شبه مرتبه دوم آلاینده‌های آب با رابطه (۱۱-۱) بیان می‌شود (Lin and Wang, 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (11-1)$$

که در رابطه (۱۱-۱)، q_t و q_e به ترتیب مقادیر ماده جذب‌شده در زمان t و زمان تعادل برحسب میلی گرم ماده جذب‌شده بر گرم ماده جاذب (mg/g) و k_2 ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) است. با انتگرال‌گیری از رابطه (۱۱-۱) و به کار بردن شرایط مرزی $t=0$ و $q_t=0$ تا $t=t$ و $q_t=q_e$ شکل خطی معادله شبه مرتبه دوم به صورت رابطه (۱۲-۱) بدست می‌آید:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (12-1)$$

۱-۱۱-۳- نفوذ درون ذره‌ای^۲

سینتیک نفوذ ترکیبات به حفرات جاذب توسط معادله وبر و موریس بیان می‌شود. این معادله به صورت رابطه (۱۳-۱) بیان می‌شود (Karapanagioti et al., 2001):

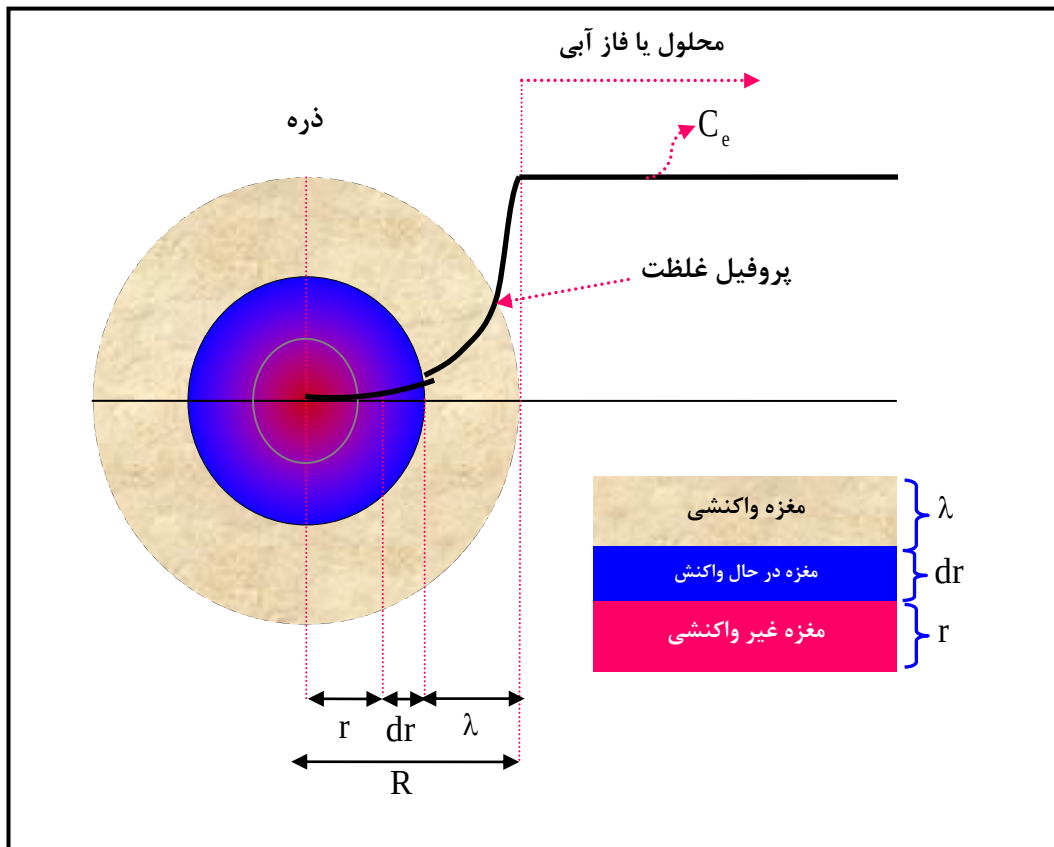
$$q_t = k_{int} t^{0.5} + c \quad (13-1)$$

که در رابطه (۱۳-۱)، k_{int} ضریب نفوذ به داخل حفره‌های جاذب بر حسب ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)، c بر حسب (mg/g) پارامتر مربوط به تاثیر لایه مرزی می‌باشد. هر چقدر c بیشتر باشد اثر لایه مرزی در سرعت واکنش بیشتر است. اگر با تطبیق داده‌ها با استفاده از این معادله فقط یک خط صاف حاصل شود، در نتیجه فرآیند جذب سطحی تنها توسط نفوذ به درون حفره‌ها کنترل می‌شود. اگر تطبیق داده‌ها توسط این معادله شامل چند شیب باشد، لذا باید شیب‌های مختلف را به صورت جداگانه بررسی کرد، زیرا وجود چند شیب، حاکی از وجود عامل‌های مختلف کنترل‌کننده فرآیند جذب است. انتقال جرم جذب‌شونده و پروفیل غلظت جاذب در مدل نفوذ درون ذره‌ای در شکل ۱-۴ آورده شده

¹ Pseudo second order kinetics

² Intraparticle diffusion model

است. با توجه به شکل ۴-۱ اگر فرآیند نفوذ آلاینده با غلظت C_e به درون ذره ای به شعاع R در نظر گرفته شود، ذره با توجه به عمق نفوذ آلاینده به سه بخش شامل مغزه واکنشی (λ)، مغزه در حال واکنش (dr) و مغزه غیر واکنشی (r) تقسیم می شود.



شکل (۴-۱): انتقال جرم جذب شونده و پروفیل غلظت جاذب (Ko et al., 2001).

قسمت اول منحنی (λ) دارای شیب بیشتری است، که نشان دهنده جذب بر روی سطح خارجی یا مرحله نفوذ در قشر می باشد. قسمت دوم منحنی (dr) مرحله جذب تدریجی یا نفوذ در تخلخل ماده جذب شونده به داخل حفره ها می باشد که با توجه به شیب کمترش نسبت به مرحله قبل مرحله کنترل کننده سرعت می باشد. با توجه به شکل ۱۱-۱ مدل نفوذ درون ذره ای کاملاً تشریح می شود (Ko et al., 2001).

۱۲-۱- پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی

برای توصیف اثر جذب می‌توان از پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات در انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی استاندارد (ΔH) و آنتروپی (ΔS) استفاده کرد، که طبق روابط (۱-۱۴) و (۱-۱۵) بیان می‌شوند:

$$\Delta G = -RT \ln K_{ad} \quad (۱-۱۴)$$

که در رابطه (۱-۱۴)، K_{ad} ثابت تعادلی جذب سطحی، T دمای مطلق ($^{\circ}K$) و R ثابت عمومی گازها است. ارتباط بین K_{ad} و پارامترهای ترمودینامیک ΔH و ΔS توسط معادله وانت هوف (رابطه ۱-۱۵) بیان می‌شود:

$$\ln K_{ad} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (۱-۱۵)$$

که در (۱-۱۵)، ΔH بیانگر طبیعت گرماگیر فرآیند جذب سطحی در صورت مثبت بودن و طبیعت گرمای فرآیند جذب سطحی در صورت منفی بودن می‌باشد. مقدار منفی ΔG بیانگر خودبخود بودن فرآیند جذب سطحی و مقدار مثبت ΔS افزایش بی‌نظمی را در تقابل دو فاز جامد - مایع در طول فرآیند جذب سطحی بیان می‌کند (Bouhent et al., 2011).

۱۳-۱- مقدمه‌ای بر مدل‌سازی عددی

امروزه روش حجم‌های محدود یکی از روش‌های رایج عددی در دینامیک سیالات محاسباتی است. استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی برای پیش‌بینی جریان سیالات در سه دهه گذشته پیشرفت چشم‌گیری داشته است. از دهه ۱۹۸۰ به بعد حل مسائل جریان سیال توسط CFD موضوع حوضه تحقیقات بسیاری از متخصصین شبیه‌سازی که چندین سال به طور اصولی آموزش دیده‌اند درآمده است. قابلیت وسیع موقعیت‌های کاری مهندسی توأم با الگوریتم‌های حل مؤثر و پیشرفته شدن امکانات پیش‌پردازنده و پس‌پردازنده امکان استفاده از برنامه‌های CFD تجاری را برای مهندسين به منظور تحقیق، توسعه و طراحی در صنعت فراهم کرده است، در حالی که کاربرد برنامه‌های تجاری CFD بر اساس حجم‌های محدود اخیراً رو به ضعف و نزول می‌باشد. بازار به طور مستمر در اختیار

چهار برنامه مدل سازی PHOENICS (Swain and Mohanty, 2013)، FLUENT (Corbetta et al., 2014)، FLOW3D (Rashid et al., 2012) و STAR-CD (Bhasker, 2011) قرار گرفته است که همه آنها بر اساس روش حجم های محدود می باشد.

در زمینه مدل سازی تحول و انتقال آلاینده های فلزی در سیستم جریان آب (مثلاً در درون یک سیستم ناپیوسته، در یک رآکتور پیوسته و یا در یک رودخانه واقعی و غیره) می توان از نرم افزارهای مختلفی استفاده نمود. یکی از توانمندترین نرم افزارهای CFD برای مدل سازی بسیاری از مسائل مهندسی، نرم افزار PHOENICS است. با استفاده از نرم افزار PHOENICS می توان کدهای لازم جهت اعمال هرگونه شرط مرزی، عبارات تولید و مصرف آلاینده ها در اثر انجام واکنش های شیمیایی و بیولوژیکی ضمن انتقال فیزیکی آلاینده ها در درون رآکتورهای پیوسته و یا ناپیوسته اعمال کرد. بدون شک PHOENICS نرم افزاری بسیار مناسب برای اهداف مختلف است، که خروجی ها و نتایج این نرم افزار به خوبی قابل ارائه و دارای اعتبار کافی هستند. الگوریتم کار در روش عددی حجم های محدود شامل سه مرحله به صورت زیر می باشد (Versteeg and Malasekera, 1995):

۱- انتگرال گیری کلی معادلات حاکم بر جریان سیال روی تمام حجم های کنترلی مربوط به میدان حل (درون رآکتور)،

۲- گسسته سازی شامل جای گذاری نوعی از تقریب های حجم محدود برای عبارت های داخل معادله انتگرالی که فرآیندهای جریان مانند جابجایی، نفوذ و چشمه ها را نشان می دهد. این عمل معادلات انتگرالی را به سیستم معادلات جبری تبدیل می کند،

۳- حل معادلات جبری با استفاده از یک فرآیند تکرار.

۱-۱۳-۱- دینامیک سیالات محاسباتی و نرم افزار PHOENICS

دینامیک سیالات محاسباتی ابزاری است که با استفاده از آن، شبیه سازی کامپیوتری برای پیش بینی انتقال و جذب آلاینده ها در محیط آبی انجام می شود. برای پیش بینی مسیری که سیال جریان می یابد و تحلیل آماری جریان سیال، معادلات جریان سیال فرمول بندی می شود. کدهای CFD قادر هستند این روابط را با روش های عددی حل نمایند. برای ایجاد یک روش حل مناسب، این معادلات با استفاده از تکنیک گسسته سازی حجم های محدود به یک قالب عددی مناسب تبدیل می شوند.

۱-۱۳-۲- معادله حاکم بر نرم افزار PHOENICS

در تمامی شبیه سازی های PHOENICS، رابطه دیفرانسیلی (۱-۱۶) حل می شود (CHAM, 2013):

$$\frac{\partial}{\partial t}(r_i \rho_i \phi_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(r_i \rho_i u_{ji} \phi_i - r_i \Gamma_{\phi i} \frac{\partial \phi_i}{\partial x_j} \right) = r_i S_{\phi i} \quad (1-16)$$

که در آن:

ϕ_i = هر متغیر وابسته فاز؛

t = زمان؛

r_i = درصد حجم فاز i ؛

ρ_i = چگالی فاز i ؛

u_{ji} = مولفه سرعت در جهت X_i ؛

$\Gamma_{\phi i}$ = ضریب تغییر نفوذ برای متغیر ϕ در فاز i ؛

$$S_{\phi i} = \text{نرخ منبع } \phi_i$$

در معادله (۱۶-۱)، عبارات $r_i S_{\phi i}$ و $r_i \Gamma_{\phi i} (\partial \phi_i / \partial x_j)$ ، $r_i \rho_i u_{ji} \phi_i$ ، $\partial(r_i \rho_i \phi_i) / \partial t$ فرآیندهای تغییر زمانی ذخیره، پهنرفت (مؤلفه سرعت)، نفوذ و مؤلفه تولید/ مصرف می باشند. در حالتی که مسأله یک فازی باشد، درصد حجم یعنی r_i از رابطه (۱۶-۱) حذف می گردد. در این حالت معادله حاکم به صورت معادله (۱۷-۱) ساده می گردد:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \phi) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho u_j \phi - \Gamma_{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) = S_{\phi} \quad (17-1)$$

۱۳-۳-۱- رفتار شرایط مرزی در PHOENICS

همان طور که معادله (۱۸-۱) نشان می دهد، در PHOENICS شرایط مرزی، منابع تولید و عبارت های مصرف برای متغیر ϕ در سمت راست معادلات دیفرانسیل اعمال می شود:

$$\frac{\partial(\rho \phi)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial X_k} \left(\rho U_k \phi - \Gamma_{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial X_k} \right) = S_{\phi} + S_{bc1} + S_{bc2} + \dots + S_{bcn} \quad (18-1)$$

که در رابطه (۱۸-۱): S_{ϕ} به طور قراردادی نشان دهنده عبارت های منبعی از قبیل گرادیان فشار و لزجت گرمایی و یا سینتیک جذب یک آلاینده در محیط آبی (مثلاً درون رآکتور) است، که در بخش پردازش گر نرم افزار EARTH، وجود دارد. Γ_{ϕ} نشان دهنده ضریب تبادل پخش یا نفوذ متغیر ϕ می باشد. S_{bc1} ، S_{bc2} نشان دهنده شرایط مرزی مختلف می باشد که تنها نشان دهنده قسمت مشخصی از میدان شبیه سازی باشد (CHAM, 2013).

۱۴-۱- تعریف مسئله

رها سازی آلاینده های فلزی سمی و خطرناک از طریق زهاب اسیدی معادن به درون آب های سطحی و زیرزمینی می تواند باعث خطرات جدی برای محیط زیست و سلامتی انسان گردد. آلاینده ها حتی در غلظت های پایین نیز ممکن است برای محیط زیست خطرناک باشند. یکی از مهم ترین آلاینده های شیمیایی، آلاینده های فلزی به خصوص فلزات سنگین است. این سیالات به واسطه قابلیت

انحلال بالایی که دارند، بسته به شرایط می‌توانند در محیط آب به سادگی پراکنده شده و آن را به سادگی آلوده سازند. در حقیقت، طبیعت این آلاینده‌ها بسته به شرایط اغلب باعث می‌شود که عملیات به‌سازی آنها به عنوان یک امر بسیار مهم در مباحث زیست محیطی مطرح باشد. بنابراین درک عواملی که در حذف و پاکسازی آلودگی از زهاب‌های آلوده مؤثر هستند و بررسی کارایی روش‌های به‌سازی برای متخصصین محیط‌زیست و هیدرولوژی اهمیت بالایی دارد. فهم عواملی که بر نحوه جذب و مکانیسم حذف از محیط آبی این آلاینده‌ها تأثیر دارند، برای در نظر گرفتن گزینه‌های به‌سازی در یک معدن که زهاب اسیدی را وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی محدوده اطراف معدن می‌کند، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

تلاش قابل ملاحظه‌ای در دو دهه اخیر برای توسعه روش‌های حذف و بازیابی فلزات از فاز آبی شده و مواد متنوعی برای حذف آلاینده‌های مختلف از فاز آبی و زهاب اسیدی صنایع مختلف به کار گرفته شده است. در زمینه مدل‌سازی آزمایشگاهی و ریاضی (عددی) فرآیند جذب و حذف آلاینده‌های فلزی از زهاب صنایع مختلف بخصوص صنایع معدنی با استفاده از جاذب‌های طبیعی و نانوجاذب‌ها در رآکتورهای پیوسته و یا ناپیوسته به جز چند کار که در بخش مرور منابع اشاره می‌شود، کار چندانی انجام نشده است و این زمینه تحقیقاتی جدید است. برای کاهش آلاینده‌های فلزی و کنترل و حذف آنها هم از نظر اینکه نانوجاذب پرلیت- دیاتومیت قبلاً استفاده نشده و هم اینکه مدل‌سازی عددی به جز در چند کار تحقیقاتی آن هم با تکنیک قدرتمند دینامیک سیالات محاسباتی انجام نشده است، لذا این زمینه نوین تحقیقاتی جای کار زیادی دارد و ذکر این نکته ضروری است که مدل‌سازی عددی و مدل‌سازی آزمایشگاهی فرآیند جذب با استفاده از نانو جاذب‌ها انجام نشده است.

۱-۱۵- ضرورت انجام تحقیق حاضر

محیط زیست از ارکان توسعه پایدار در هر کشوری است. بدون توجه به مسئله محیط زیست منابع طبیعی و انسانی دچار نقصان شده و پیامدهای ناگواری را بر کره خاکی و حتی جوامع انسانی خواهد گذاشت. معدن کاری مواد لازم برای پیشرفت بشر را فراهم می کند و از طرفی با افزایش آلودگی ها امکان حیات و استفاده از محیط زیست سالم را از بشر سلب می کند. به همین جهت در بسیاری از کشورها، تأثیرات زیست محیطی عملیات معدنکاری مورد بررسی قرار گرفته و در نهایت استانداردهایی در این زمینه برای فعالیتهای معدنی و حدود آلاینده های مختلف حاصل از این صنعت در نظر گرفته شده است.

برآورد شده است که ۱/۱ میلیارد از مردم در معرض خطر آب ناسالم هستند و حدود ۳۵ درصد از مردم جهان از مشکلات مربوط به آلودگی آب رنج می برند. در سال ۲۰۰۸ تنها چند کشور معدود برای تهیه آب سالم دچار مشکل کسری بودجه بودند، ولی تخمین زده می شود که تا سال ۲۰۲۵ (پیش بینی بر اساس داده های موجود) بیش از نیمی از کشورهای جهان دچار مشکل کم آبی و بی آبی شوند. بنابراین راه حل های نانو تکنولوژی ضروری هستند چرا که آلاینده های معدنی و آلی در آب در محدوده ابعاد نانو هستند. از طرف دیگر، فناوری نانو ممکن است تولید کارآمد را با هزینه و زمان کمتری ارائه دهد و مواد زائد را به منظور کاهش آلودگی در محل اصلی خود حذف کند (Savage et al., 2009).

با توجه به اینکه ایران یک کشور در حال توسعه است و برای پیشرفت خود ناچار به توسعه معادن است، بنابراین برای توسعه پایدار صنعت معدن کشور لازم است تا جنبه های زیست محیطی صنایع معدنی کشور (با توجه به اقلیم کشور) مورد شناسایی قرار گیرد. امروزه در ایران و جهان یکی از مشکلات اصلی در صنایع معدنی تولید زهاب اسیدی و آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی توسط فلزات سنگین می باشد، که این مشکل در معدن مس سرچشمه به وضوح دیده می شود. آب های زیرزمینی و سطحی یکی از مهم ترین منابع آبی هستند که از آنها برای مقاصد صنعتی، کشاورزی و

آشامیدنی استفاده می‌شود. نشتی‌های حاصل از اکسایش کانی‌های سولفیدی، تولید زهاب اسیدی و راهیابی آلاینده‌های فلزی به منابع آب‌های زیرزمینی و سطحی سبب آلودگی آنها می‌گردد. با توجه به اینکه منابع آب سطحی و زیرزمینی توسط زهاب‌های اسیدی و آلاینده‌های فلزی به راحتی آلوده می‌گردند و از طرفی پاک‌سازی این آب‌ها از آلودگی با استفاده از روش‌های موجود یک فرآیند طولانی مدت و هزینه‌بر می‌باشد، بنابراین بکارگیری نانوذرات برای پاک‌سازی زهاب‌های اسیدی معدن به منظور استفاده دوباره از این آب‌ها و جلوگیری از خسارت‌های جبران ناپذیر دلیل اصلی این مطالعه می‌باشد.

از طرف دیگر مدل‌سازی به عنوان ابزاری قدرتمند می‌تواند برای شبیه‌سازی فرآیند جذب آلاینده‌های فلزی موجود در زهاب اسیدی معدن بر روی جاذب به کار برود. دینامیک سیالات محاسباتی یا CFD در مدل‌سازی مکانیزم‌های حاکم بر انتقال آلاینده‌ها در سفره آب‌ها و پیش‌بینی محدوده آلودگی از مسائل مهم و مباحث روز محیط‌زیست است، که ضمن تعیین محدوده آلودگی احتمالی، می‌تواند ما را در ارائه راهکارهای کنترلی و طراحی استراتژی‌های مناسب جهت حفاظت منابع آب زیرزمینی و پاک‌سازی مناطق آلوده یاری نماید. در این تحقیق از دینامیک سیالات محاسباتی برای مدل‌سازی تحول و انتقال این آلاینده‌ها در درون رآکتور برای شبیه‌سازی فرآیند جذب استفاده می‌شود، که این مدل قادر است تا وضعیت رقیق‌سازی آلاینده‌ها را در درون رآکتور ناپیوسته و پیوسته با در نظر گرفتن واکنش‌های شیمیایی ضمن انتقال فیزیکی شبیه‌سازی نمایند.

در واقع مدل‌سازی یک پل ارتباطی میان تئوری و عمل است، چون پیچیدگی‌ها را نمی‌توان با تئوری بیان نمود و برای رسیدن به جواب در حالات پیچیده نیاز به هزینه و زمان بالایی است، بنابراین مدل ریاضی به‌عنوان ابزاری قوی و مفید می‌تواند در پیش‌بینی فرآیندهای پیچیده مانند فرآیند جذب مفید باشد.

۱-۱۶- اهداف تحقیق

در این رساله به طور کلی اهداف زیر مدنظر می‌باشد:

● بررسی آزمایشگاهی نانوذرات پرلیت- دیاتومیت به عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین از زهاب صنایع معدنی و تعیین بازده جاذب و همچنین بررسی شرایط مختلف و تأثیر این شرایط بر روی جذب فلزات سنگین.

● مدل سازی عددی فرآیند جذب فلزات سنگین با استفاده از روش حجم های محدود و مبانی دینامیک سیالات محاسباتی، کالیبراسیون مدل با استفاده از داده های آزمایشگاهی و تحلیل حساسیت پارامترهای مختلف بدون اینکه نیازی به تکرار در مقیاس آزمایشگاهی وجود داشته باشد. همچنین، تعمیم مدل ارائه شده برای حالات دیگر از اهداف دیگر این تحقیق می باشد.

استفاده از مدل ارائه شده می تواند تا حد زیادی از هزینه های تکرار کارهای آزمایشگاهی بکاهد. همانطور که بیان شد، بررسی های آزمایشگاهی و ارائه مدل سازی عددی فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی مؤثر در جذب فلزات سنگین از زهاب اسیدی معدن هدف اصلی این تحقیق می باشد تا بر اساس نتایج این تحقیق راهکارهای عملی برای کنترل گسترش آلودگی و پاکسازی مناطق آلوده فراهم گردد و به کمک روش گفته شده بتوان آب آلوده را تصفیه نموده و آن را دوباره استفاده نمود. جهت نیل به هدف، پس از ارائه معادلات ریاضی حاکم، مدل سازی توسط نرم افزار تجاری چند منظوره PHOENICS انجام می پذیرد. همانطور که قبلاً گفته شد، در این نرم افزار، امکان کدنویسی برای عبارات تولید و یا مصرف ناشی از واکنش های شیمیایی ضمن انتقال فیزیکی و آن دسته از واکنش های شیمیایی که در درون رآکتور پیوسته و یا ناپیوسته اتفاق می افتد، وجود دارد.

بنابراین اهداف این تحقیق به صورت زیر خلاصه می گردد:

- آماده سازی و ساخت نانوجاذب های پرلیت و دیاتومیت و انجام مفصل و کامل مطالعات آزمایشگاهی برای بررسی کارایی نانوجاذب های پرلیت و دیاتومیت جهت تصفیه زهاب اسیدی مصنوعی و واقعی.
- مدل سازی عددی فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی مؤثر بر جذب فلزات سنگین بوسیله نانو جاذب پرلیت- دیاتومیت در رآکتور پیوسته و ناپیوسته با استفاده از روش عددی حجم های محدود.

● تعیین پارامترهای تأثیرگذار و بررسی میزان تأثیر آنها در ضمن تحلیل حساسیت پارامترهای درگیر در سیستم تحت مدل‌سازی بر جذب آلاینده‌های فلزی موجود در زهاب اسیدی معدن.

برای دستیابی به این اهداف، فرضیات زیر می‌باید در نظر گرفته شوند.

● آلاینده‌های فلزی ممکن است از طریق صنایع معدنی وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی شوند.

● در درون رآکتور ناپیوسته تنها یک منبع مصرف وجود دارد و آن هم جاذبی است که آلاینده را جذب می‌کند.

● انتقال واکنشی آلاینده‌های فلزی در برخورد با جاذب در درون رآکتور پیوسته مشابه آنچه در سیستم جریان پایای آب در زمان جذب آلاینده در اثر برخورد با محیط اطراف روی می‌دهد، در نظر گرفته می‌شود. چون از نظر ریاضی معادلات حاکم بر این سیستم‌ها مشابه است و تنها عبارات مصرف یا تولید آلاینده‌های فلزی می‌تواند در آنها متفاوت باشد، که این امر را می‌توان با انجام کدنویسی‌های لازم برای این عبارات در معادلات حاکم بر سیستم تحت مدل‌سازی در نرم‌افزار PHOENICS مدل‌سازی کرد.

● آلاینده‌های فلزی موجود در زهاب واکنشی هستند، یعنی در صورت فراهم بودن شرایط، این آلاینده‌های فلزی قابلیت واکنش با محیط اطرافشان را دارند. این واکنش می‌تواند بین آلاینده - آب سطحی، آلاینده - آب زیرزمینی، آلاینده - جاذب درون رآکتور به عنوان یک محیط متخلخل، یک آلاینده - آلاینده دیگر صورت پذیرد.

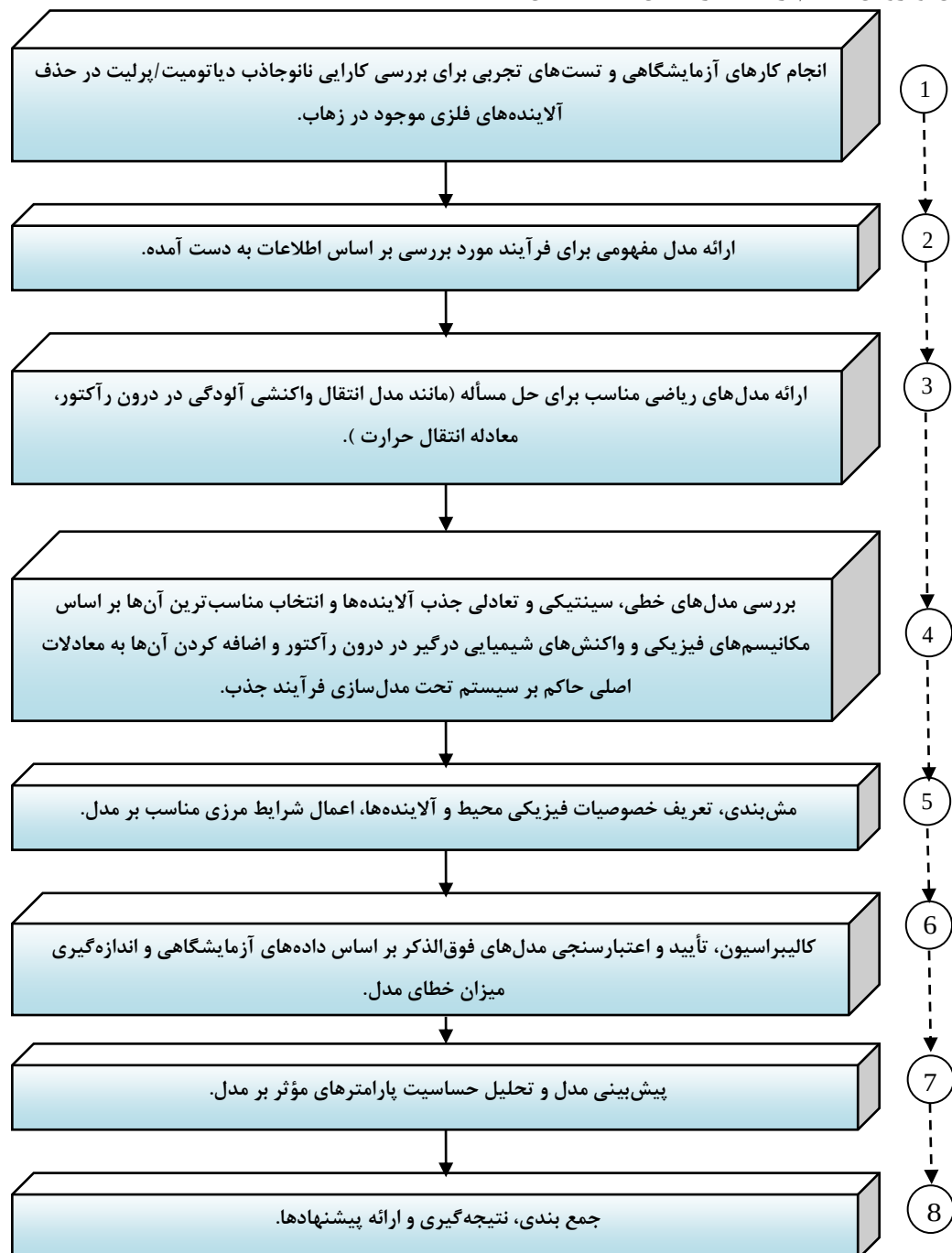
● آلاینده‌های موجود در زهاب اسیدی معدن تحت فرآیندهای فیزیکی شامل پهنرفت و پراکندگی هیدرودینامیکی در طول رآکتور پیوسته انتقال می‌یابند و در رآکتور ناپیوسته تحت فرآیند نفوذ ممکن است به درون ذرات جاذب نفوذ نمایند.

● مکانیسم واکنشی هر آلاینده موجود در زهاب اسیدی معدن در سراسر محیط رآکتور به صورت یک مرحله‌ای در معادله دیفرانسیل حاکم وارد می‌شود.

- بسیاری از واکنش های شیمیایی مانند جذب و تبادل کاتیونی در درون رآکتورهای ناپیوسته و پیوسته در حضور اکسیژن انجام می پذیرد.

۱۷-۱- مراحل انجام رساله

مراحل و روش انجام رساله در شکل ۱-۵ نشان داده شده است:



شکل (۱-۵): مراحل و روش انجام رساله.

از ویژگی‌های مهم در مدل‌سازی، پیش‌بینی بسیاری از پارامترهای موجود در رآکتور، تحلیل حساسیت آنها و تلفیق نتایج مدل‌سازی عددی با نتایج آزمایشگاهی می‌باشد، که از این طریق می‌توان به یک راهکار مناسب برای کنترل آلودگی با صرف هزینه‌های پائین دست یافت. همچنین در این میان، نرم‌افزارهای دینامیک سیالات محاسباتی از جمله PHOENICS بر پایه روش عددی حجم‌های محدود که قابلیت کدنویسی دارند، می‌توانند به عنوان یک ابزار مناسب نقش مهمی ایفا نمایند.

۱-۱۸- نوآوری تحقیق

نوآوری تحقیق حاضر در سه مورد زیر قابل بیان است:

۱- ساخت و استفاده از نانوذرات پرلیت-دیاتومیت برای حذف آلاینده‌های موجود در زهاب اسیدی معدن.

۲- استفاده از روش دینامیک سیالات محاسباتی برای شبیه‌سازی فرآیند جذب در سیستم چندیونی زهاب اسیدی معدن با استفاده از نانوذرات پرلیت- دیاتومیت و تحلیل حساسیت پارامترهای مؤثر بر سیستم تحت مدل‌سازی.

۳- قابلیت تعمیم مدل ارائه شده برای حالات دیگر.

فصل دوم

مروری بر کارهای انجام شده

۲-۱- مقدمه

در این فصل ابتدا برخی از کارهایی که در زمینه جذب سطحی از انواع مختلف جاذب‌ها برای حذف فلزات سنگین و یا آلاینده‌های رنگی هم به صورت طبیعی و هم به صورت نانو استفاده شده، آورده شده است. همچنین در این فصل سابقه انجام مدل‌سازی عددی در فرآیند جذب سطحی بررسی می‌گردد.

۲-۲- انواع جاذب‌های استفاده شده

در سال‌های اخیر به دلیل اهمیت بالای حذف آلاینده‌های فلزی از زهاب صنایع مختلف به ویژه صنایع معدنی با استفاده از فرآیند جذب سطحی، کارایی جاذب‌های زیادی مورد مطالعه قرار گرفته است. به طور کلی جاذب‌هایی که برای حذف فلزات سمی، رنگدانه‌ها و یا سایر آلاینده‌های آلی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته‌اند و حتی برخی از آنها کاربرد صنعتی پیدا کرده‌اند به قرار زیر می‌باشند:

- کربن فعال (Amin, 2009).
- ژئولیت‌ها (Sohrabnezhad and Pourahmad, 2010).
- رس‌ها (Anirudhan et al., 2010; Potgieter et al., 2006).
- دانه‌ها و ذرات سیلیسی یا سیلیکا (De la Rosa et al., 2003).
- محصول جانبی صنایع (Abdel-Halim et al., 2006; Hashem et al., 2005).
- باطله‌های کشاورزی (Demirbas, 2008; Sud et al., 2008).
- مواد بیولوژیکی (Chu and Chen, 2002; Pengthamkeerati et al., 2010).
- مواد پلیمری (Liu et al., 2010).
- مواد باطله مانند باطله‌های معدنی (Almeida et al., 2010) و تکه‌های سخت‌شده سیمان پرتلند (Randall, 2012) (باطله‌های ساختمانی) و مواد بازمانده دیگر.

۲-۳- مرور منابع مربوط به پرلیت و دیاتومیت

● **یوان و همکاران (۲۰۱۰)** حذف عنصر کرم(VI) از فاز آبی را با استفاده از دیاتومیت و دیاتومیت اصلاح شده با نانو ذرات مگنتیت بررسی کردند. در این تحقیق نانو ذرات مگنتیت در اندازه ۱۵-۲۵ nm استفاده شدند. نانو ذرات مگنتیت بر روی سطح و یا در فضای های داخلی دیاتومیت قرار گرفتند. جذب کرم (VI) تابعی از فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی می باشد که در طی این فرآیندها کرم(VI) به کرم(III) تبدیل می شود. نتایج نشان می دهد که جذب کرم(VI) به شدت تابعی از pH است. همچنین دیاتومیت اصلاح شده با نانوذرات مگنتیت دارای پایداری بالاتری نسبت به دیاتومیت معمولی می باشد (Yuan et al., 2010).

● **تحقیقات بدیعی و همکاران (۲۰۱۱)** در زمینه استفاده از پرلیت به عنوان جاذبی برای حذف رنگدانه ملاکیت سبز در فاز محلول با در نظر گرفتن تأثیر مورفولوژی سطوح ذرات پرلیت در مقیاس بزرگ نشان می دهد که تفاوت در اندازه پرلیت در مقیاس کلان مورفولوژی سطحی است و هیچ تفاوت قابل ملاحظه ای در اندازه در ابعاد میکرو وجود ندارد (Badii et al., 2011).

● **مصطفی و همکاران (۲۰۱۱)** حذف آرسنیک(VI) را با استفاده از نانوذرات تثبیت شده بر روی پرلیت انجام دادند. بر اساس نتایج بدست آمده، در pH ۴-۸ و غلظت اولیه ۱ mg/L آرسنیک(VI) به طور کامل از محیط آبی حذف می شود و غلظت یون های سیلیکات و فسفات مزاحمتی در بازدهی فرآیند جذب ایجاد نمی کند (Mostafa et al., 2011).

● **آکایا (۲۰۱۲)** حذف عنصر نادر خاکی تربیم(III) از محیط آبی را با استفاده از کامپوزیت اکریل آمید- پرلیت اصلاح شده انجام داد. واکنش جذب تربیم(III) به صورت گرماگیر و خودبخودی انجام شده است. نتایج حاصل نشان می دهد که استفاده مجدد از این جاذب کامپوزیتی تا ۵ بار امکان پذیر است (Akkaya, 2012).

● **آکایا (۲۰۱۳)** حذف یون‌های رادیواکتیو اورانیم و توریم از محیط آبی را با استفاده از کامپوزیت اکریل آمید- پرلیت اصلاح شده انجام داد. برای این کامپوزیت جدید میزان جذب اورانیم از فاز آبی بیشتر از توریم است و فرآیند جذب به غلظت یون‌ها و سایر پارامترهای فیزیکوشیمیایی بستگی دارد. نتایج نشان می‌دهد که این جاذب کامپوزیتی تا ۵ بار می‌تواند استفاده مجدد داشته باشد (Akkaya, 2013).

● **بدیعی و همکاران (۲۰۱۰)** برای حذف اسید آبی ۲۵ از فاز آبی از دیاتومیت استفاده کردند. تأثیر پارامترهای pH، زمان تماس جاذب با محلول، غلظت اولیه رنگدانه، مقدار جاذب و فرآیند کلسینه کردن (عمل اختلاط با آهک) برای بهینه‌سازی شرایط حاکم بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین میزان جذب رنگزا با استفاده از دیاتومیت در pH برابر ۲ بدست می‌آید، هرچند که در مقیاس صنعتی pH برابر ۸ مناسب می‌باشد. با افزایش غلظت اولیه رنگدانه میزان جذب افزایش می‌یابد. همچنین افزایش دما باعث کاهش جذب آلاینده می‌شود. بعلاوه، نتایج تحقیق نشان می‌دهد که بیشترین میزان جذب رنگدانه با استفاده از دیاتومیت تحت شرایط بهینه pH برابر ۲، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، سرعت همزن ۲۰۰ rpm، غلظت اولیه ۵۰ mg/L و بازه زمانی ۳۰۰ دقیقه، ۷۲/۸۱ درصد به دست آمده است (در pH برابر ۸ این مقدار ۶۴/۲۲ درصد می‌باشد). تحت شرایط کلسینه‌شدن میزان حذف به ۵۴/۵ درصد رسید (Badii et al., 2010).

● **قائمی (۲۰۱۱)** جذب سطحی عناصر استرانسیم(II) و بارییم(II) را با استفاده از پودر دیاتومیت از فاز محلول انجام داده است. بر اساس نتایج حاصل، میزان جذب عنصر بارییم(II) بیشتر از استرانسیم(II) است و واکنش جذب هر دو یون به صورت گرمازا است (Ghaemi, 2011).

● **هزار و همکاران (۲۰۱۱)** فرآیند جذب سطحی پی-کرزول را با استفاده از کامپوزیت دیاتومیت/کربن بررسی کردند. نتایج نشان دهنده تمایل مناسبی بین تشکیل پیوند پی-کرزول و کامپوزیت غیرآلی/آلی (دیاتومیت/کربن) است. چنین جاذب‌هایی می‌تواند برای حذف ملکول‌های قطبی یا آروماتیک به شکل مناسب مورد استفاده قرار گیرند (Hadjar et al., 2011).

● **ژانگ و همکاران (۲۰۱۳)** فرآیند جذب سطحی رنگزای متیلن آبی را با استفاده از دیاتومیت اصلاح شده با هیدروکسید سدیم بررسی کردند. نتایج نشان می دهد که در غلظت ۱۰۰ ppm متیلن آبی میزان ۹۰/۷۵٪ از رنگزای محلول از فاز آبی حذف می شود، در حالی که با استفاده دیاتومیت خام تنها ۸/۶٪ از رنگزای محلول حذف می شود (Zhang et al., 2013).

● **ایرانی و همکاران (۲۰۱۱)** حذف یون سرب در یک سیستم ناپیوسته را با استفاده از جاذب های پرلیت، دولومیت و دیاتومیت مقایسه کردند. نتایج تجزیه BET نشان می دهد که اندازه خلل و فرج، مساحت سطح ذرات و حجم تخلخل برای دیاتومیت بزرگتر از پرلیت و دولومیت است. نتایج نشان می دهد که جذب سرب توسط دیاتومیت بیشتر از دولومیت و دولومیت بیشتر از پرلیت است و با توجه به پارامترهای ترمودینامیکی، واکنش جذب سرب برای هر سه جاذب به صورت گرمازا و خودبخودی انجام می شود (Irani et al., 2011).

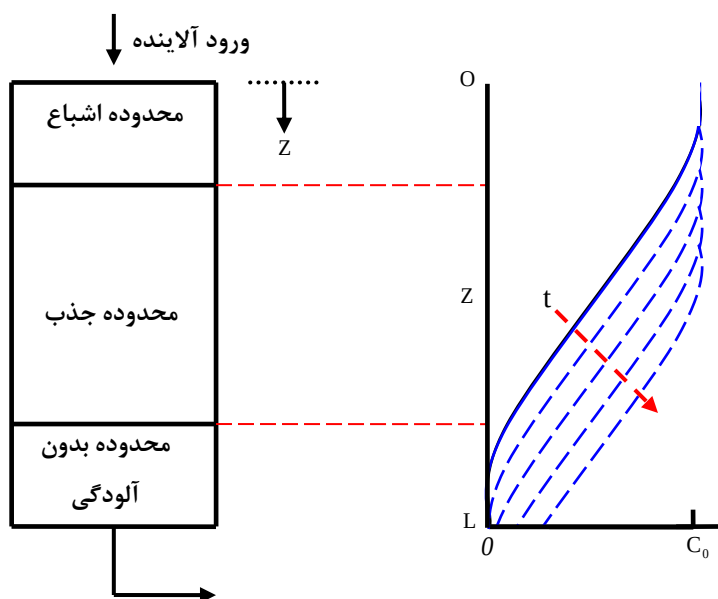
۲-۴- مرور منابع مربوط به مدل سازی فرآیند جذب

با توجه به منابعی که در بخش های قبل مرور شد، می توان گفت که جذب سطحی یک فرآیند اساسی برای جداسازی آلاینده های فلزی و آلی از آب، آب های زائد و زهاب اسیدی صنایع است و سیستم جذب سطحی با استفاده از جاذب های مختلف از رایج ترین برنامه های کاربردی محیط زیست می باشند. اگرچه چنین فرآیندهایی به طور کلی قادر به جداسازی آلاینده های آب بوده و بسیار موثر هستند، ولی طراحی و راه اندازی سیستم های خاص، غالباً پیچیده بوده و شامل آب و مواد زائد و ماتریس پیچیده و همچنین شامل تعاملات و قوانین حاکم بر سیستم های ناهمگن است. این پیچیدگی ها به خصوص در برنامه های کاربردی که شامل حذف آلاینده های فلزی سمی و آلاینده های آلی از مخلوط های پیچیده است، می تواند دلیلی بر بررسی جامع این سیستم ها و تشریح قوانین موجود در آنها باشد.

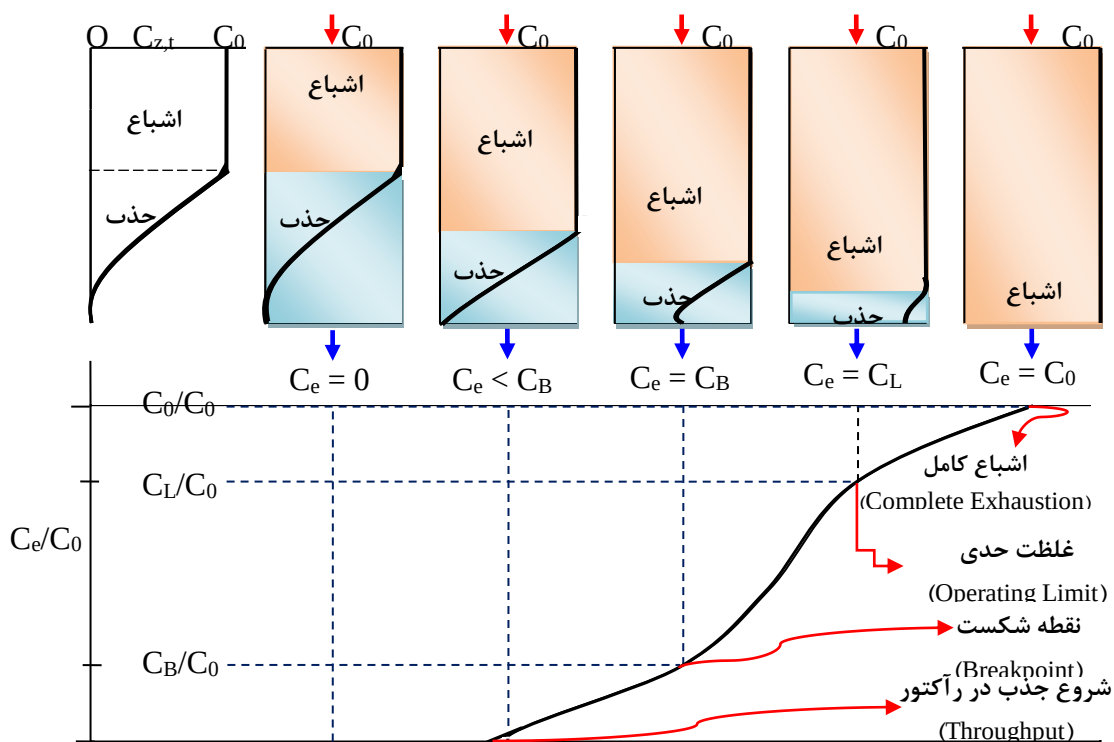
مدل‌سازی ریاضی فرآیندهای حاکم بر سیستم می‌تواند در طراحی سیستم‌های کامل و بدون نقص به سادگی و با کاهش تعداد آزمایش‌های موردنیاز در آزمایشگاه با ارزیابی شرایط مختلف حاکم و پارامترهای (متغیرهای مختلف) طراحی یک سیستم برای تصفیه و حذف آلاینده‌های آب موثر باشد. مدل‌های ریاضی با استفاده از آزمایش‌های ساده و کاملاً کنترل شده در مقیاس آزمایشگاهی و همچنین با استفاده از روابط ریاضی ساده کالیبره می‌شوند. بنابراین، برنامه‌ریزی و کارهای انجام شده در آزمایش پایلوت به عنوان مبنا و ابزاری برای تأیید و کالیبره بودن مدل و همچنین مسیری برای تعمیم و شناسایی الگو در حالات پیچیده مطرح است.

پس از تأیید مدل، مدل می‌تواند با دقت قابل قبول پاسخ هرگونه شرایطی را پیش‌بینی نماید. اما این مسئله به سادگی شدنی نیست و نیاز به تجربه بالا و درک کامل و عمیق مکانیسم‌های موجود و همچنین شبیه‌سازی آنها دارد. به طور معمول برای انجام تست‌های آزمایشگاهی پارامترهایی مانند تدارکات، زمان و هزینه، برنامه‌ریزی انجام فرآیندها بسیار مهم است. در این بخش تعدادی از منابع مربوط به مدل‌سازی فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفته است.

● **وبر و اسمیت (۱۹۸۶، ۱۹۸۷)** مروری بر تجزیه و تحلیل برنامه‌های کاربردی جهت مدل‌سازی فرآیند جذب مطرح کرده‌اند. با توجه به دو مقاله وبر و اسمیت در سال‌های ۱۹۸۶ و ۱۹۸۷، فرآیندها و مکانیسم‌های موجود برای حذف آلاینده‌های آب و پاک‌سازی آب از هرگونه آلودگی تشریح شده است و شرح کاملی از مبحث مدل‌سازی فرآیند جذب به صورت کیفی آمده است. همچنین مدل‌سازی کیفی در حالت بسیار ساده، با فرض همگن بودن محیط و جذب آلاینده در حالت ایده‌آل و آن هم فقط برای ایزوترم فروندلیچ و ساده‌سازی با استفاده از خطی‌سازی فرآیندها انجام شده است. پس مدل‌سازی کیفی و ساده بوده است (Weber and Smith, 1986, 1987). با توجه به مقالات وبر و اسمیت (۱۹۸۶-۱۹۸۷) ارتباط بین ساختار یک راکتور پیوسته و نرخ زمان و ویژگی‌های منحنی نقطه شکست بدست آمده از فرآیند جذب یک آلاینده در بستر ثابت به ترتیب در شکل ۲-۱ و ۲-۲ آورده شده است.



شکل (۲-۱): ارتباط بین ساختار رآکتور و نرخ زمان (Weber and Smith, 1986, 1987).



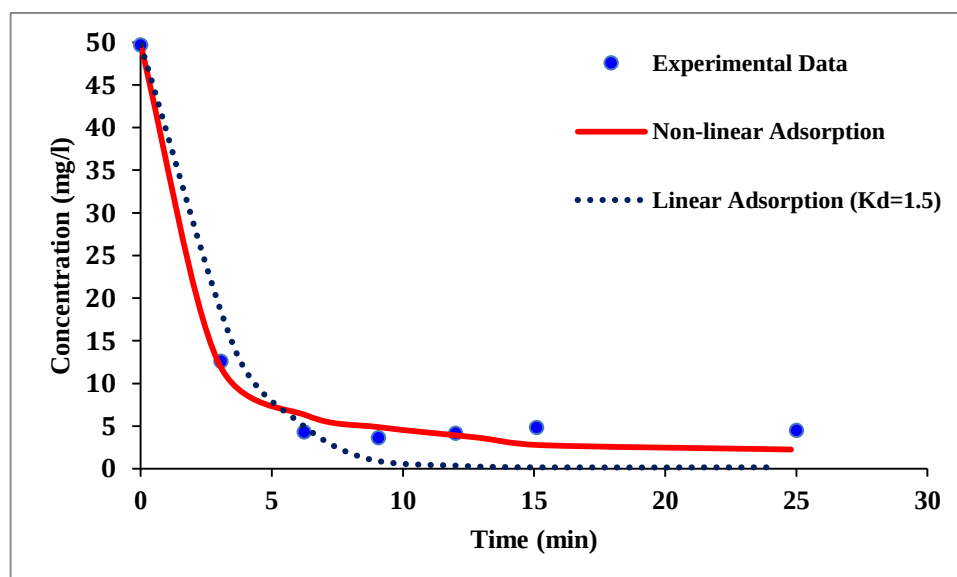
شکل (۲-۲): ویژگی های منحنی نقطه شکست برای جاذب، بستر ثابت (Weber and Smith, 1987).

● دولتی ارده جانی و همکاران (۲۰۰۷) بر اساس مطالعات آزمایشگاهی انجام شده توسط

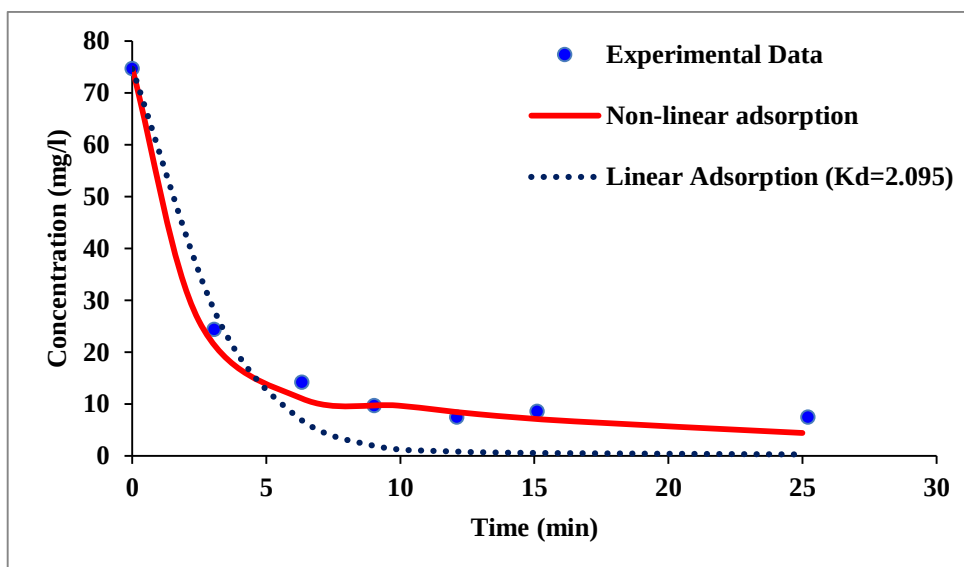
آرامی و همکاران (۲۰۰۶) فرآیند حذف رنگ دانه های قرمز مستقیم ۲۳ (DR23) و قرمز مستقیم ۸۰

(DR80) از زهاب صنایع نساجی را با استفاده از جاذب پوست پرتقال به عنوان جاذبی ارزان مدل سازی کردند. در این تحقیق، از مدل عددی اجزاء محدود برای شبیه سازی حذف رنگدانه ها از زهاب همراه با در نظر گرفتن جذب خطی و ایزوترم جذب غیرخطی لانگمویر برای بیان فرآیند جذب استفاده شده است. به همین منظور، مدل های CTRN/W و SEEP/W برای حل معادلات ریاضی حاکم تلفیق شدند. صحت مدل سازی عددی ابتدا با استفاده از معادله تحلیلی انتقال جرم واکنشی شامل مکانیسم های پهنرفت، پراکندگی و فرآیند جذب خطی تعیین شد. نتایج مدل سازی عددی با نتایج تست های آزمایشگاهی برای جذب رنگدانه های مذکور با استفاده از جاذب طبیعی پوست پرتقال مقایسه و مدل عددی تطابق خوبی نشان داد. در این تحقیق فرآیند جذب با ایزوترم لانگمویر بیان شده و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تطابق خوبی برای بررسی نرخ جذب رنگدانه ها از زهاب نشان داد (Doulati Ardejani et al., 2007).

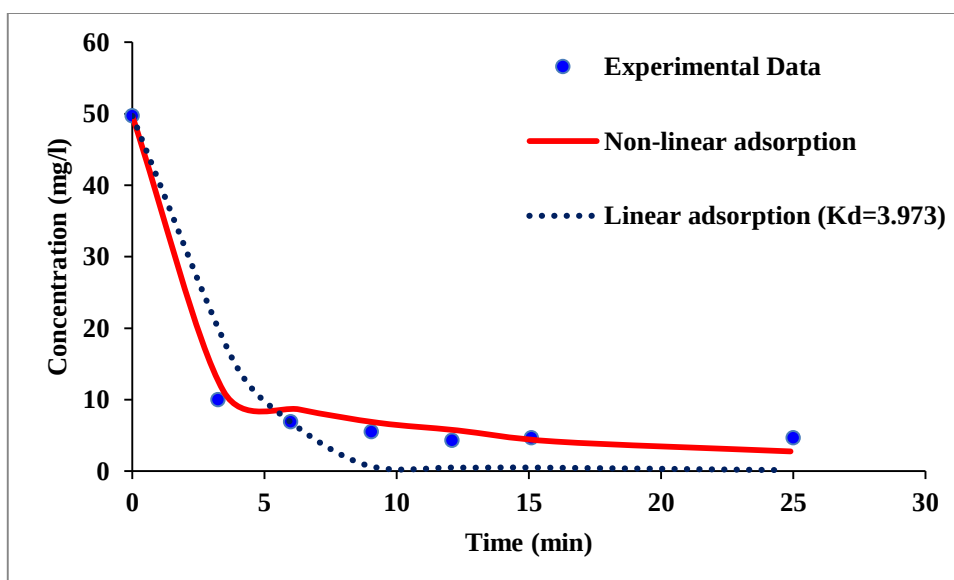
نتایج این تحقیق برای مدل سازی فرآیند جذب رنگدانه های DR23 و DR80 با استفاده از جاذب طبیعی پوست پرتقال در شکل های ۲-۳ تا ۲-۶ نشان داده شده است.



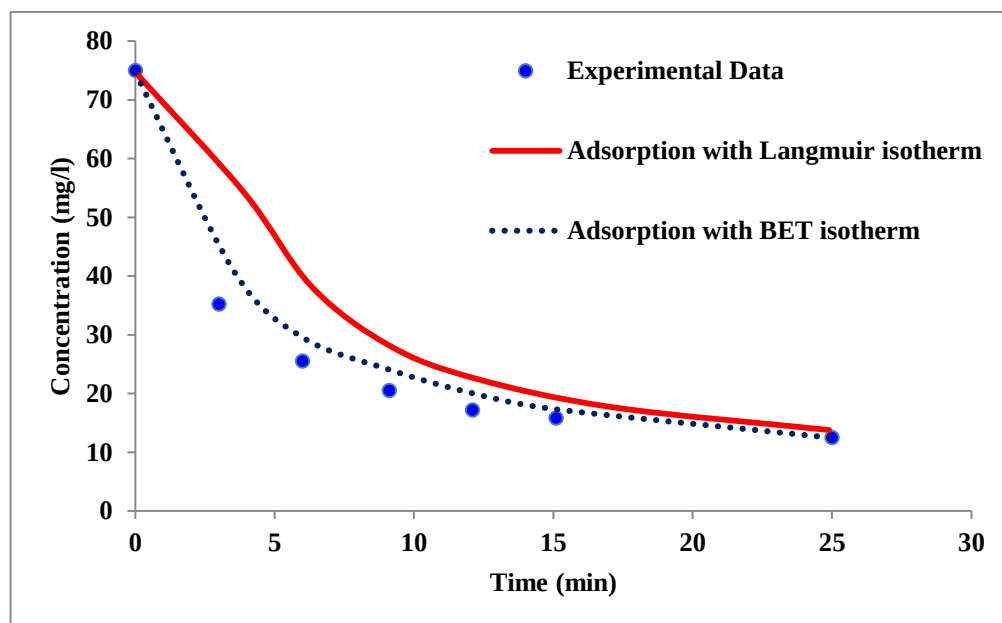
شکل (۳-۲): مقایسه داده های تجربی و پیش بینی مدل برای رنگدانه DR23 به کمک جاذب پوست پرتقال-غلظت اولیه ۵۰ mg/L و pH=2 (Doulati Ardejani et al., 2007).



شکل (۲-۴): مقایسه داده های تجربی و پیش بینی مدل برای رنگدانه DR23 به کمک جاذب پوست پرتقال-غلظت اولیه ۷۵ mg/L و pH=2، (Doulati Ardejani et al., 2007).



شکل (۲-۵): مقایسه داده های تجربی و پیش بینی مدل برای رنگدانه DR80 به کمک جاذب پوست پرتقال-غلظت اولیه ۵۰ mg/L و pH=2، (Doulati Ardejani et al., 2007).



شکل (۲-۶): مقایسه داده‌های تجربی و پیش‌بینی مدل برای رنگدانه DR80 به کمک جاذب پوست پرتقال - غلظت اولیه ۷۵ mg/L و pH=2. (Doulati Ardejani et al., 2007).

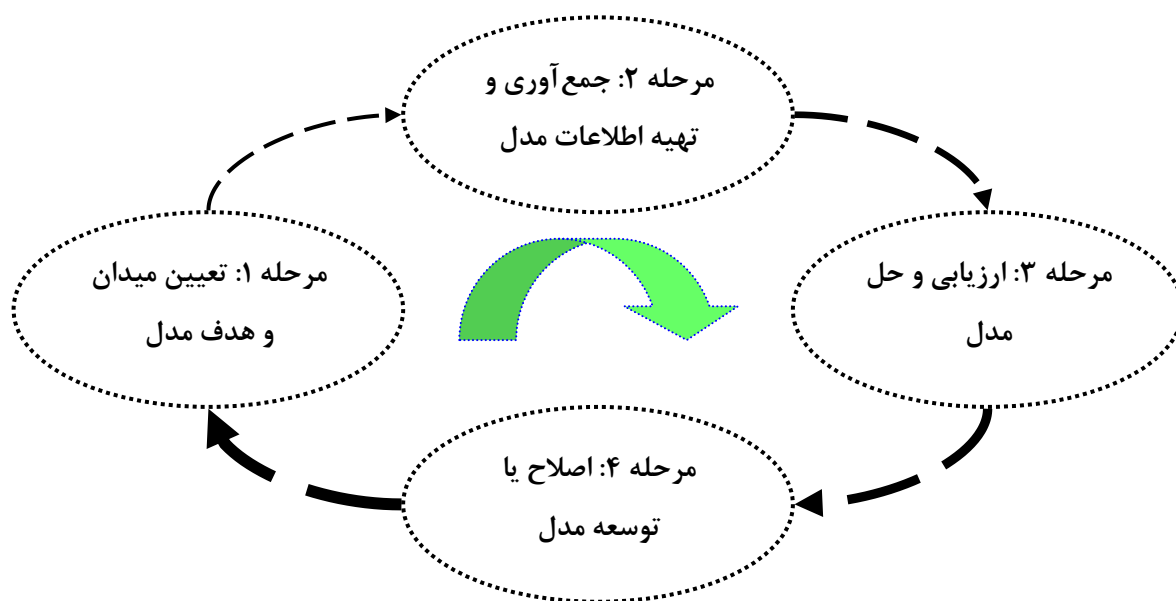
همانطور که از شکل‌های ۲-۳ تا ۲-۶ مشخص است، نتایج مدل‌سازی عددی با نتایج تست‌های آزمایشگاهی برای جذب رنگدانه‌های مذکور با جاذب طبیعی پوست پرتقال (آرامی و همکاران ۲۰۰۶) مقایسه شده است و مدل عددی تطابق خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارد. در این تحقیق فرآیند جذب با ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم تطابق مناسبی برای بررسی نرخ جذب رنگدانه‌ها از زهاب دارد (Doulati Ardejani et al., 2007).

● در کار تحقیقی **مارتین و همکاران** (۲۰۱۰)، مدل‌سازی و شبیه‌سازی حذف فلزات سنگین از آب با استفاده از جاذب مگنتیت- دیاتومیت انجام شده است. در این تحقیق به طور واضح بیان شده است که علاوه بر کارهای آزمایشگاهی، شبیه‌سازی و مدل‌سازی فرآیندهای حاکم بر سیستم نقش اساسی و کلیدی در توسعه فرآیندهای تصفیه و پاک‌سازی آب‌های آلوده و حذف آلاینده‌های آب برای رسیدن به آبی سالم و بدون هر گونه آلودگی دارد. در این مقاله جدایش و حذف فلزات سنگین بخصوص آرسنیک (III) با استفاده از جذب سطحی این عنصر از محیط آبی بررسی شده است و استراتژی‌های معمول در مدل‌سازی و

شبیه سازی بیان شده و مزایای آن هم بررسی شده است. همچنین در این تحقیق نتایج به دست آمده با استفاده از نتایج به دست آمده در آزمایشگاه اعتبارسنجی شده است.

با توجه به تحقیقات مارتین و همکاران (۲۰۱۰) مدل سازی و شبیه سازی فرایند جذب یک

آلاینده شامل چهار مرحله اصلی است که در شکل ۲-۷ نشان داده شده است.

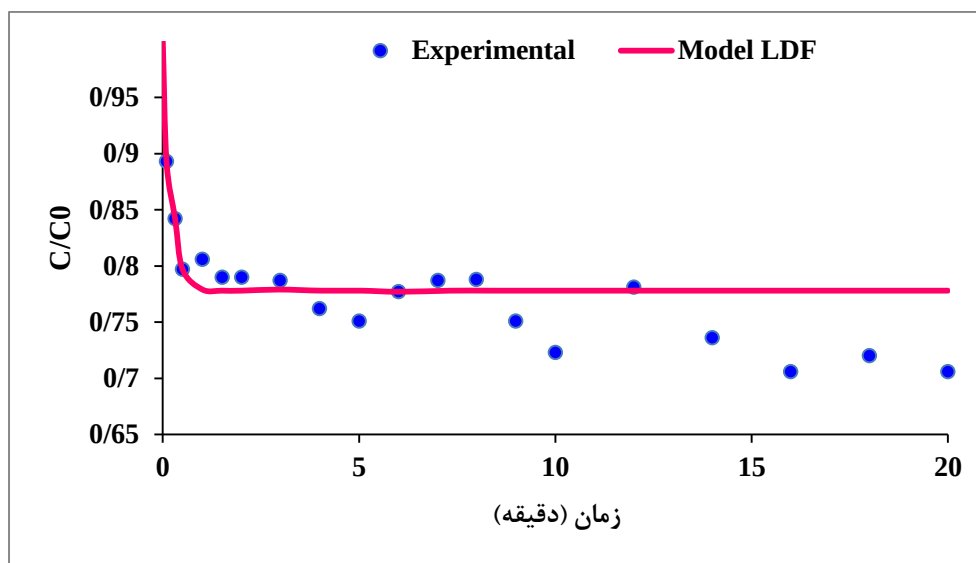


شکل (۲-۷): مراحل اصلی مدل سازی و شبیه سازی فرآیند جذب یک آلاینده (Martins et al., 2010).

در تحقیقات مارتین و همکاران (۲۰۱۰) از مدل نیرو محرکه خطی^۱ یا LDF استفاده شده

است. نتایج تجربی مربوط به جذب آرسنیک و نتایج مدل سازی جذب آرسنیک در شکل ۲-۸ نشان داده شده است.

^۱ Linear Driving Force



شکل (۲-۸): مقایسه نتایج آزمایشگاهی و مدل LDF (Martins et al., 2010).

همانطور که در شکل ۲-۸ دیده می‌شود، مدل مارتین و همکاران (۲۰۱۰) در زمان‌های اولیه مدل‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی تطابق مناسبی دارد، اما با افزایش زمان رفتار مدل LDF خطی شده و دیگر نمی‌تواند نوسان مشاهده شده در داده‌های آزمایشگاهی را توجیه نماید. مدل LDF یک مدل تحلیلی است.

● **اسکودرو و همکاران (۲۰۱۳)** منحنی شکست عناصر دوظرفیتی مس، کادمیم، نیکل و سرب به صورت تکی و دوتایی در سیستم پیوسته بوسیله جاذب طبیعی پسماند ساقه انگور مدل‌سازی کردند. همچنین در این مقاله، مدل نفوذ سطحی همگن برای توصیف منحنی‌های نقطه شکست توسعه داده شده است. برآزش خوبی بین نتایج مدل‌سازی و داده‌های آزمایشگاهی بدست آمده و داده‌های محاسبه شده از مدل نفوذ سطحی همگن هم در سیستم تک‌یونی و هم در سیستم دویونی دیده می‌شود (Escudero et al., 2013).

از کارهایی که در زمینه مطالعات آزمایشگاهی و مدل‌سازی ریاضی (عددی) فرآیند جذب چه در رآکتور پیوسته و چه در رآکتور ناپیوسته (بدون در نظر گرفتن نوع آلاینده و جاذب) انجام شده است، می‌توان به کارهای زیر که فقط با جاذب‌های طبیعی کار شده است، اشاره نمود:

● در کارهای کو و همکاران (۲۰۰۱، ۲۰۰۳ و ۲۰۰۴) جذب مخلوط دوتایی یون های مس/کادمیم و مس/روی در فاز محلول با استفاده از خاکستر استخوان بررسی شده است. در این مدل سازی آزمایشگاهی تأثیر نرخ جریان محلول، غلظت اولیه یون های فلزی و اندازه ذرات خاکستر استخوان بررسی شده است. در این تحقیق، مدل انتقال جرم بر مبنای نفوذ سطحی آلاینده در قشر پوشاننده ذرات جاذب و مدل جذب ایدآل در حالت محلول یا IAS^۱ برای بیان رابطه تعادل جهت بسط تئوری منحنی نقطه شکست در بستر ثابت به کار رفته است (Ko et al., 2001, 2003, 2005). مدل جذب با ایزوترم Sips (Ahmed and Dhedan, 2012) تطابق دارد و این ایزوترم همبستگی عالی با نتایج آزمایشگاهی نشان داده است. مدل برای تعیین سطح بهینه، نفوذهای معادل $10^{-10} \times 7/37$ و 10^{-9} و $10^{-9} \times 2/73$ سانتیمتر مربع در ثانیه برای مس و کادمیم در سیستم دوتایی مس/کادمیم و $10^{-9} \times 1/61$ و $10^{-9} \times 2/43$ برای مس و روی در سیستم مس/روی به کار گرفته شده است (Ko et al., 2004).

● ویشیا و گوپتا (۲۰۰۴) جاذب سولفات باریم و آهن نشانده شده بر ماسه کوارتزار را به عنوان جاذبی برای حذف یون های آرسنیک (VI) استفاده کرده اند. در یک سیستم ناپیوسته، فرآیند جذب با در نظر گرفتن مناطق فعال جذب و مدل نرخ واکنش شیمیایی تشریح شده است. داده های سینتیکی در سیستم ناپیوسته تطابق بهتری با مدل مناطق جذب فعال موجود در مقایسه با مدل نرخ واکنش شیمیایی دارد. همچنین با توجه به بررسی های انجام شده، وجود یون کلرید تأثیر چندانی بر میزان جذب آرسنیک ندارد، اما وجود آنیون های اصلی تا حدی باعث کاهش حذف آرسنیک از محیط آبی می شود، مثلاً وجود سیلیس باعث کاهش بازده حذف آرسنیک می شود. البته وجود کاتیون های کلسیم و منیزیم راندمان حذف آرسنیک را بهبود می بخشد. همچنین بررسی منحنی های نقطه شکست نشان می دهد که میزان جذب آرسنیک به غلظت اولیه آرسنیک در فاز آبی بستگی دارد (Vaishya and Gupta, 2005).

^۱ Ideal Adsorbed Solution

● در کارهای چوی و همکاران (۲۰۰۵ و ۲۰۰۴) راه حل تحلیلی، مدل سازی عددی و مدل های

فیلم- منفذ بررسی شده است. در این مقاله جذب رنگدانه های اسیدی با استفاده از کربن فعال بررسی شده است. تأثیر تغییرات غلظت اولیه رنگدانه و مقدار کربن فعال بر روی نرخ حذف اسید زرد ۱۱۷ و اسید آبی ۸۰ بررسی شده است. سه مدل انتقال جرم با در نظر گرفتن فیلم آب و نفوذ منفذی آلاینده برای مدل کردن منحنی های غلظت آزمایشگاهی در نظر گرفته شده است. مدل ها بر اساس ظرفیت بارگذاری فاز جامد با استفاده از مفروضات مختلف نتایج خوبی داشته است. همچنین بر اساس تعادل غلظت با فاز جامد فرض شده است که:

(۱) غلظت در فاز جامد وابسته به زمان است.

(۲) نقاط موجود بر روی ایزو ترم تعادلی یعنی غلظت در فاز مایع، با غلظت اولیه در مدل نفوذ درون ذره ای یکی هستند (Choy et al., 2004, 2005).

● در تحقیقات سینگ و پانت (۲۰۰۶) مطالعات آزمایشگاهی برای حذف عنصر آرسنیک (III)

از زهاب آلوده به این فلز با استفاده آلومین فعال و مخلوط اکسید آهن و آلومین انجام شده است. در این مقاله، تأثیر نرخ جریان، ارتفاع بستر و غلظت اولیه آرسنیک بررسی شده است. در این تحقیق افزایش مقدار جذب در نتیجه افزایش ارتفاع جاذب روی می دهد و رابطه معکوسی بین افزایش نرخ جریان و میزان جذب آرسنیک توسط جاذب مشاهده شد. آلومین فعال مخلوط شده با اکسید آهن نسبت به آلومین فعال، میزان آرسنیک بیشتری جذب می کند. همچنین فرآیند جذب به صورت دینامیک با در نظر گرفتن زمان انجام عمل جذب بوسیله بستر^۱ در آزمایشگاه مدل شده است. با افزایش سرعت جریان زهاب در ستون عمق بحرانی بستر افزایش می یابد. در سرعت ۰/۰۸۳ سانتیمتر بر ثانیه، عمق بحرانی برای آلومین فعال ۱/۱۲ سانتیمتر و برای آلومین فعال مخلوط شده با اکسید آهن ۰/۵۶ سانتیمتر است. زمان لازم برای طی نمودن واحد طول در بسترهای آلومین فعال و آلومین

^۱ Bed depth service time

فعال مخلوط شده با اکسید آهن به ترتیب ۱۷۲۸۰-۴۳۹۲۰ ثانیه و ۲۱۲۴۰-۵۴۳۶۰ ثانیه است و مدل نفوذ درون ذره ای رفتار منحنی نقطه شکست را برای حذف آرسنیک از زهاب با همبستگی بالایی تشریح می کند (Singh and Pant, 2006).

بررسی کارهای انجام شده و نتایج آنها نشان می دهد که هنوز در خصوص جذب و بازیابی آلاینده های فلزی سنگین و مدل سازی عددی فرآیند جذب این آلاینده ها از زهاب ها و زهاب های طبیعی به ویژه زهاب اسیدی معادن به منظور یافتن راه حلی مناسب تر، بهینه تر و یک پیش بینی منطقی تر و تحلیل حساسیت متغیرهای حاکم بر مدل در آزمایشگاه و همچنین تعمیم مقیاس آزمایشگاهی به مقیاس واقعی برای حذف و بازیابی آلاینده ها، جای تحقیق بیشتری وجود دارد. از طرف دیگر اجرای یک تکنولوژی به سازی با مقیاس صحرایی می تواند پرهزینه و زمان بر باشد. بنابراین انتخاب یک تکنولوژی به سازی مناسب الزامی است. البته این کار می تواند مشکل باشد، زیرا شرایط حاکم تغییر می کند و این نکته هم وجود دارد که موفقیت یک تکنولوژی به سازی در یک محل، موفقیت آن را در مکان های دیگر تضمین نمی کند. برای انتخاب یک استراتژی به سازی مناسب، متخصصان محیط زیست باید یک مدل جامع و دقیق از شرایط محل و فرآیندهای درگیر در انتقال و تحول آلاینده های فلزی سنگین در سیستم های مختلف به منظور جلوگیری از ورود، کاهش و حذف آلاینده ها فراهم سازند.

۲-۵- نتیجه گیری

مقالات و تحقیقاتی که در این بخش بررسی شد، تنها بخش کوچکی از هزاران مقاله و تحقیق است که گزارش شده است. در این رساله مرور منابع در دو بخش زیر انجام شد:

- کارها و مطالعات آزمایشگاهی انجام شده برای تصفیه زهاب به کمک فرآیند جذب سطحی.
- مدل سازی عددی کارهای آزمایشگاهی انجام شده برای تصفیه زهاب به کمک فرآیند جذب سطحی.

بنابراین در این رساله ابتدا کارهای آزمایشگاهی به منظور تهیه نانوجاذب های پرلیت و دیاتومیت همراه با بررسی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی با استفاده از آنالیزهای مختلف انجام می شود و سپس

کارایی نانوجاذب‌های پرلیت و دیاتومیت برای تصفیه زهاب آلوده به فلزات سنگین در حالت مصنوعی و واقعی در سیستم‌های ناپیوسته و پیوسته مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

در مرحله بعد هم مدل‌سازی عددی فرآیند جذب آلاینده‌های فلزی از زهاب اسیدی معدن با استفاده از نرم‌افزار PHOENICS و روش دینامیک سیالات محاسباتی در سیستم‌های پیوسته و ناپیوسته انجام خواهد شد و در نهایت هم تحلیل حساسیت پارامترهای مؤثر بر مدل انجام می‌شود.

فصل سوم

تولید نانوجاذب و مطالعات آزمایشگاهی در سیستم‌های
ناپیوسته و پیوسته

در حال حاضر سالانه ۲۲ میلیون تن ماده معدنی از معدن مس سرچشمه استخراج می‌شود که این فرآیند از آغاز معدن‌کاری تاکنون باعث تولید بیش از ۴۰۰ میلیون تن باطله معدنی شده است (علی‌زادگان، ۱۳۸۹).

بر اساس عیار سنجی از پیش تعیین شده، پس از عملیات انفجار، سنگ‌هایی که باطله محسوب می‌شوند، توسط شاول بارگیری و بوسیله کامیون‌هایی با قدرت حمل تناژ بالا به نزدیکترین محل انباشت باطله‌ها انتقال می‌یابند. تاکنون محل انباشت باطله‌ها، دره‌های مجاور پیت معدن بوده است. انتخاب این مکان‌های انباشت، به منظور کاهش طول مسافت انتقال باطله‌ها و جلوگیری از جریان آب‌های سطحی به سمت پیت معدن و ایجاد سیلاب است (اورندی، ۱۳۸۵). بر این اساس باطله‌های تولید شده در ۳۱ محل، اطراف پیت معدن انباشته شده‌اند که تعدادی از این دمپ‌ها در برنامه توسعه معدن قرار گرفته و روی آن‌ها جاده و ابنیه‌های معدنی احداث شده است.

بیشترین میزان باطله در محل دمپ ۱۵، در سمت غرب معدن انباشت شده است. دره‌های شرقی پیت معدن توسط باطله‌های دمپ‌های ۲۶ و ۱۱ پر شده است. در سمت شمال معدن دمپ‌های ۳۰ و ۳۱ قرار دارند. دمپ‌های مذکور همگی فعال هستند و انباشت باطله در این مکان‌ها ادامه دارد. دمپ‌های ۱۸، ۱۹، ۲۰، ۲۱ و ۲۴ دره‌های جنوبی و جنوب شرقی معدن را پر کرده‌اند و در حال حاضر انباشت باطله در این مکان‌ها غیر فعال است (اورندی، ۱۳۸۵).

با توجه به شرایط اقلیمی منطقه بیشتر دمپ‌های سرچشمه فاقد زهاب هستند. اما در برخی از دمپ‌ها مثل دمپ‌های ۲۵، ۲۶، ۱۱، ۱۵ و ۳۱ در بیشتر مواقع سال زهاب جریان دارد (خراسانی‌پور، ۱۳۹۰). وجود شواهدی مانند جلبک‌های رشته‌ای سبز اولوتریکس گیگاس^۱ که مخصوص زهاب‌های با غلظت عناصر سنگین بالا هستند (اورندی، ۱۳۸۵) و همچنین کانی‌های تبخیری فراوان (خراسانی‌پور، ۱۳۹۰) در اطراف زهاب‌های خروجی از دمپ‌ها، نشان‌دهنده اسیدزا بودن این دمپ‌هاست. زهاب این

¹ Filamentous Green Algae Ulothrix Gigas

دمپها در نهایت به رودخانه شور تخلیه می گردد. رود شور اصلی ترین مسیر انتقال زهاب در منطقه سرچشمه است که با طول ۱۸ کیلومتر از معدن شروع شده و تا سد رسوب گیر معدن سرچشمه ادامه می یابد (خراسانی پور، ۱۳۹۰).

از میان دمپهای نام برده شده، در دمپ ۳۱ زهاب اسیدی معدن به صورت پیوسته تولید می شود که در پایین دست آن مشاهده می شود. به این دلیل در تحقیق حاضر زهاب خروجی از دمپ مذکور مطالعه شده و برای تصفیه با استفاده از نانوذرات پرلیت و دیاتومیت مورد بررسی قرار گرفته است.

۳-۲- روش تولید نانوپرلیت و نانودیاتومیت

پرلیت یک سنگ معدنی سیلیکاته و سنگ آتشفشانی از نوع سیلیکات حاوی آلومینیوم، سدیم و پتاسیم می باشد. معادن عمده این ماده در استان آذربایجان شرقی و اطراف آن قرار دارد. مصارف عمده پرلیت در تهیه بتن سبک وزن، به عنوان پرکننده در سرامیکها، عایق حرارتی و صوتی، کشاورزی، به عنوان صافی و ساینده می باشد (Al-Mashaikie and Al-Hawbanie, 2010).

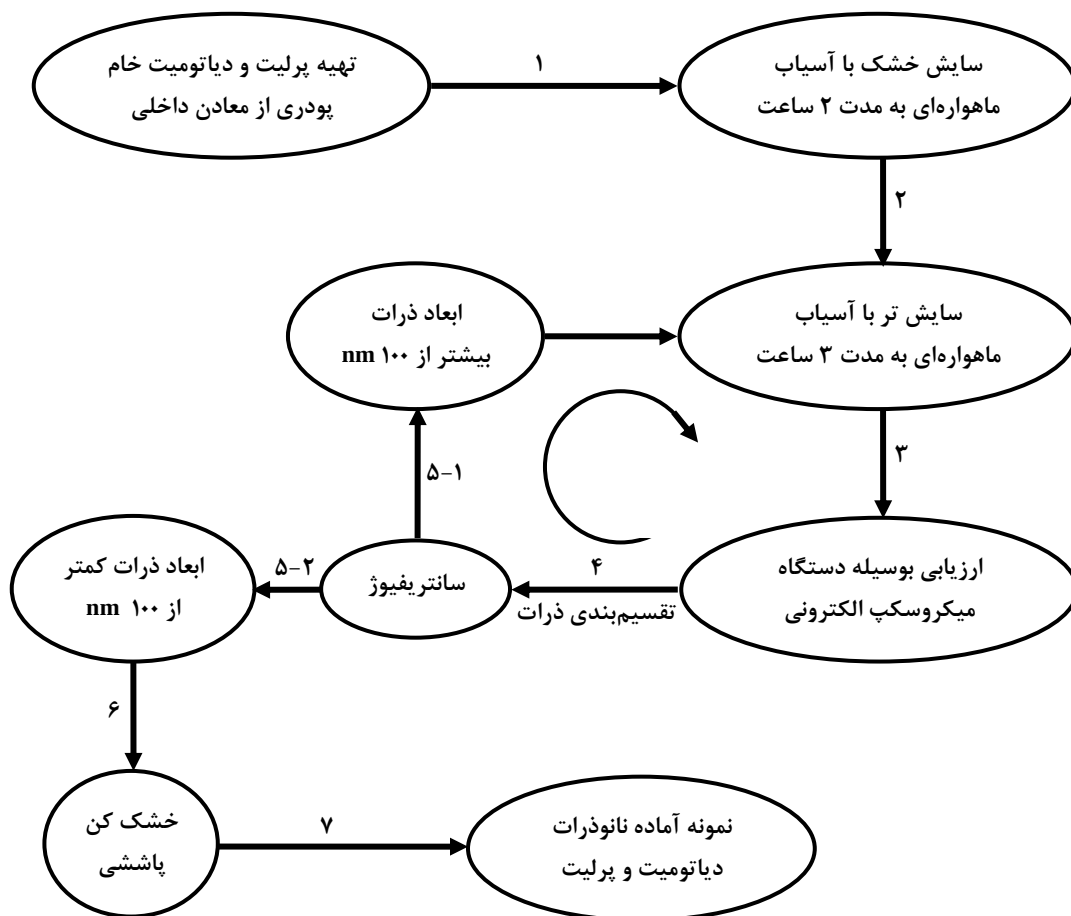
دیاتومیتها، سنگهای رسوبی متشکل از ذرات ریز و بی شکل سیلیسی می باشند که در اثر مکانیزم تجمع پوسته یا اسکلت های فسیل شده جلبکها، گیاهان و جانوران میکروسکوپی و تک سلولی به نام دیاتومه تشکیل شده اند. بیش از ۵۰ درصد از کاربرد دیاتومیت به عنوان فیلتر برای جداسازی جامدات معلق در مایع می باشد. کاربرد دیاتومیت در این بخش اغلب به عنوان صافی است که در صنایع مختلف مستلزم فیلتراسیون از جمله کارخانه های قند، فیلتر کردن داروها، نوشیدنی های الکلی، مایع شکر خام، آنتی بیوتیکها، آب های شهری، آب استخرها، آب میوه، سوخت هواپیمای جت و غیره می باشد. دومین مصرف عمده دیاتومیتها به عنوان پرکننده در ساخت رنگ، کاغذسازی و ساینده است. کاربرد دیاتومیت به عنوان پرکننده رنگها، جهت کنترل شفافیت و درخشش رنگ

می‌باشد. وجود تخلخل در دیاتومیت‌ها باعث می‌شود تا از آن به عنوان عایق گرما و صدا استفاده گردد (Erdem, 2005).

برای تولید جاذب‌های نانوپرلیت و نانودیاتومیت، این دو ماده معدنی از معادن داخلی تهیه شده و به صورت جداگانه طی فرآیند سایش خشک و تر در سیستم آسیاب ماهواره‌ای مدل Fritsch Pulverisette 6 در دور چرخش ۲۵۰ rpm به مدت ۵ ساعت آسیاب شد. ذرات خروجی از آسیاب ماهواره‌ای پس از ارزیابی توسط دستگاه میکروسکپ الکترونی (SEM) مدل LEO-1455VP و مناسب بودن اندازه جهت آماده‌سازی نهایی به خشک‌کن پاششی مدل B-290 ارسال گردید. ابعاد اندازه‌گیری شده با استفاده از دستگاه SEM در محدوده ۵۰ الی ۲۰۰ نانومتر است. سپس ذرات درشت از ریز موجود در مخلوط بوسیله سانتریفوژ مدل Hettich EBA20 جدا شده و بخش حاوی نانوذرات با استفاده از خشک‌کن پاششی خشک گردید.

نهایتاً پودر نانوذرات پرلیت، نانوذرات دیاتومیت و نانوذرات کامپوزیتی پرلیت/دیاتومیت با نسبت ۵۰ درصد جهت بررسی فرآیند جذب سطحی فلزات سنگین درون دسیکاتور^۱ نگهداری شد. مراحل ساخت و آماده‌سازی نانوذرات مورد بررسی در رساله حاضر در شکل ۳-۱ نشان داده شده است.

^۱ Desiccator



شکل (۱-۳): مراحل ساخت و آماده سازی نانوذرات دیاتومیت و پرلیت.

تجزیه XRF نانوذرات پرلیت، دیاتومیت و کامپوزیت ۵۰ درصد پرلیت/دیاتومیت تهیه شده از معادن داخلی در جدول ۱-۳ آورده شده است. تجزیه XRF بوسیله دستگاه XRF-1800 در آزمایشگاه تجزیه مواد معدنی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شده است.

جدول (۳-۱): تجزیه XRF نانوذرات دیاتومیت، پرلیت و کامپوزیت ۵۰ درصد پرلیت/دیاتومیت.

جزء تشکیل دهنده	دیاتومیت (wt. %)	کامپوزیت ۵۰ درصد پرلیت/دیاتومیت (wt. %)	پرلیت (wt. %)
SiO ₂	۶۵/۸۸	۶۰/۹۸	۵۶/۸۷
K ₂ O	۴/۴۲	۱۲/۳۹	۱۷/۷۰
Al ₂ O ₃	۲۱/۳۶	۱۹/۵۴	۱۸/۳۶
Na ₂ O	۰/۳۰	۱/۳۷	۲/۶۱
Fe ₂ O ₃	۳/۰۳	۲/۷۴	۲/۵۳
CaO	۳/۲۴	۱/۸۸	۰/۹۶
ZrO ₂	۰/۰۶	۰/۰۹	۰/۱۹
MgO	۰/۳۴	۰/۲۹	۰/۲۰
SO ₃	۰/۵۷	۰/۳۷	۰/۲۷
TiO ₂	۰/۸۰	۰/۲۸	۰/۱۷
MnO ₂	۰/۰	۰/۰۷	۰/۱۳
مجموع	۱۰۰	۱۰۰	۹۹/۹۹

با توجه به جدول ۳-۱ واضح است که سیلیس جزء اصلی تشکیل دهنده نانوجاذب‌های پرلیت،

دیاتومیت و کامپوزیت است و حدوداً بیش از ۶۰ درصد این جاذب‌ها را تشکیل می‌دهد.

۳-۳- مواد شیمیایی مورد نیاز

برای انجام آزمایش‌های جذب از مواد زیر استفاده شد:

- پرلیت و دیاتومیت خام
- محلول فلزات سنگین مس(II)، آهن(II)، منگنز(II)، کرم(III)، نیکل(II) و کادمیم(II) تهیه شده از نمک‌های $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ، $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ، $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ، $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ و 3

$\text{CdSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ساخت شرکت Merck

- آب مقطر

- اسید کلریدریک Merck

- سود سوزآور Merck

۳-۴- تجهیزات مورد استفاده

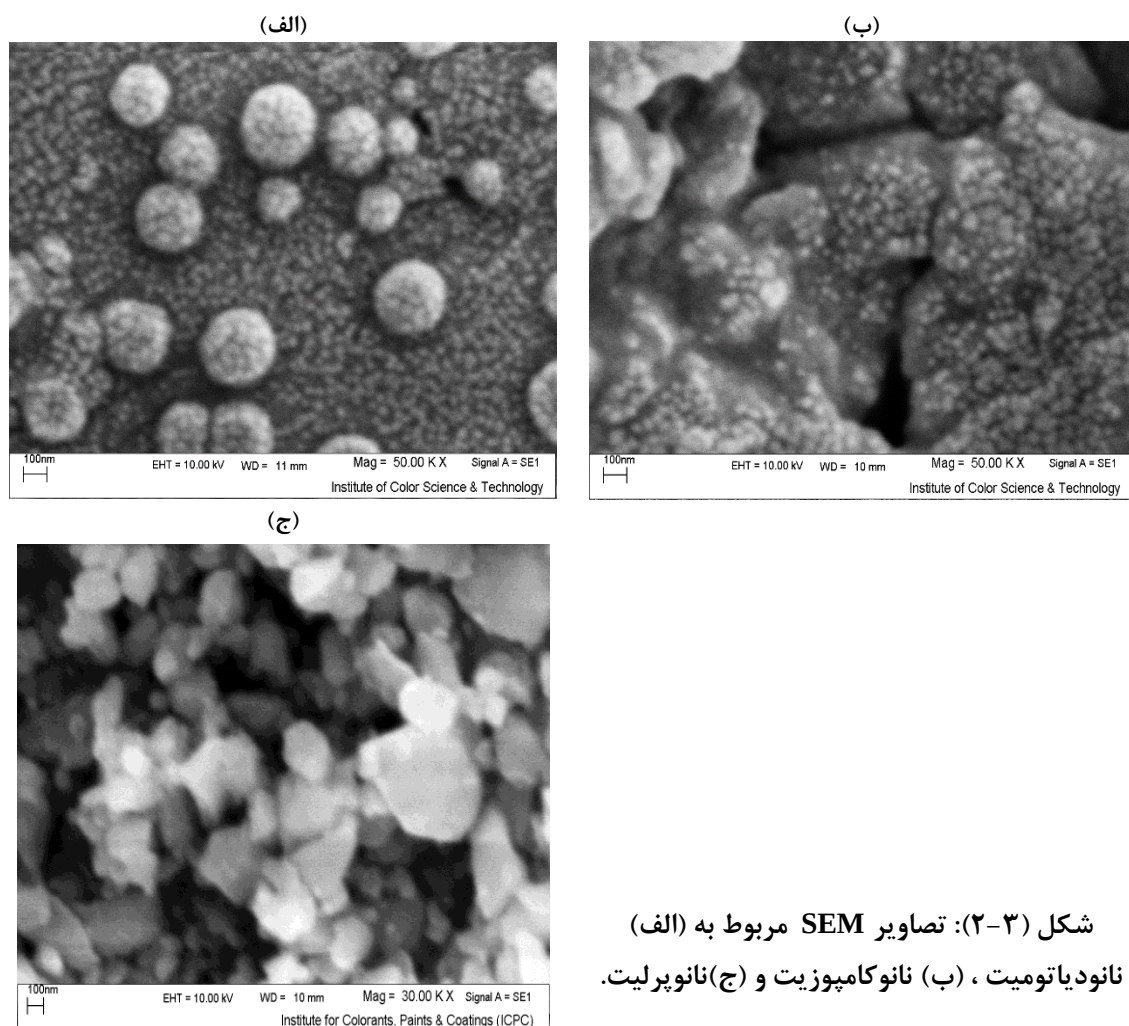
در تحقیق حاضر از تجهیزات زیر استفاده شد:

- دستگاه سانتریفوژ مدل Hettich EBA20
- دستگاه صفحه داغ با همزن مغناطیسی مدل SH-6
- دستگاه pH متر مدل Metrohm 713
- آسیاب ماهواره ای مدل Fritsch Pulverisette 6
- خشک کن پاششی مدل B-290
- دستگاه میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) مدل LEO-1455VP
- دستگاه میکروسکوپ عبوری (TEM) مدل PHILIPS CM120
- دستگاه پراش اشعه مجهول (XRD) مدل XMD300-Unisant
- دستگاه فلورسانس اشعه ایکس (XRF) مدل XRF-1800
- آون °C ۲۰۰ مدل XY-1400S
- دستگاه تجزیه IR مدل Spectrum One
- دستگاه تجزیه اندازه گیری مساحت سطح ذرات BET مدل Quantochrome NOVA 2000
- دستگاه تجزیه میکروسکپ نیروی اتمی AFM مدل DUAL SCOPE TM C-26
- ترازوی چهار رقمی جهت توزین نمونه ها مدل AEA
- دماسنج
- پمپ پرستالتیک مدل 410-ET

۳-۵- تجزیه نمونه‌ها در راستای تولید نانوذرات دیاتومیت، پرلیت و کامپوزیت آنها

۳-۵-۱- تجزیه SEM

تجزیه SEM تصاویری به صورت دوبعدی تولید می‌کند و جهت مطالعه مورفولوژی و بررسی یکنواختی نانوجاذب‌های دیاتومیت، پرلیت و کامپوزیت انجام شده است. تصاویر SEM نانودیاتومیت، نانوپرلیت و نانوکامپوزیت در شکل ۳-۲ آورده شده است. تصاویر SEM بوسیله دستگاه LEO-1455VP در پژوهشگاه صنایع رنگ تهیه شده است.

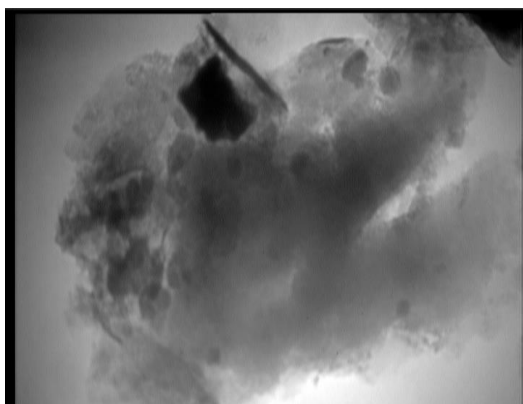


همانطور که از شکل ۳-۲ (الف) مشاهده می‌شود نانوذرات دیاتومیت خالص به صورت کروی شکل و با قطری در حد کمتر از ۱۰۰ nm قابل مشاهده هستند. درحالی که در شکل ۳-۲ (ب) نمونه

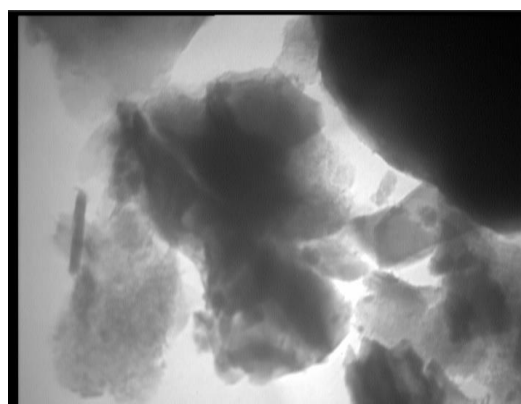
نانوکامپوزیتی بافتی توده ای دارد. همچنین در شکل ۳-۲ (ج) مشاهده می شود که نانوپرلیت بافتی به صورت دانه های بی شکل دارد.

۳-۵-۲- تجزیه TEM

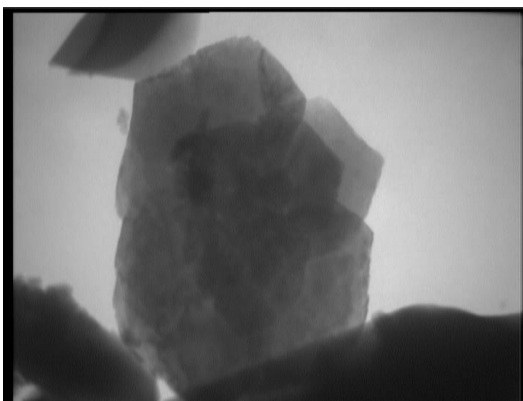
تجزیه TEM به صورت یک تصویر سه بعدی است. تصاویر TEM نانودیاتومیت، نانوپرلیت و نانوکامپوزیت در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. تصاویر TEM بوسیله دستگاه PHILIPS CM120 در بیمارستان مرکز قلب تهران تهیه شده است.



100 nm (الف)



100 nm (ب)



100 nm (ج)

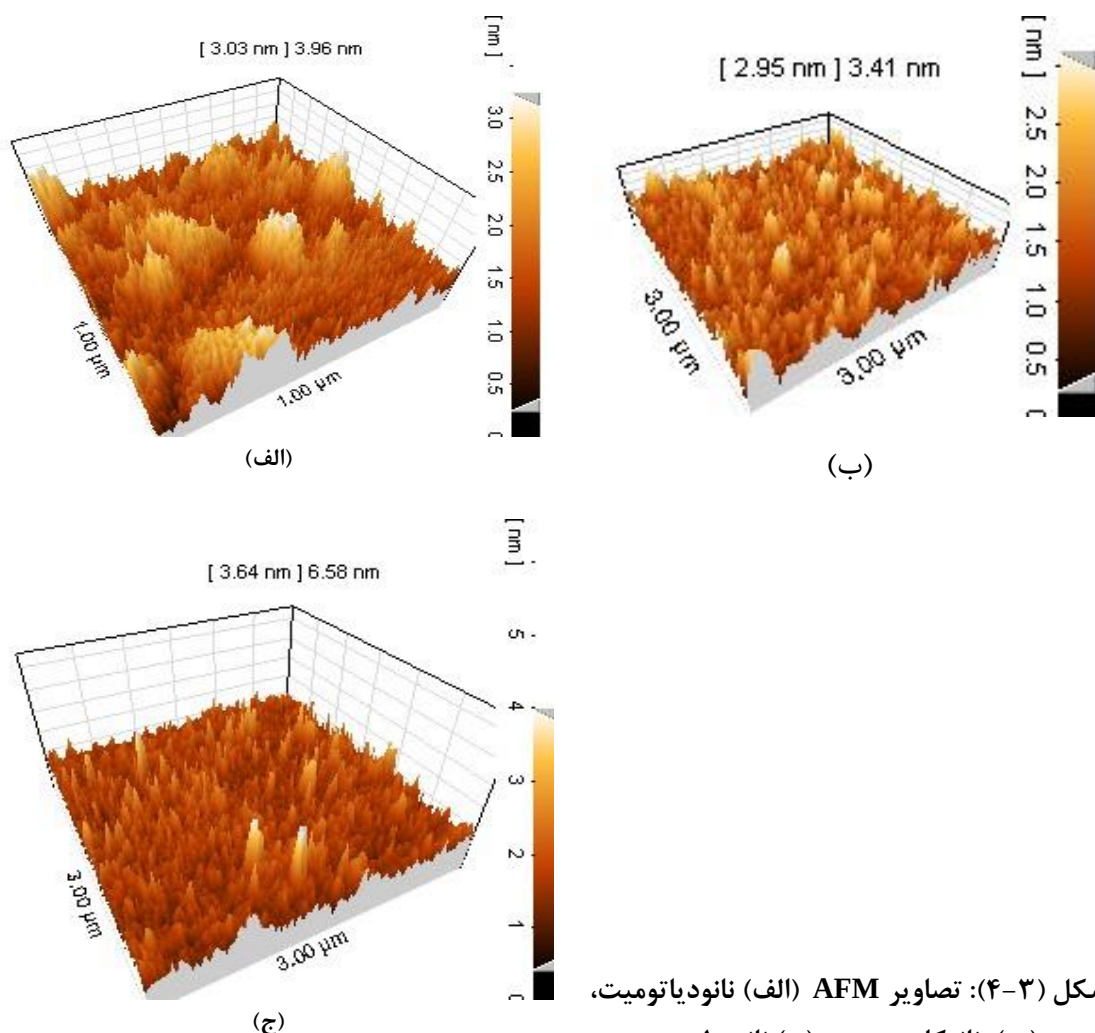
شکل (۳-۳): تصاویر TEM (الف) نانودیاتومیت ، (ب) نانوکامپوزیت و (ج) نانوپرلیت.

با توجه به شکل ۳-۳ می توان گفت که نانودیاتومیت بافتی ریز دارد. نانوپرلیت بافتی دانه ای و گرانولی داشته و نانوکامپوزیت از نظر وضعیت بافتی به صورت حدواسط نانودیاتومیت و نانوپرلیت است.

۳-۵-۳- تجزیه AFM

برای مطالعه بیشتر وضعیت بافتی، ابعاد ذرات و وضعیت یکنواختی در نانوجاذبها از تجزیه AFM استفاده شد. میکروسکوپ نیروی اتمی یا AFM، یک تصویر توپولوژیکی از طریق حرکت منظم قلمی نوک تیز به طول $2\mu\text{m}$ در رأس یک پایه‌ی ثابت به شکل میله یا تیرک که در عرض سطحی در درون هوا یا مایع قرار گرفته است، نشان می‌دهد.

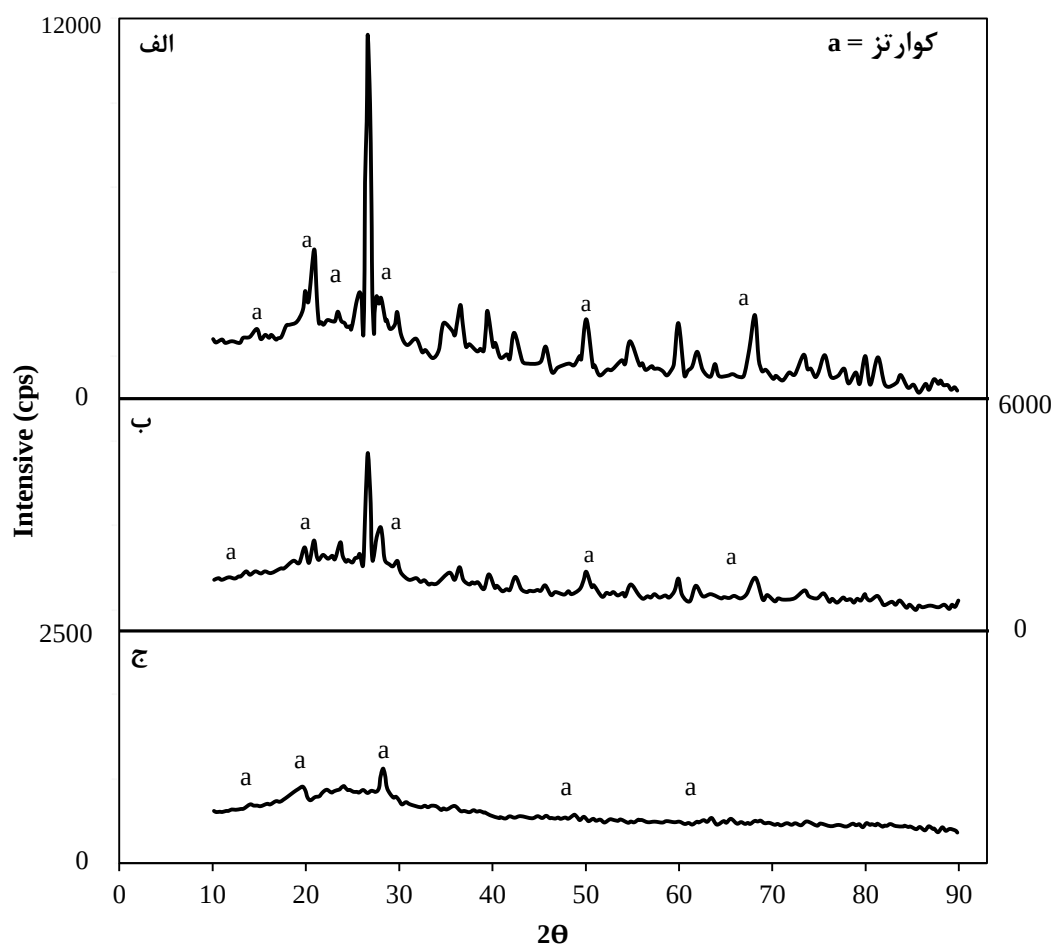
تصاویر AFM نانودیاتومیت، نانوکامپوزیت و نانوپرلیت در پژوهشگاه صنایع رنگ توسط دستگاه AFM مدل Dimension 3000 تهیه شده و در شکل ۳-۴ نشان داده شده است.



با توجه به نتایج تجزیه AFM نشان داده شده در شکل ۳-۴ می‌توان گفت که یکنواختی در نانودیاتومیت بیشتر از نانوکامپوزیت و نانوکامپوزیت هم تاحدی بیشتر از نانوپرلیت می‌باشد.

۳-۵-۴- تجزیه XRD

الگوی تجزیه پراش اشعه ایکس که با استفاده از دستگاه XRD مدل XMD300-Unisantس انجام شده، در شکل ۳-۵ نشان داده شده است. در این شکل پیک های اصلی همراه با ترکیب شیمیایی آنها مشخص شده است.

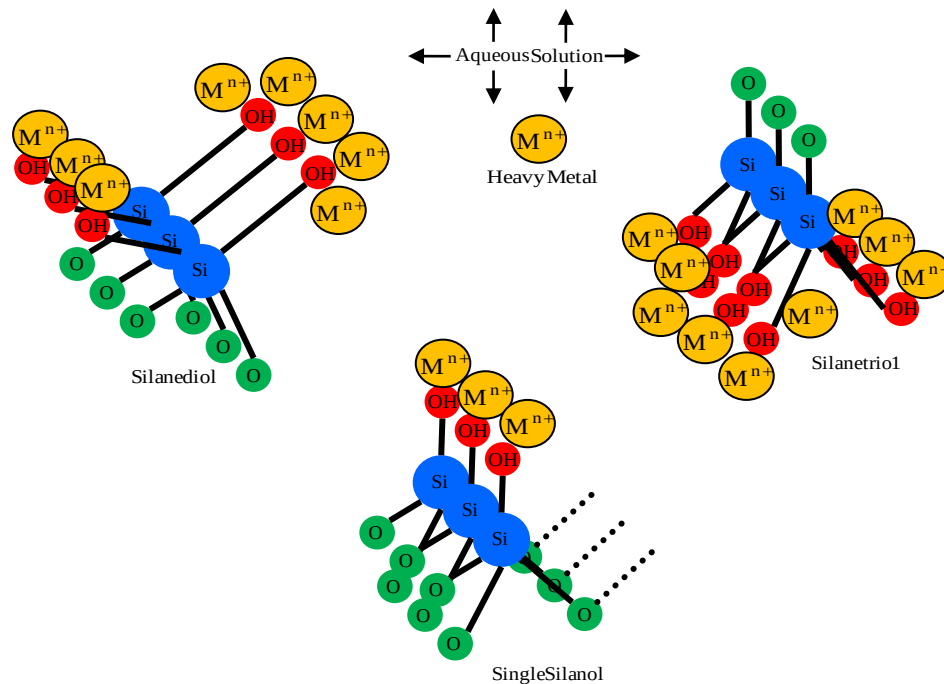


شکل (۳-۵): تجزیه XRD (الف) نانودیاتومیت، (ب) نانوکامپوزیت و (ج) نانوپرلیت.

در تجزیه XRD می توان میانگین اندازه تقریبی ذرات جاذب را با استفاده از رابطه شرر^۱ و از روی منحنی XRD در نیم پهنای بیشینه هر پیک و به کمک نرم افزار X'Pert HighScore تعیین کرد. با توجه به اینکه بخش اصلی تشکیل دهنده ترکیب هر سه جاذب سیلیس می باشد، لذا احتمالاً

^۱ Scherrer

مکانیسم حذف آلاینده‌ها از محیط آبی از طریق جذب سطحی با سیلیس بررسی و بیان می‌شود. جزء هیدروکسیل و سایت‌های اسیدی نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت به عنوان عاملی تعیین‌کننده و توجیه‌کننده در انجام فرآیند جذب سطحی مطرح است. ساختار سیلیس موجود در نانوجاذب‌ها و جزءهای هیدروکسیل مربوطه در شکل ۳-۶ نشان داده شده است.



شکل (۳-۶): ساختار سیلیس موجود در نانوجاذب‌ها و جزءهای هیدروکسیل (Yuan et al., 2010).

به طور کلی گروه‌های هیدروکسیل بر اساس ساختار مولکولی سیلیس و نحوه تشکیل پیوند به سه دسته سیلانول منفرد یا تک پیوندی، سیلانیدیول یا دو پیوندی و سیلان‌تریول یا سه پیوندی تقسیم می‌شوند (شکل ۳-۶).

همانگونه که گفته شد، بر اساس رابطه شرر می‌توان میانگین اندازه تقریبی ذرات جاذب را از روی پهنای پیک منحنی XRD در نیم‌پهنای بیشینه هر پیک مطابق با رابطه ۳-۱ تعیین کرد (Darshane et al., 2009):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۳-۱)$$

که در آن،

D اندازه ذره، β پهنای پیک در نصف بیشترین ارتفاع، λ طول موج اشعه X و برای دستگاه آنالیزکننده برابر $1/5444$ انگستروم است (مشخصه دستگاه XRD) و K عدد ثابتی معادل $10/89$ است. میانگین اندازه ذرات حاصل به صورت تخمینی و به کمک رابطه شرر و با استفاده از داده های تجزیه XRD مربوط به سه نانوجاذب دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت در جدول ۲-۳ آمده است.

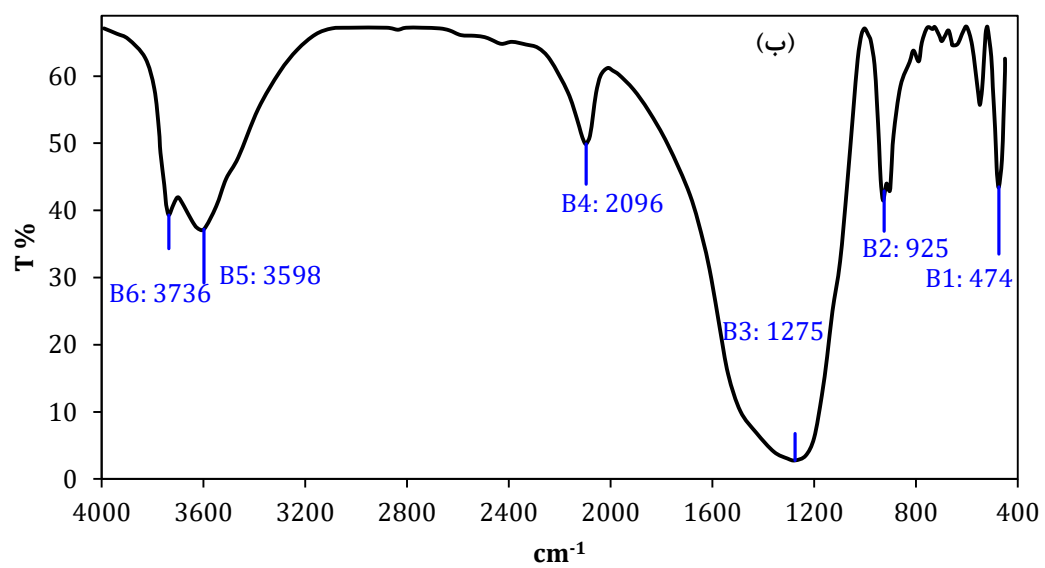
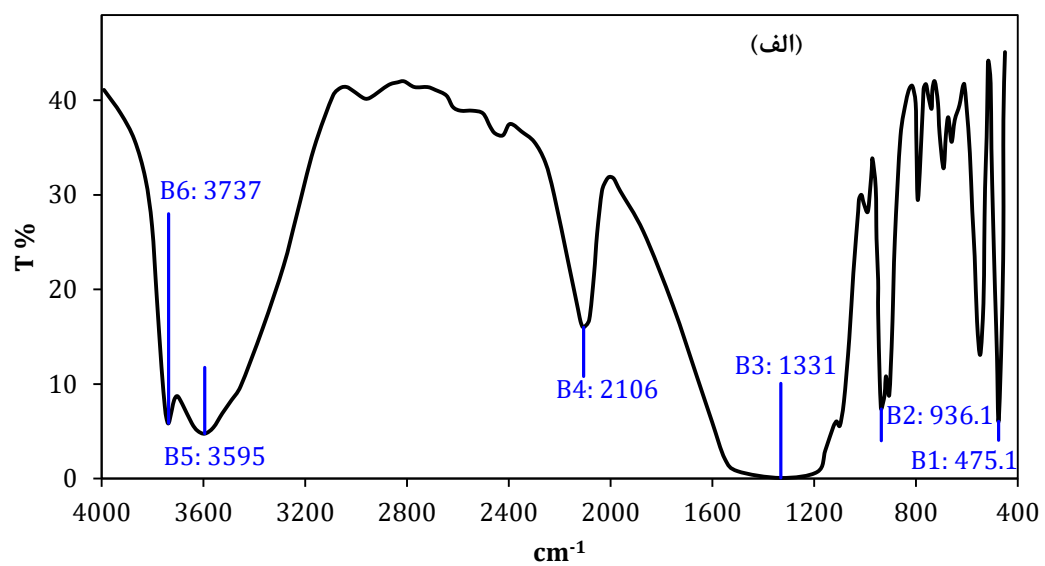
جدول (۲-۳): میانگین تخمینی اندازه ذرات بدست آمده از رابطه شرر و داده های تجزیه XRD.

اندازه ذره (nm)	جاذب
۲۷/۷۲	نانودیاتومیت
۳۴/۵۴	نانوکامپوزیت ۵۰ درصد دیاتومیت/پرلیت
۴۴/۱۴	نانوپرلیت

همانطور که از جدول ۲-۳ مشاهده می شود میانگین اندازه ذرات که از تجزیه XRD به دست آمده است به صورت نسبی با اندازه آنها که در تجزیه SEM و TEM مشاهده می شود، همخوانی دارد.

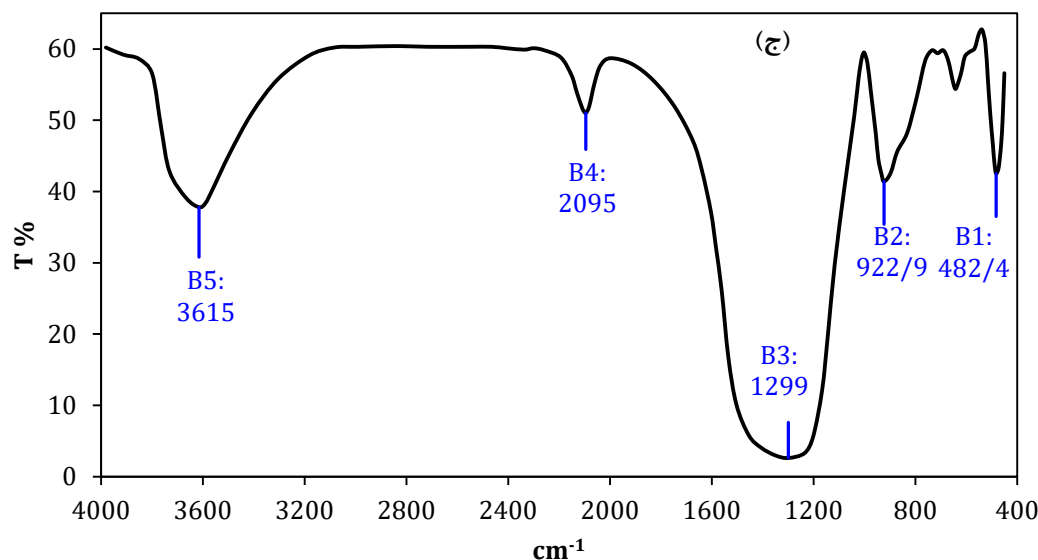
۳-۵-۵- تجزیه IR

تجزیه IR روشی مناسب برای بررسی تغییر ساختار شیمیایی مواد می باشد. تجزیه IR به منظور تعیین گروه عاملی یا گروه های عاملی مؤثر در فرآیند جذب سطحی در بازه $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ انجام می شود. در شکل ۷-۳ طیف IR مربوط به سه جاذب نانودیاتومیت، نانوکامپوزیت و نانوپرلیت در مدت زمان ۱ دقیقه آورده شده است.



شکل (۳-۷): طیف IR جاذب‌های (الف) نانودیاتومیت، (ب) نانوکامپوزیت و (ج) نانوپرلیت در زمان ۱ دقیقه.

ادامه شکل (۳-۷)



همانطور که از شکل ۳-۷ مشاهده می شود، در تجزیه IR نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت پنج باند جذبی مشترک اصلی در فواصل cm^{-1} ۴۸۲-۴۷۴ (B1)، cm^{-1} ۹۳۶/۱-۹۲۲ (B2)، cm^{-1} ۱۳۳۱-۱۲۷۵ (B3)، cm^{-1} ۲۱۰۶-۲۰۹۵ (B4) و cm^{-1} ۳۶۱۵-۳۵۹۵ (B5)، وجود دارد. یک باند جداگانه در نانودیاتومیت و نانوکامپوزیت مشاهده می شود که در نانوپرلیت مشاهده نمی شود که این باند در cm^{-1} ۳۷۴۶-۳۷۳۶ (B6) قرار دارد. باندهای B1 و B2 به ترتیب در ارتباط با حرکت کششی پیوند Si—O در مولکول های Si—O—Si و Si—O—Al است (Sodeyama et al., 1999). باند B3 مربوط به باند تغییر شکل مولکول های آب است (Roulia et al., 2006; Varuzhanyan et al., 2006). باند B4 مربوط به آب مولکولی جذب شده است (Sodeyama et al., 1999). باند B5 در ارتباط با افزایش کشش در پیوند هیدروکسیل موجود در باند هیدروژن و Si—OH آزاد است (Li and Tomozawa, 1994). شدت باندهای B3، B4 و B5 مشابه سایر کانی های سیلیکاته ای مانند توف ها و زئولیت ها کاملاً وابسته به محتوای آب در ساختمان مولکولی این مواد است. باند B6 هم مربوط به تغییر شکل مولکول آب جذب شده در فضای متخلخل درون دیاتومیت می باشد.

در واقع توسعه شبکه سیلیکاته در هر نوع فرآیندی شامل اصلاحات شیمیایی، فرآیندهای حرارتی و فرآیندهای مکانیکی مربوط به برجسته کردن و بهبود تأثیر گروه عاملی Si—OH و اصلاح ماده برای دست یافتن به بازدهی جذب بیشتر است. با توجه به مطالب گفته شده می‌توان به وضوح تأثیر گروه عاملی Si—OH را در باند B5 مشاهده و بررسی کرد. در بخش آزمایشگاهی، تجزیه IR مربوط به قبل و بعد از فرآیند جذب یون‌های فلزی آورده می‌شود.

۳-۵-۶- تجزیه BET

نتایج تجزیه BET برای تعیین سطح ویژه و تخلخل جاذب‌های نانودیاتومیت، نانوکامپوزیت و نانوپرلیت در جدول ۳-۳ ارائه شده است.

جدول (۳-۳): تجزیه BET برای تعیین سطح ویژه و تخلخل جاذب.

شماره	جاذب	مساحت ویژه (m^2/gr)	تخلخل %
۱	نانودیاتومیت	۱۱۹/۵	۵۸
۲	نانوکامپوزیت	۱۰۲/۱	۴۹
۳	نانوپرلیت	۸۹/۷	۴۱
۴	دیاتومیت خام	۸/۳	۲۸
۵	پرلیت خام	۳/۵	۲۲

همانطور که از جدول ۳-۳ مشخص است مقدار مساحت ویژه با کوچکتر شدن اندازه ذرات به شکل چشمگیری افزایش می‌یابد، که باعث افزایش بازدهی فرآیند جذب آلاینده‌ها می‌شود. با توجه به جدول ۳-۳ می‌توان سطح ویژه (S) جاذب‌های نانودیاتومیت، نانوکامپوزیت، نانوپرلیت، دیاتومیت خام و پرلیت خام را به عنوان عاملی مؤثر در فرآیند جذب بررسی مقایسه کرد.

با در نظر گرفتن تجزیه های SEM، TEM، AFM، IR، XRF، XRD و BET و تفسیر صحیح آنها،

نکات جالبی به دست می آید که عبارت است از:

- با توجه به تجزیه های SEM، TEM و AFM

○ ذرات نانودیاتومیت به صورت ریز، کروی و یکنواخت می باشند.

○ ذرات نانوپرلیت به صورت دانه ای و ناهموار می باشند.

○ ذرات نانوکامپوزیت به صورت حدواسط ذرات نانودیاتومیت و ذرات نانوپرلیت می باشند.

- با توجه به تجزیه XRF

○ سیلیس جزء اصلی تشکیل دهنده نانوجاذب های پرلیت، دیاتومیت و کامپوزیت است و

حدوداً بیش از ۶۰ درصد این جاذب ها را تشکیل می دهد. پس می توان سیلیس را عامل

اصلی جذب آلاینده ها دانست.

- با توجه به تجزیه IR

○ تنها گروه عاملی نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت که آلاینده های محلول را

جذب می کند، گروه عاملی Si-OH است که در باند B5 قرار دارد.

- با توجه به تجزیه XRD و رابطه شرر

○ اندازه ذرات در حد نانو و کمتر از ۱۰۰ نانومتر است.

- با توجه به تجزیه BET

○ مقایسه تخلخل (n) و مساحت ویژه (S) جاذب ها به صورت زیر است:

پرلیت S > دیاتومیت S > (نانوپرلیت) S > (نانوکامپوزیت) S > (نانودیاتومیت) S

(خام) (خام)

پرلیت n > دیاتومیت n > (نانوپرلیت) n > (نانوکامپوزیت) n > (نانودیاتومیت) n

(خام) (خام)

و در نهایت می‌توان گفت که با در نظر گرفتن آنالیزهای XRD, XRF, IR, AFM, TEM, SEM و BET و تفسیر صحیح آنها، احتمالاً کارایی جذب (Ads) نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت برای جذب یون‌های فلزی از زهاب به صورت زیر باشد:

Ads (نانوپرلیت) > Ads (نانوکامپوزیت) > Ads (نانودیاتومیت)

برای تحقیق و اثبات این موضوع و همچنین جهت دستیابی به یک سیستم تصفیه مناسب و بهینه، در ادامه مطالعات آزمایشگاهی انجام شده در پژوهشگاه صنایع رنگ ارائه شده است.

۳-۶- بررسی‌های آزمایشگاهی

در این بخش ابتدا آزمایش جذب سطحی فلزات سنگین مس (II)، آهن (II)، منگنز (II)، کرم (III)، نیکل (II) و کادمیم (II) موجود در محلول مصنوعی بر روی سه جاذب نانودیاتومیت، نانوکامپوزیت و نانوپرلیت بررسی شده است. سپس آزمایش جذب سطحی یون‌های موجود در زهاب واقعی معدن با استفاده از جاذب‌های نانودیاتومیت و نانوپرلیت انجام شده است.

۳-۶-۱- جذب سطحی فلزات سنگین مس (II)، آهن (II)، منگنز (II)، کرم (III)، نیکل (II) و کادمیم (II) بر روی نانودیاتومیت، نانوکامپوزیت و نانوپرلیت در سیستم ناپیوسته

در سیستم ناپیوسته تأثیر پارامترهای زیر در فرآیند جذب سطحی فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفته و بهینه می‌شوند.

pH -

- مقدار جاذب (g)

- غلظت محلول حاوی آلاینده (ppm) و زمان تماس (min)

- دما (C°)

با بررسی هر کدام از پارامترهای فوق (با تغییر یک پارامتر و ثابت نگه داشتن بقیه پارامترها) برای فلزات سنگین مختلف، مقدار بهینه هر پارامتر مشخص شده و با فراهم نمودن کلیه شرایط برای جاذب، میزان جذب نهایی تعیین شد و نانو پودر تهیه شده جهت تعیین میزان کارایی آن به عنوان جاذب مورد ارزیابی قرار گرفت.

۳-۶-۲- بررسی و بهینه سازی مقدار pH

ابتدا یک محلول با غلظت ۱۰۰۰ ppm از انحلال نمک های $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ، $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ، $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ و $\text{CdSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ و یک لیتر آب مقطر دوبار تقطیر شده تهیه گردید و برای تهیه کردن محلول با غلظت دلخواه از محلول مادر مطابق ذیل استفاده می شود.

برای تهیه محلول های استاندارد از هر فلز، یک نمک انتخاب کرده و از آن محلولی با غلظت ۱۰۰۰ ppm طبق رابطه ۳-۲ تهیه می گردد:

$$(۳-۲) \quad (\text{عدد اتمی} / \text{جرم مولکولی}) \times ۱۰۰۰ = \text{میلی گرم نمک مورد}$$

این محلول که غلظت آن ۱۰۰۰ ppm است، محلول مادر نام دارد. این مقدار نمک فلز را در بالون ژوژه یک لیتری ریخته، به حجم رسانده و محلول با غلظت ۱۰۰۰ ppm تهیه می شود. با استفاده از محلول مادر و به کمک رابطه ۳-۳ هر محلولی با هر غلظتی قابل تهیه است.

$$(۳-۳) \quad N_1 V_1 = N_2 V_2$$

که در رابطه (۳-۳): N_1 = غلظت محلول مادر، N_2 = غلظت محلولی که از محلول مادر تهیه می شود، V_1 = حجمی که از محلول مادر برداشته باشد، V_2 = حجم ظرفی که در آن محلول ریخته می شود. اطلاعات مورد نیاز برای ۶ فلز و تهیه محلول مادر آنها در جدول ۳-۴ ارائه شده است.

جدول (۳-۴): اطلاعات مورد نیاز شامل جرم مولکولی و عدد اتمی برای تهیه محلول مادر ۶ فلز.

فلز	Fe(II)	Mn(II)	Cu(II)	Cd(II)	Ni(II)	Cr(III)
نمک فلز	FeCl ₂ .4H ₂ O	MnSO ₄ .4H ₂ O	CuCl ₂ .2H ₂ O	3CdSO ₄ .8H ₂ O	NiSO ₄ .6H ₂ O	K ₂ Cr ₂ O ₇
جرم مولکولی نمک (g/mol)	۱۹۸/۸۱	۲۲۳/۰۶	۱۷۰/۴۸	۷۶۹/۵۵	۲۶۲/۸۵	۲۶۴/۱۹
عدد اتمی فلز	۵۵/۸۵	۵۴/۹۴	۶۳/۵۵	۱۱۲/۴۱	۵۸/۶۹	۵۱/۱۰

برای تنظیم pH از سود ۰/۱۰ M و اسیدکلریدریک ۱/۰۰ M استفاده شده است. در مرحله بعد، نانوجاذب به محلول زهاب شبیه سازی شده اضافه شد و مخلوط به مدت کافی با سرعت ۴۰۰ rpm با استفاده از یک سیستم مغناطیسی همزده شد. پس از زمان های ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه عملیات اختلاط متوقف گردید. در زمان های مختلف، جاذب با استفاده از سانتریفوژ در دور حدود rpm ۴۰۰۰ از مخلوط جدا گردید و مایع باقی مانده از نظر میزان حذف آلاینده به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل PG-900 مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل که نشان دهنده درصد جذب (R%) و همچنین سرعت عمل نانوذرات است، به کمک رابطه ۳-۴ بدست می آید.

$$R \% = (C_0 - C_e) * 100 / C_0 \quad (۳-۴)$$

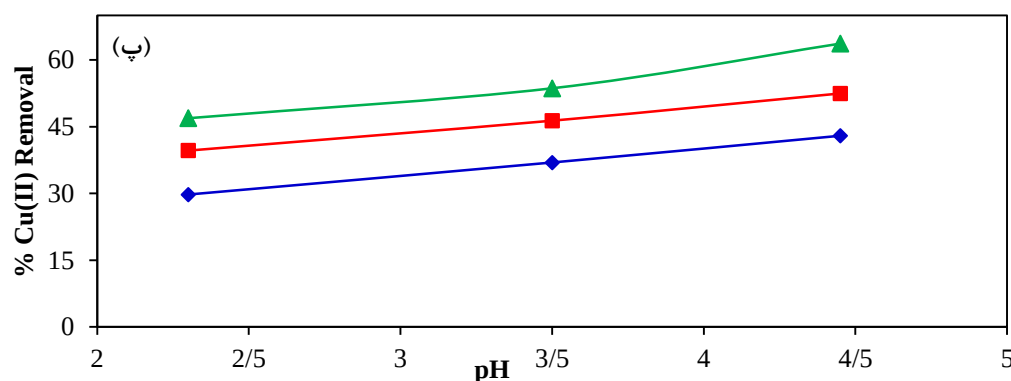
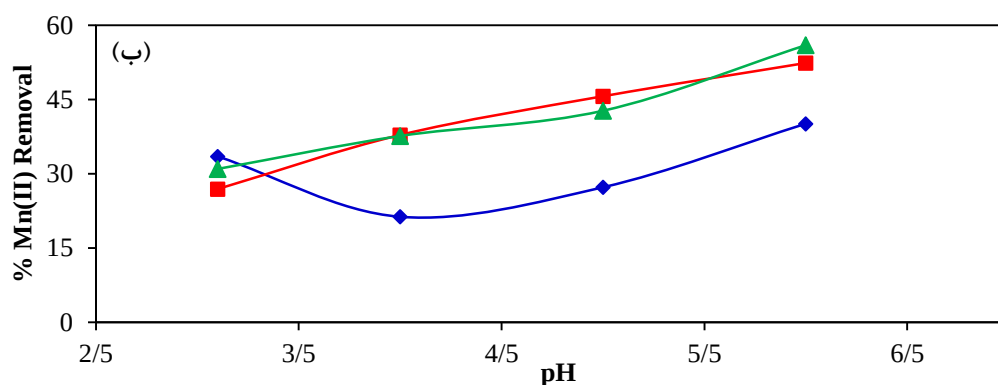
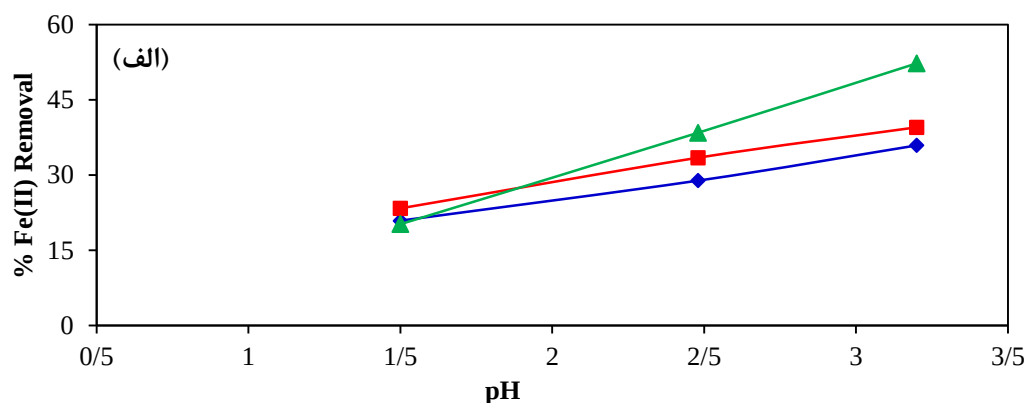
که در آن:

C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی محلول در زمان t برحسب دقیقه می باشد.

در مرحله اول برای آزمایش نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت، از ۲۵ ml محلول با غلظت ۵۰/۰۰ ppm و مقادیر pH کمتر از ۳/۵۰ برای یون آهن (II)، مقادیر pH کمتر از ۶/۲۰ برای یون منگنز (II)، مقادیر pH کمتر از ۴/۵۰ برای مس (II)، مقادیر pH کمتر از ۶/۰۰ برای یون های نیکل (II) و کادمیم (II) در دمای محیط (حدود ۲۵ °C) استفاده شد. زیرا در مقادیر pH غیر از مقادیر ذکر شده، ترسیب نمک شروع شده و نمک دیگر به صورت محلول نمی ماند. همچنین ذکر این نکته

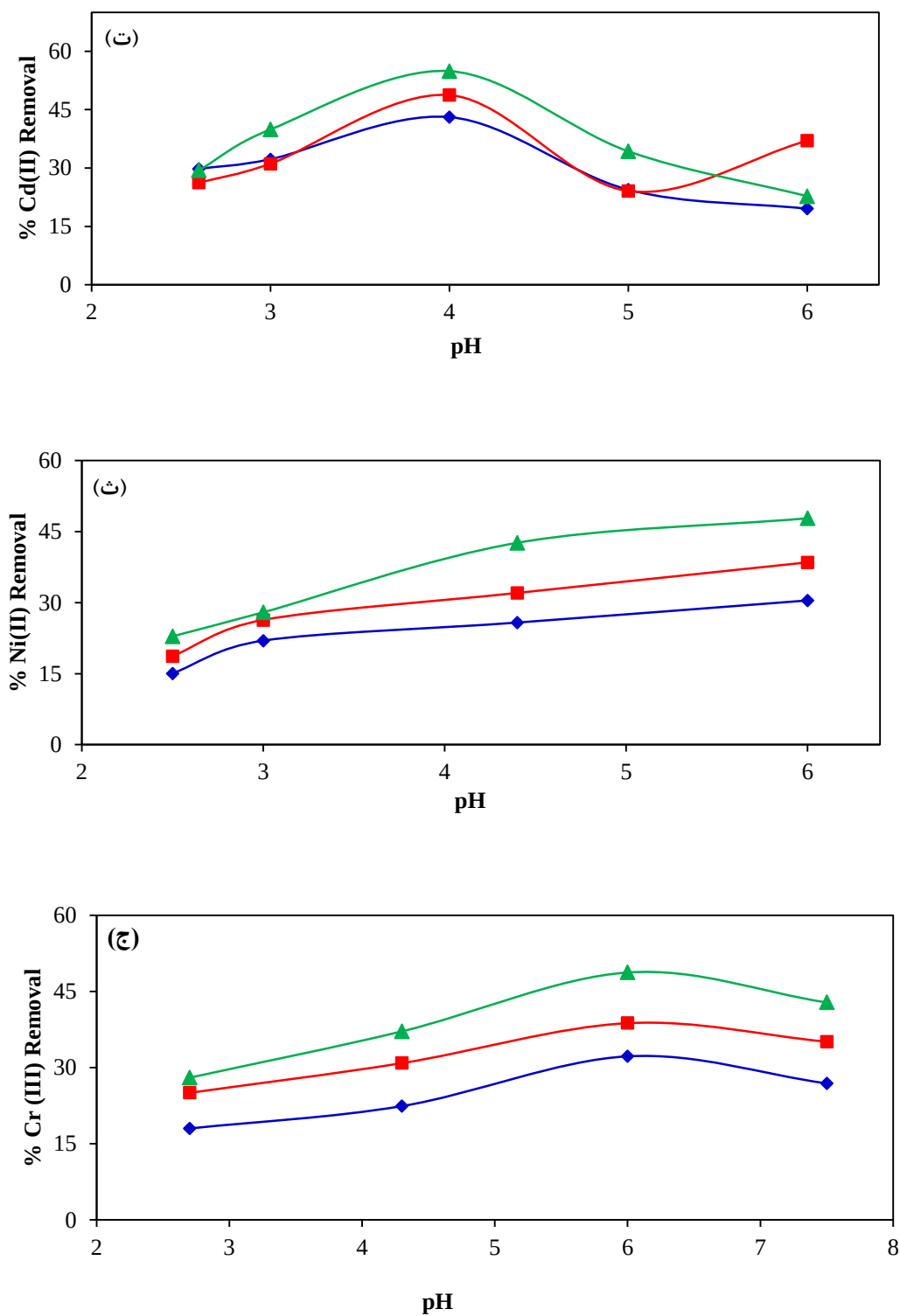
ضروری است که یون کرم (III) در تمام مقادیر pH به صورت محلول باقی می‌ماند. در این مطالعه به میزان ۰/۱۰۰۰ گرم جاذب استفاده شده است.

نتایج بهینه‌سازی پارامتر pH برای جذب یون‌های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) توسط نانوذرات دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت در شکل ۳-۸ آورده شده است.



شکل ۳-۸: بهینه‌سازی پارامتر pH برای جذب یون‌های آهن (II) (الف)، منگنز (II) (ب)، مس (II) (پ)، کادمیم (II) (ت)، نیکل (II) (ث) و کرم (III) (ج) توسط نانوذرات دیاتومیت (▲)، کامپوزیت (■) و پرلیت (♦).

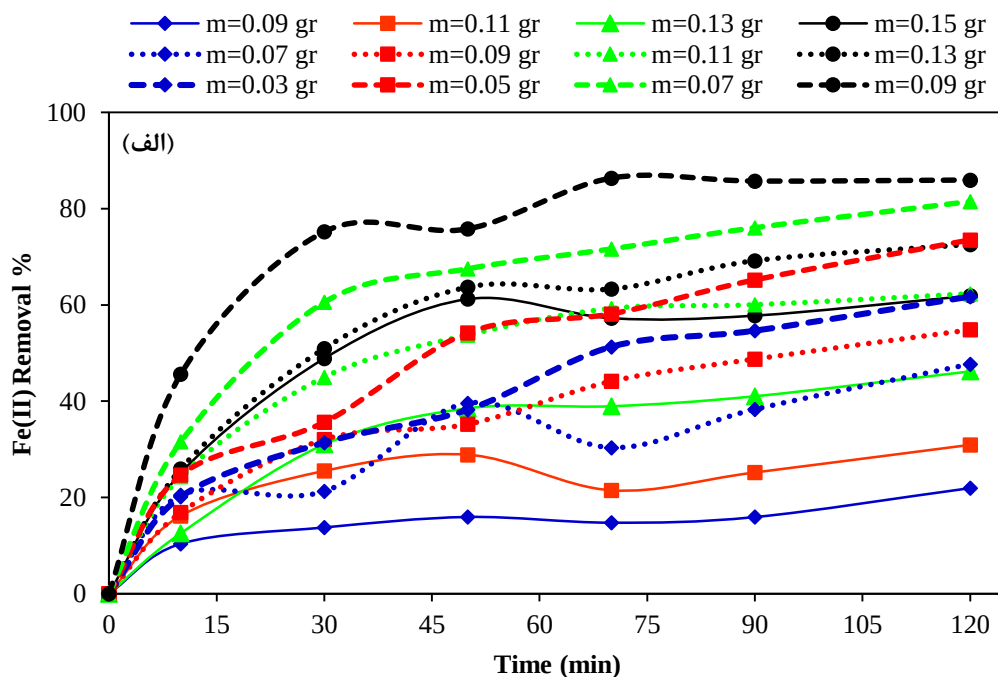
ادامه شکل (۳-۸):



با توجه به شکل ۳-۸ برای جذب یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) توسط نانوذرات دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت مقدار بهینه پارامتر pH به ترتیب ۶/۰۰، ۴/۴۵، ۴/۰۰، ۶/۰۰ و ۶/۰۰ تعیین شده است.

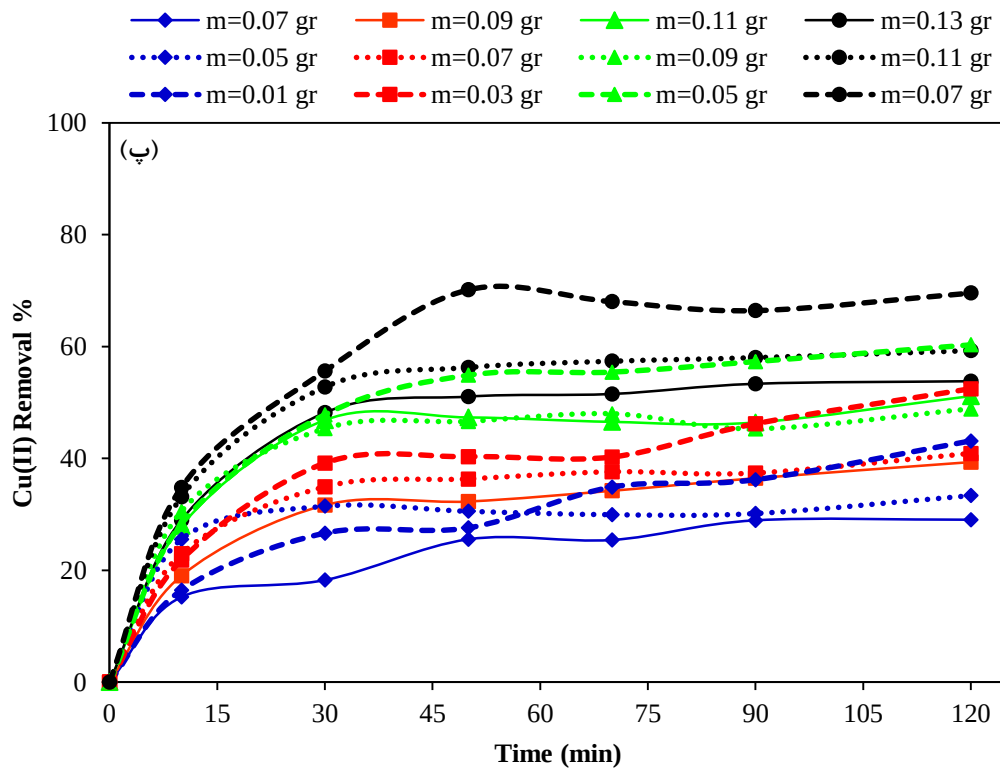
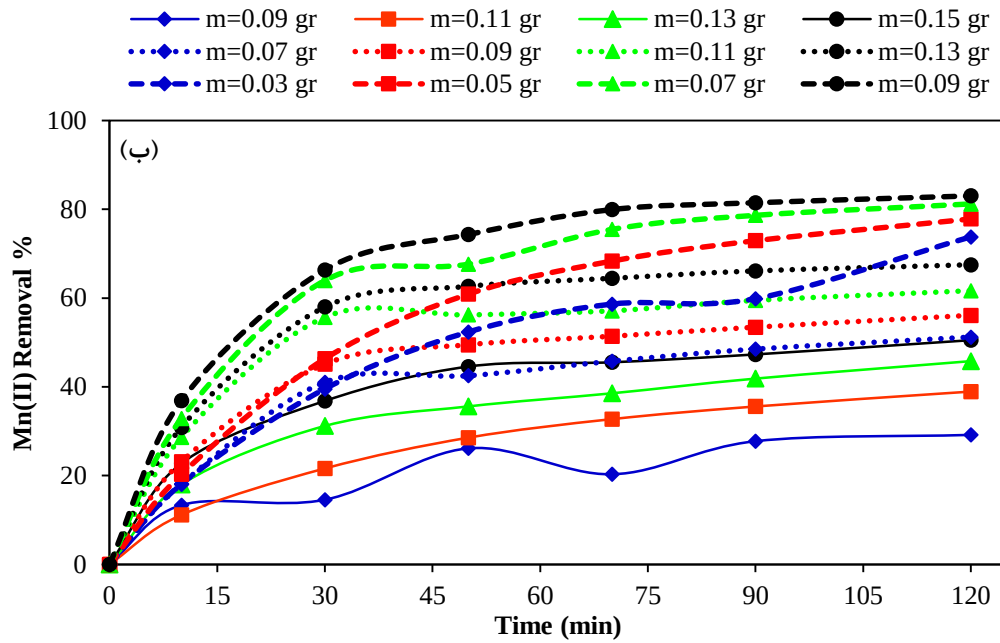
۳-۶-۳- بررسی و بهینه سازی مقدار جاذب

در این قسمت وابستگی میزان جذب فلزات سنگین به مقادیر وزنی نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت مورد بررسی قرار گرفته است. برای بررسی و بهینه سازی مقدار جذب، فلزات سنگین با غلظت ۵۰/۰۰ ppm در دمای ۲۵ °C و دور همزن ۴۰۰ rpm و دور سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm در مقادیر pH بهینه شده، برای مقادیر ۰/۰۱۰-۰/۲۱۰ گرم (بسته به نوع جاذب و نوع یون) از نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت برای جذب یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) از فاز آبی مورد استفاده قرار گرفتند. بررسی تأثیر جرم جاذب در شکل ۳-۹ آورده شده است.

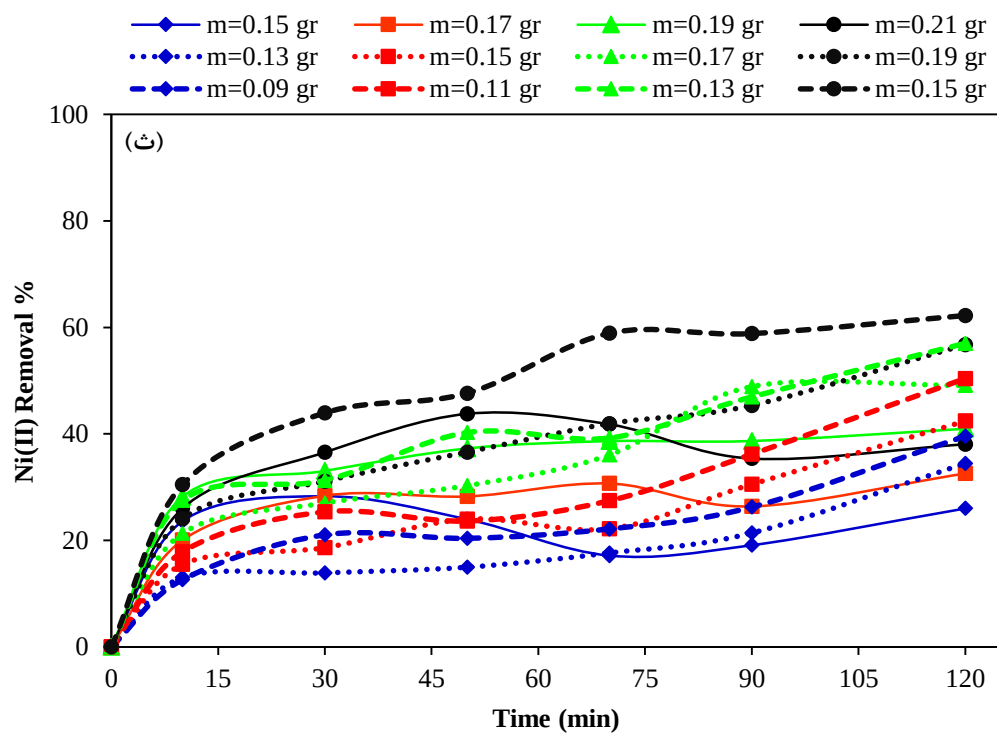
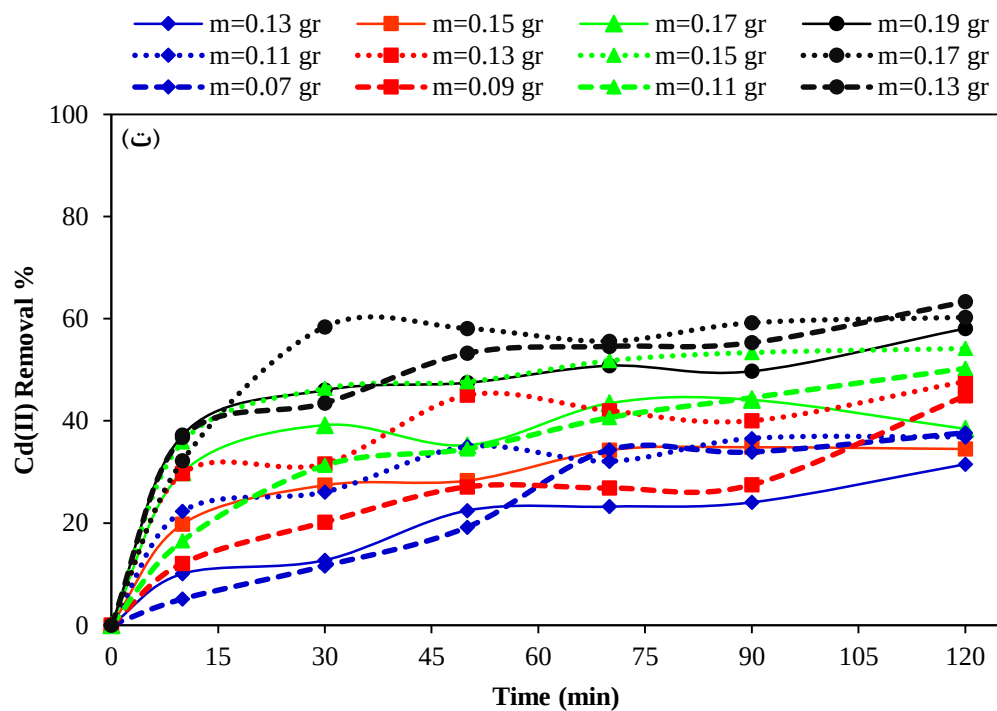


شکل (۳-۹): بررسی تأثیر پارامتر جرم نانوجاذب های دیاتومیت (— — —)، کامپوزیت (.....) و پرلیت (————) برای جذب یون های آهن (II) (الف)، منگنز (II) (ب)، مس (II) (پ)، کادمیم (II) (ت)، نیکل (II) (ث) و کرم (III) (ج).

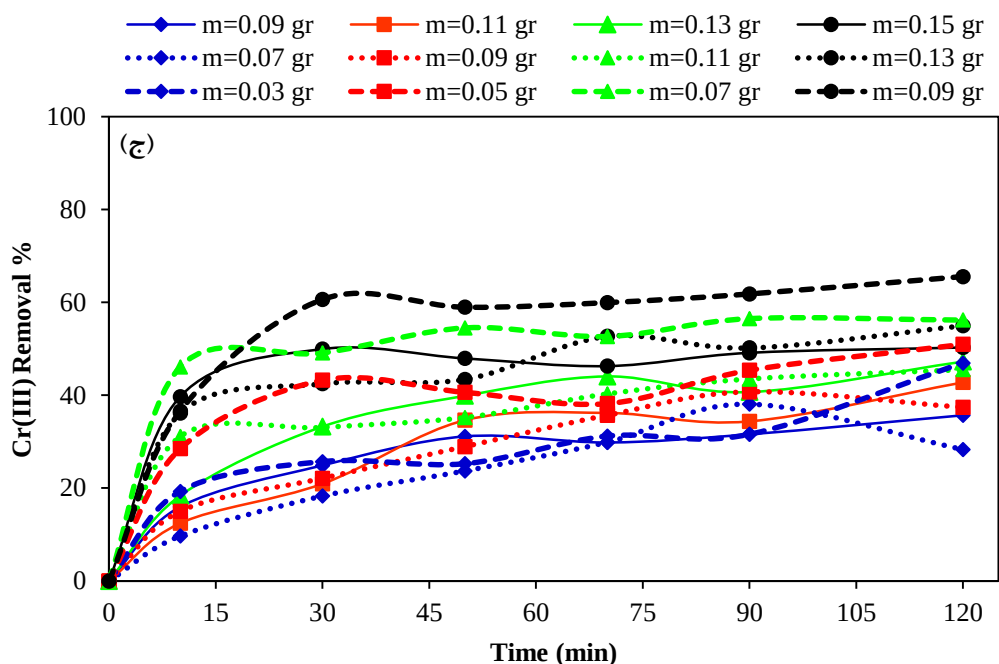
ادامه شکل (۳-۹):



ادامه شکل (۳-۹):



ادامه شکل (۳-۹):



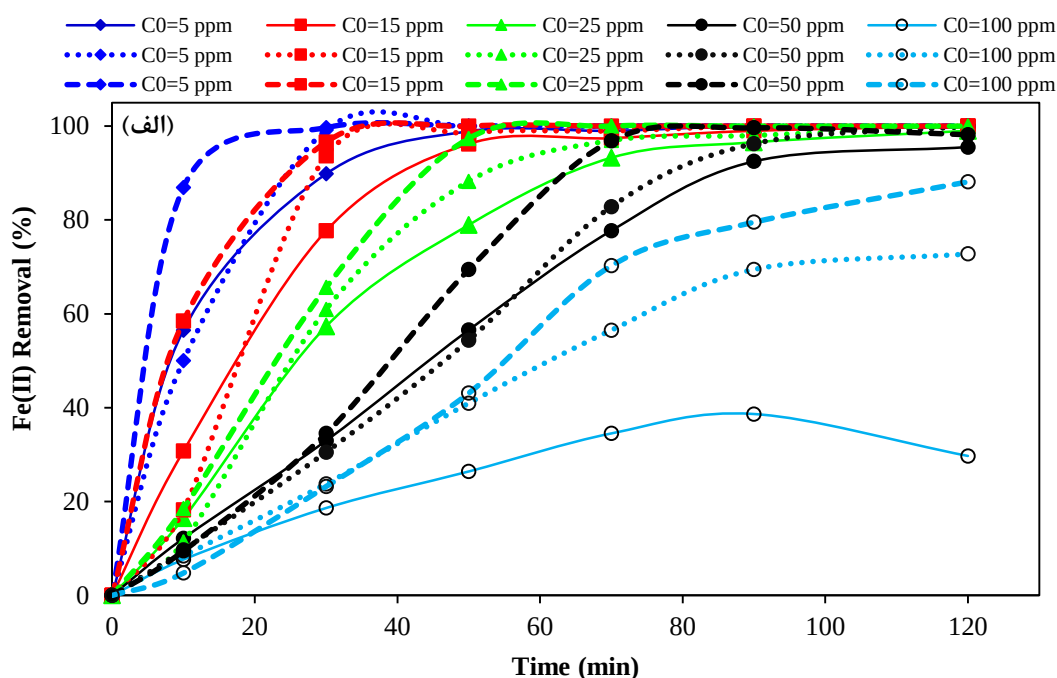
با توجه به شکل ۳-۹ با افزایش مقدار نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت مقدار جذب یون‌های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) روند صعودی دارد. بنابراین برای بررسی تغییرات دیگر پارامترها روی فرآیند جذب از مقادیر جرم مشخص شده در جدول ۳-۵ استفاده می‌شود.

جدول (۳-۵): میزان جاذب (گرم) و جذب یون‌های محلول (درصد).

یون	نانودیاتومیت (g) - میزان جذب (%)	نانوکامپوزیت (g) - میزان جذب (%)	نانوپرلیت (g) - میزان جذب (%)
Fe(II)	۸۵/۹۳ - ۰/۰۷۰	۷۲/۵۵ - ۰/۱۳۰	۶۱/۹ - ۰/۱۵۰
Mn(II)	۸۱/۲ - ۰/۰۹۰	۶۷/۵۱ - ۰/۱۳۰	۵۰/۵۱ - ۰/۱۵۰
Cu(II)	۶۹/۵۸ - ۰/۰۷۰	۵۹/۳ - ۰/۱۱۰	۵۱/۱۵ - ۰/۱۱۰
Cd(II)	۶۳/۳ - ۰/۱۳۰	۶۰/۲۴ - ۰/۱۷۰	۵۸/۰۷ - ۰/۱۹۰
Ni(II)	۶۲/۲۲ - ۰/۱۵۰	۵۶/۷۳ - ۰/۱۹۰	۴۰/۹۶ - ۰/۱۹۰
Cr(III)	۶۵/۵۵ - ۰/۰۹۰	۵۴/۹۷ - ۰/۱۳۰	۵۰/۲۷ - ۰/۱۵۰

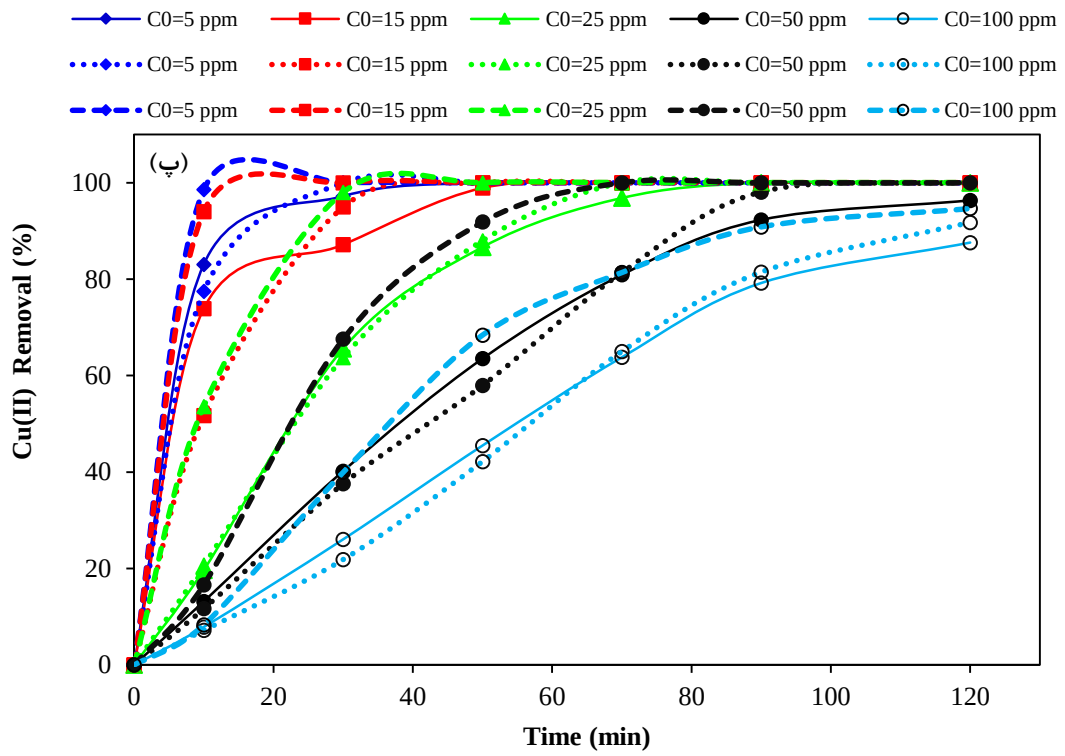
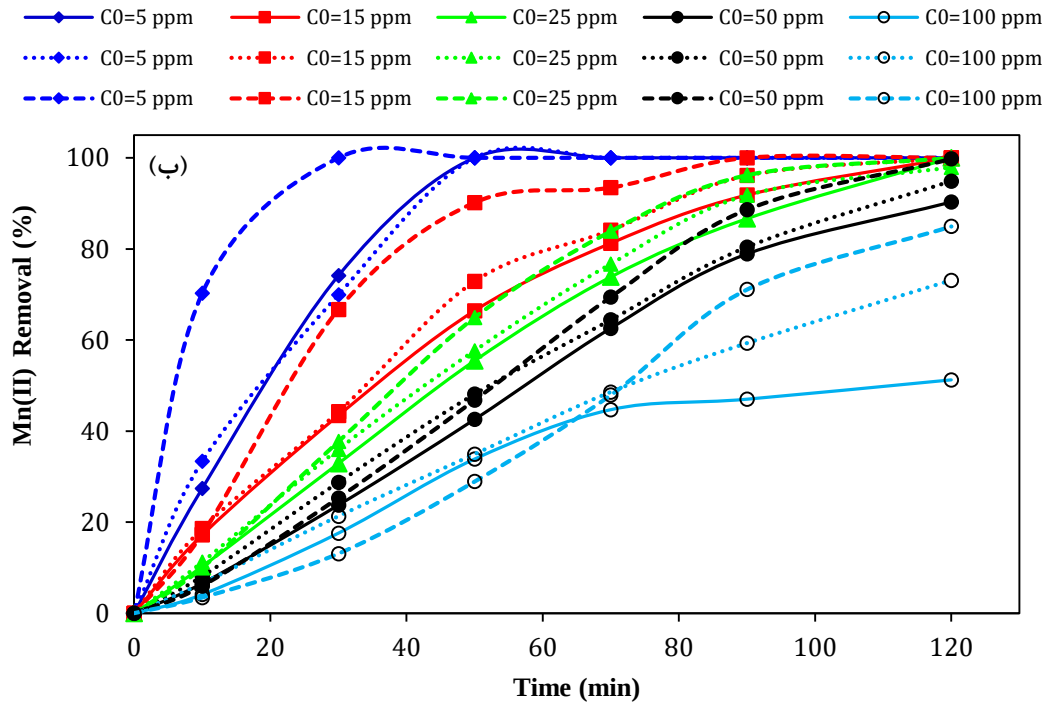
۳-۶-۴- بررسی غلظت یون های فلزی

تأثیر تغییر غلظت های اولیه یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) و همچنین زمان جذب بر روی فرآیند جذب سطحی توسط نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت در غلظت های ۵، ۱۵، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ ppm، دمای 25°C ، دور همزن ۴۰۰ rpm، دور سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm در مقادیر pH بهینه و جرم بهینه مورد بررسی قرار گرفته است، که نتایج در شکل ۳-۱۰ آورده شده است.

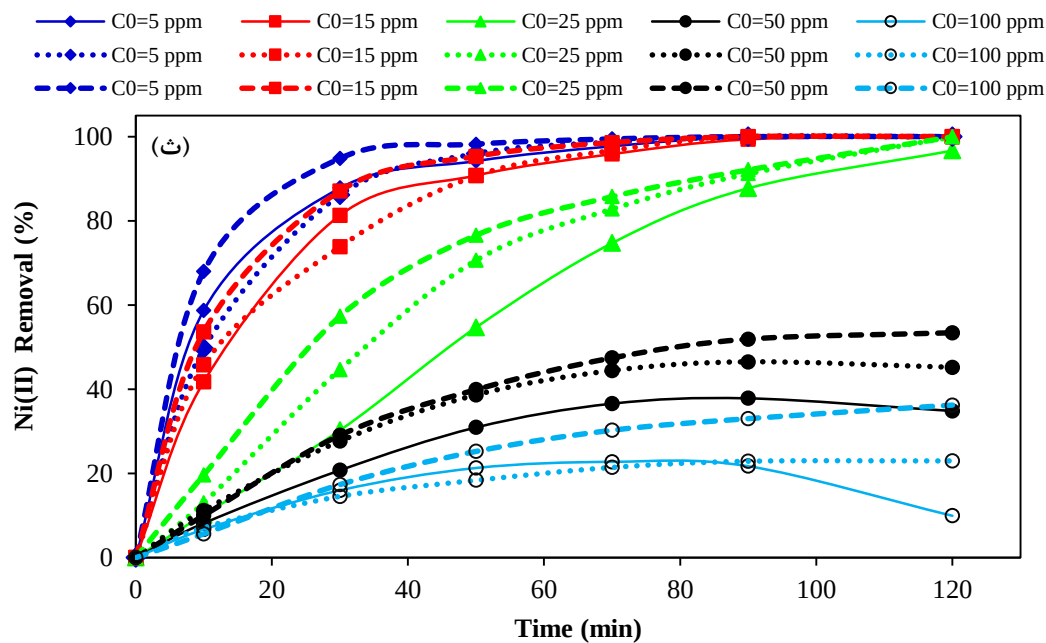
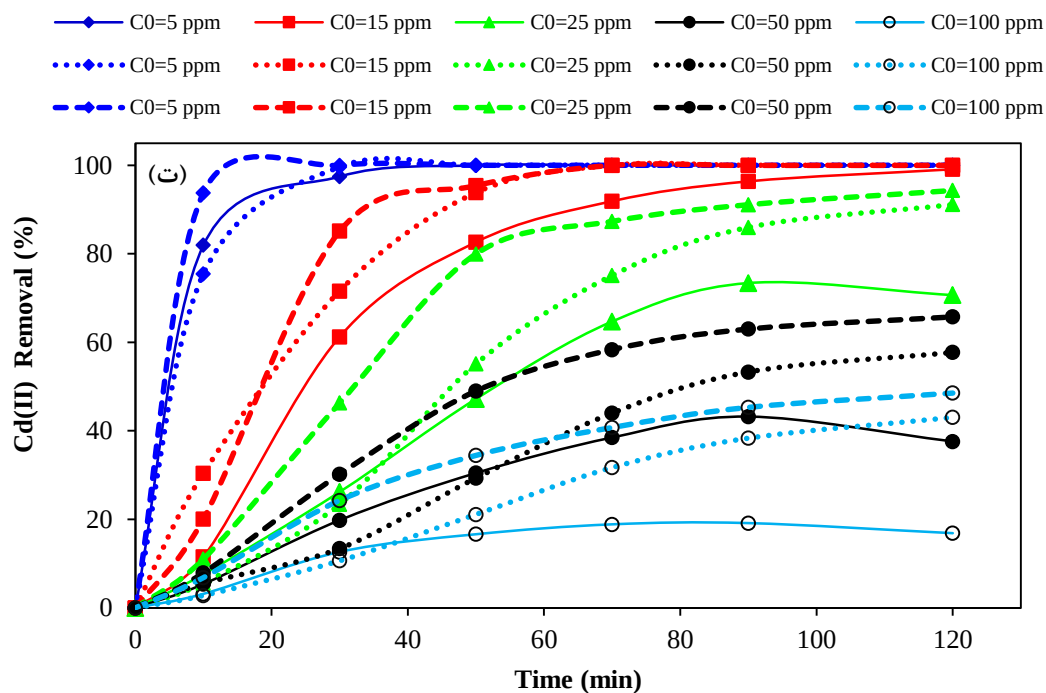


شکل (۳-۱۰): بررسی تغییر غلظت (۵ $\approx$ ppm، ۱۵ $\approx$ ppm، ۲۵ $\approx$ ppm، ۵۰ $\approx$ ppm و ۱۰۰ $\approx$ ppm) یون های فلزی و زمان جذب بر فرآیند جذب سطحی یون های آهن (II) (الف)، منگنز (II) (ب)، مس (II) (پ)، کادمیم (II) (ت)، نیکل (II) (ث) و کرم (III) (ج) توسط نانوجاذب های دیاتومیت (---)، کامپوزیت (.....) و پرلیت (—).

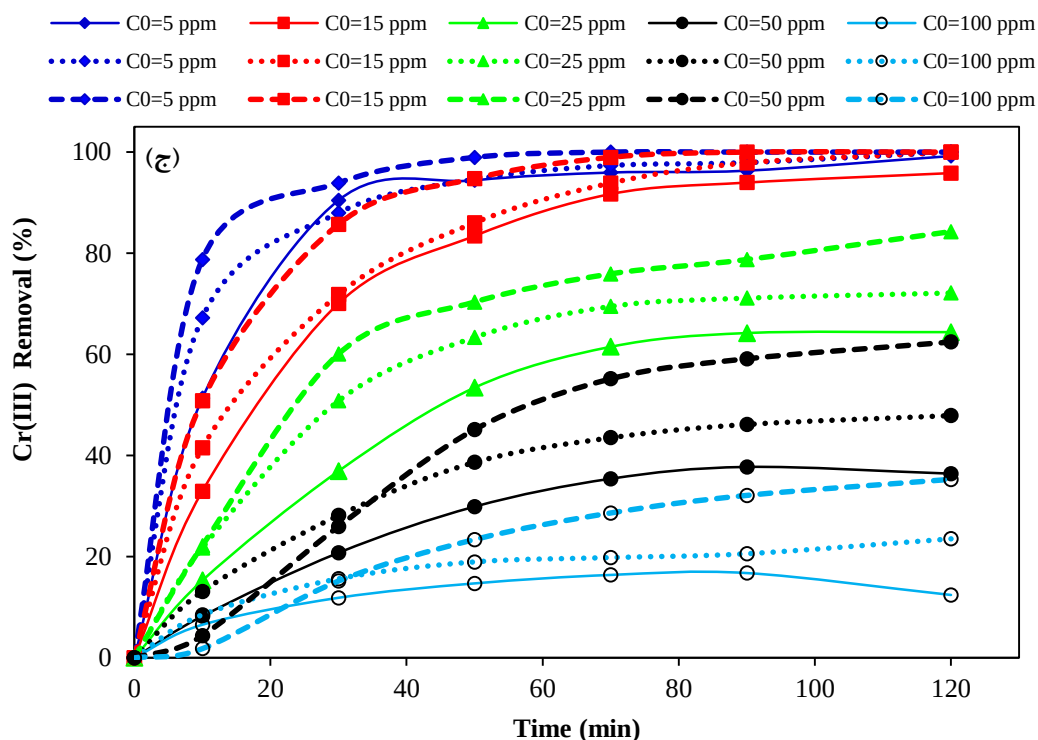
ادامه شکل (۳-۱۰):



ادامه شکل (۳-۱۰):



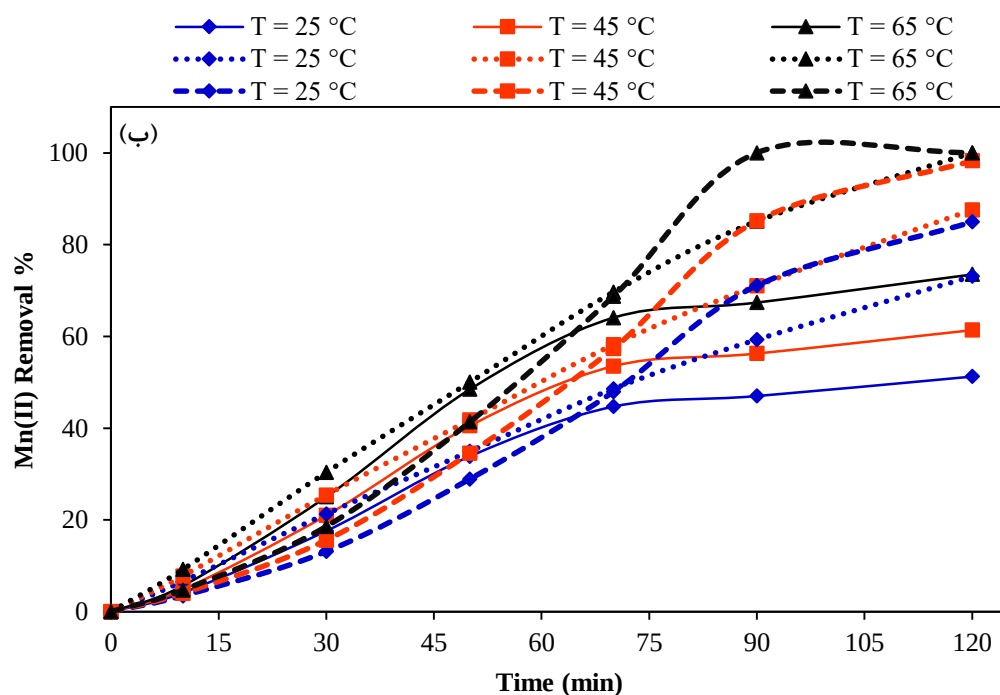
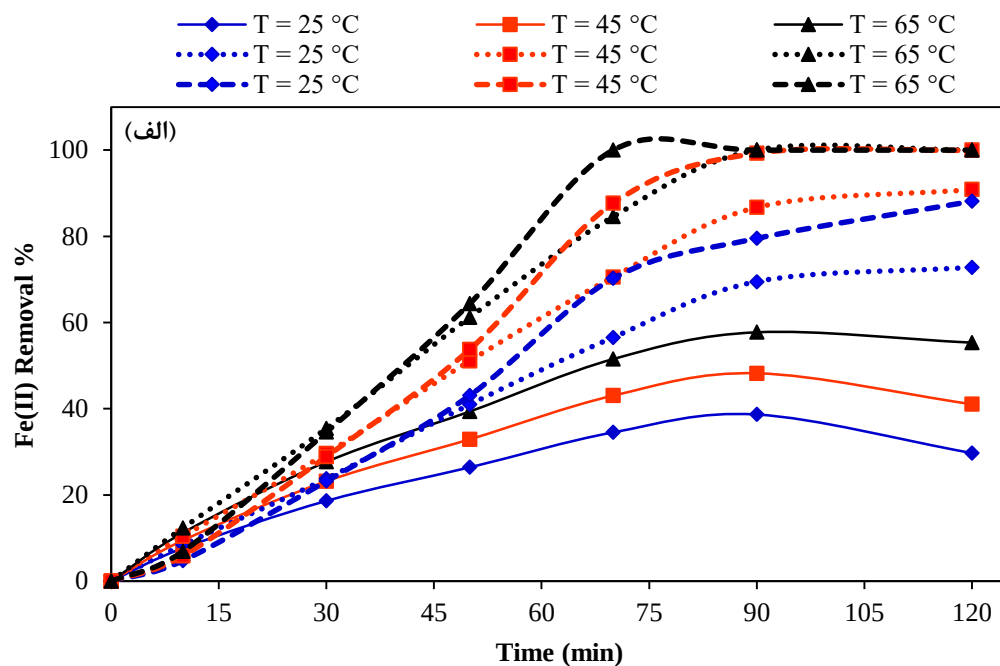
ادامه شکل (۳-۱۰):



با توجه به شکل ۳-۱۰ تغییر غلظت‌های اولیه یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، pH بهینه، مقدار جاذب مشخص شده در جدول ۳-۵ بررسی شده است. شکل ۳-۱۰ تأیید می‌کند که با افزایش غلظت، میزان جذب یون‌ها کاهش می‌یابد. این مسئله با افزایش همزمان یا جداگانه هر دو عامل جرم جاذب و زمان جذب قابل افزایش است.

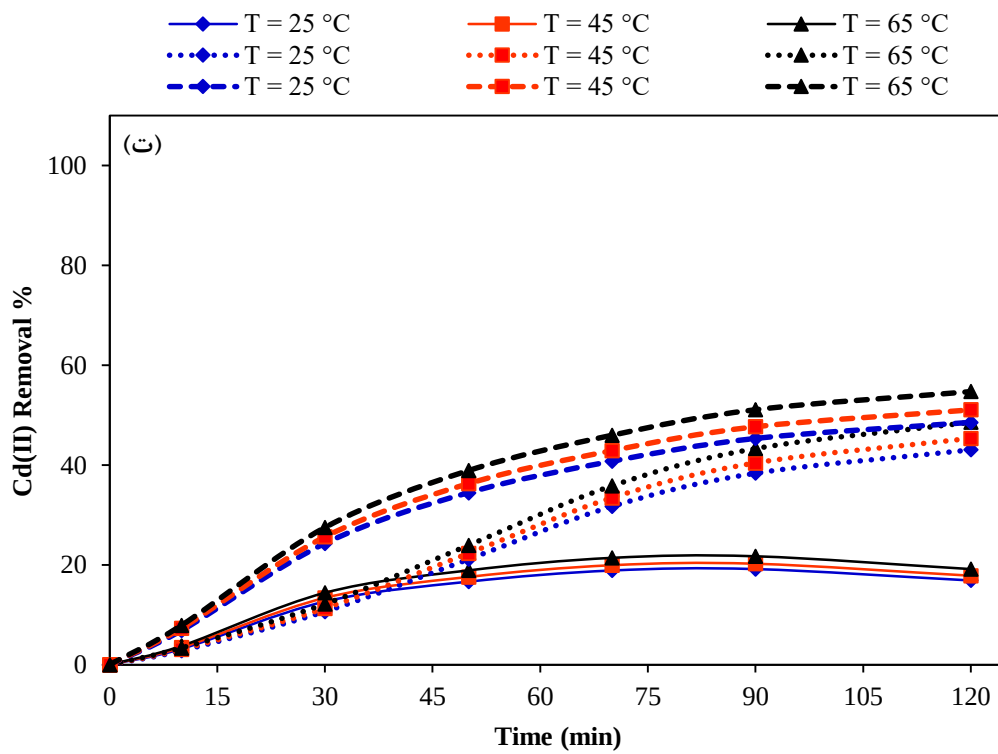
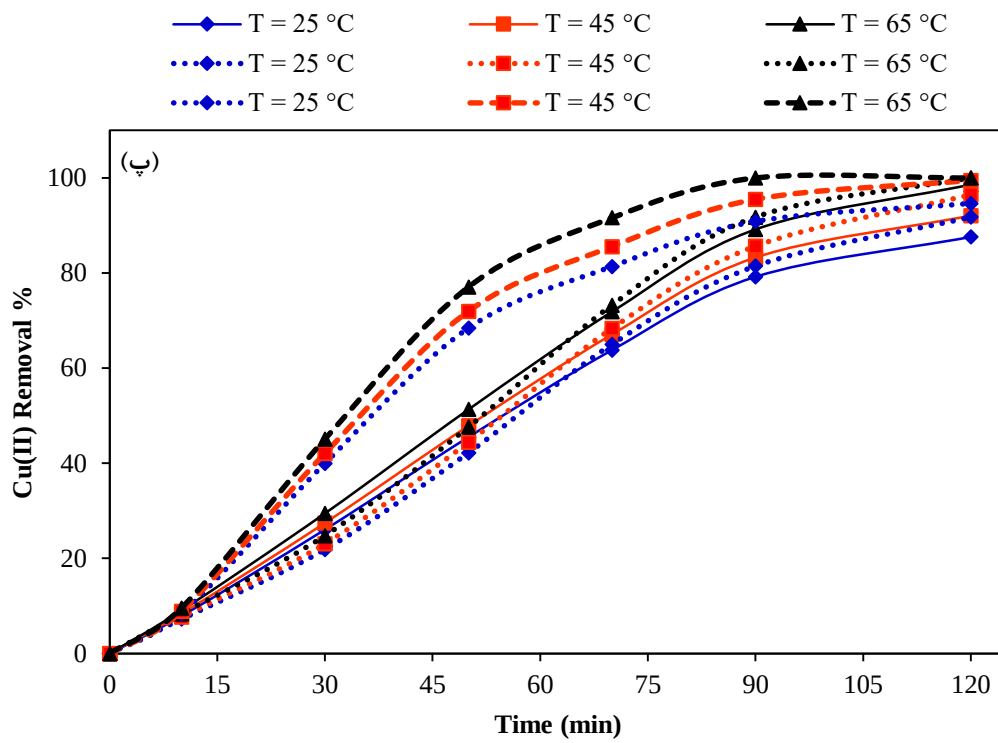
۳-۶-۵- بررسی اثر دما

تأثیر تغییر عامل دما بر فرآیند جذب سطحی یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) بر روی نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت، در دماهای ۲۵، ۴۵ و ۶۵ درجه سانتی‌گراد، دور همزن ۴۰۰ rpm، دور سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm، pH بهینه، جرم بهینه، غلظت ۵۰/۱۰۰ ppm، زمان ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج در شکل ۳-۱۱ ارائه داده شده است.

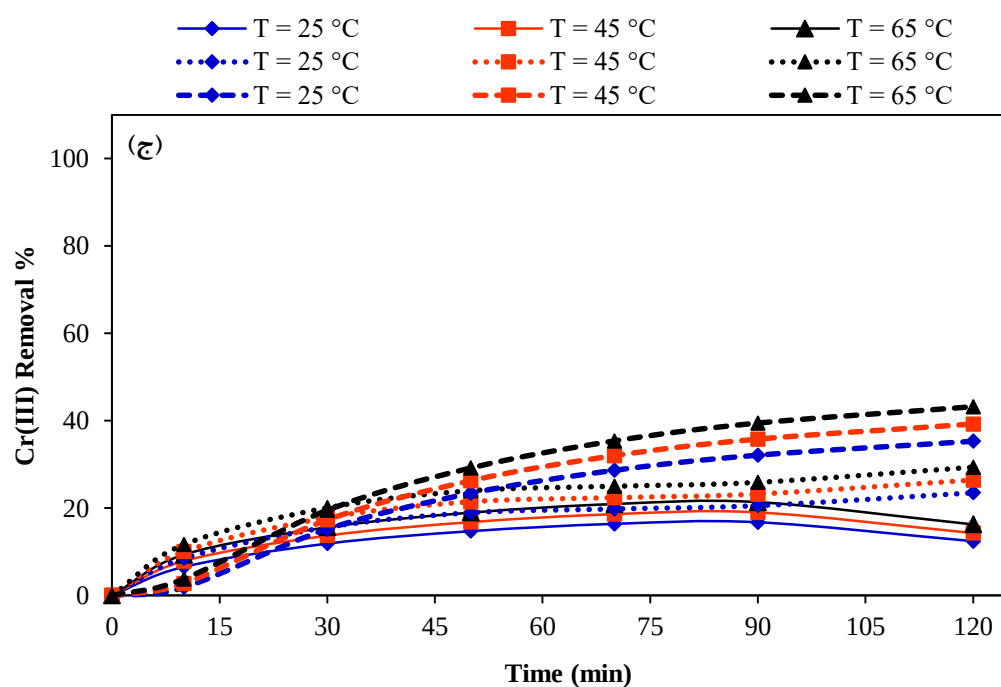
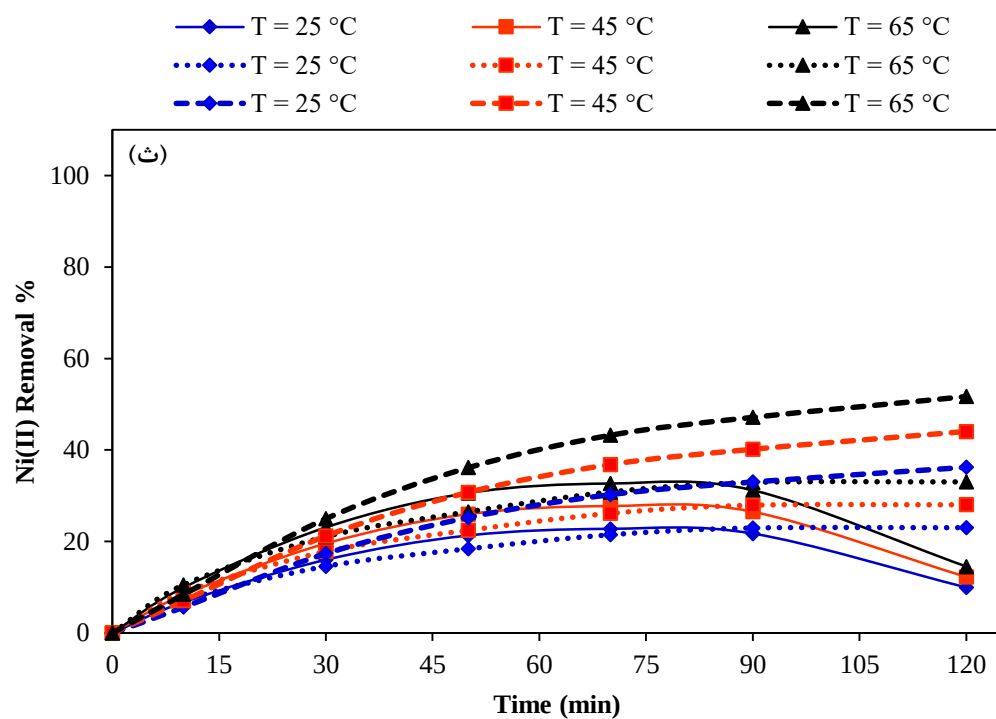


شکل (۱۱-۳): تأثیر تغییر دما (۲۵ °C، ۴۵ °C و ۶۵ °C) بر فرآیند جذب سطحی یون های آهن (II) (الف)، منگنز (II) (ب)، مس (II) (پ)، کادمیم (II) (ت)، نیکل (II) (ث) و کرم (III) (ج) توسط نانوجاذب های دیاتومیت (---)، کامپوزیت (.....) و پرلیت (—).

ادامه شکل (۳-۱۱):

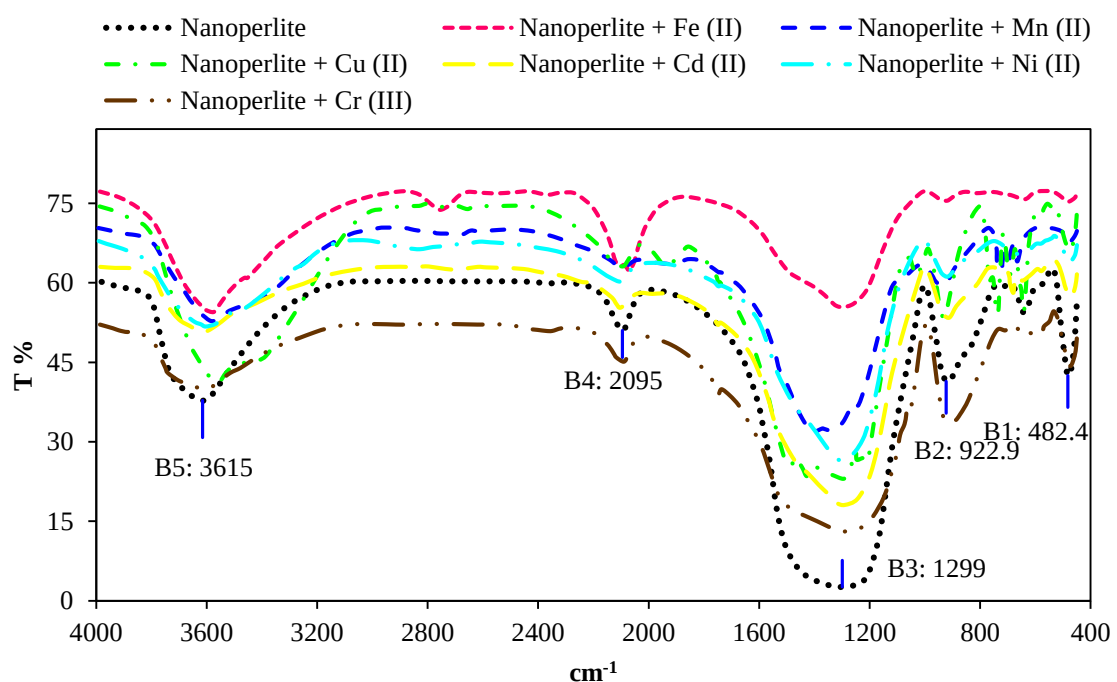


ادامه شکل (۳-۱۱):



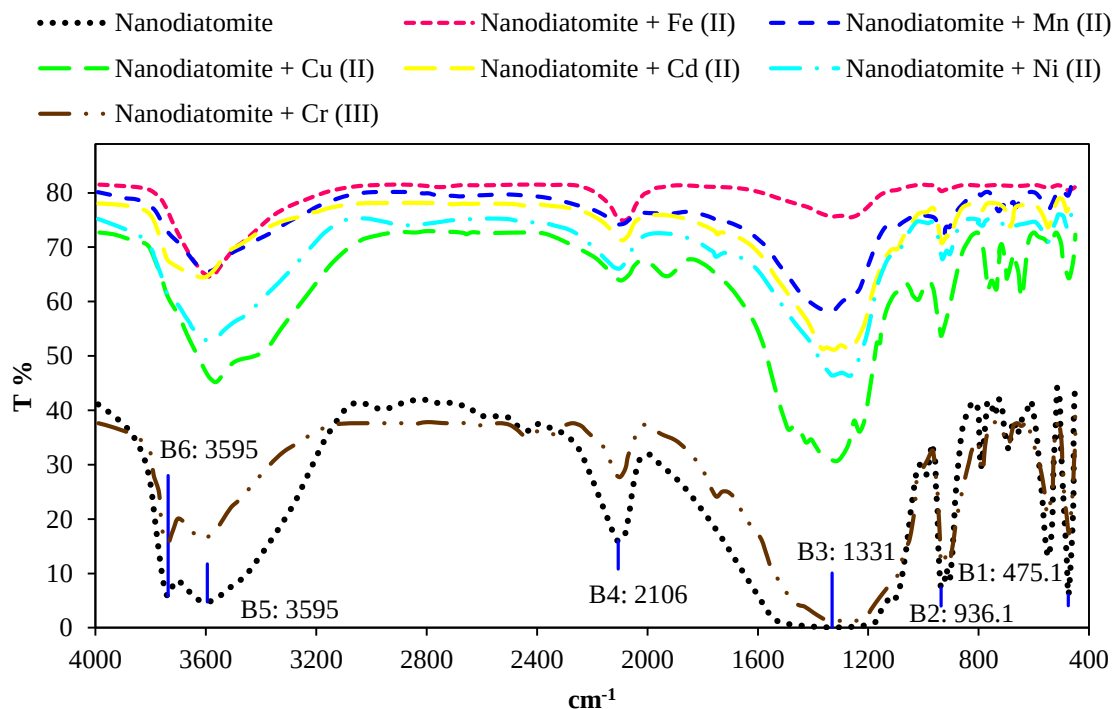
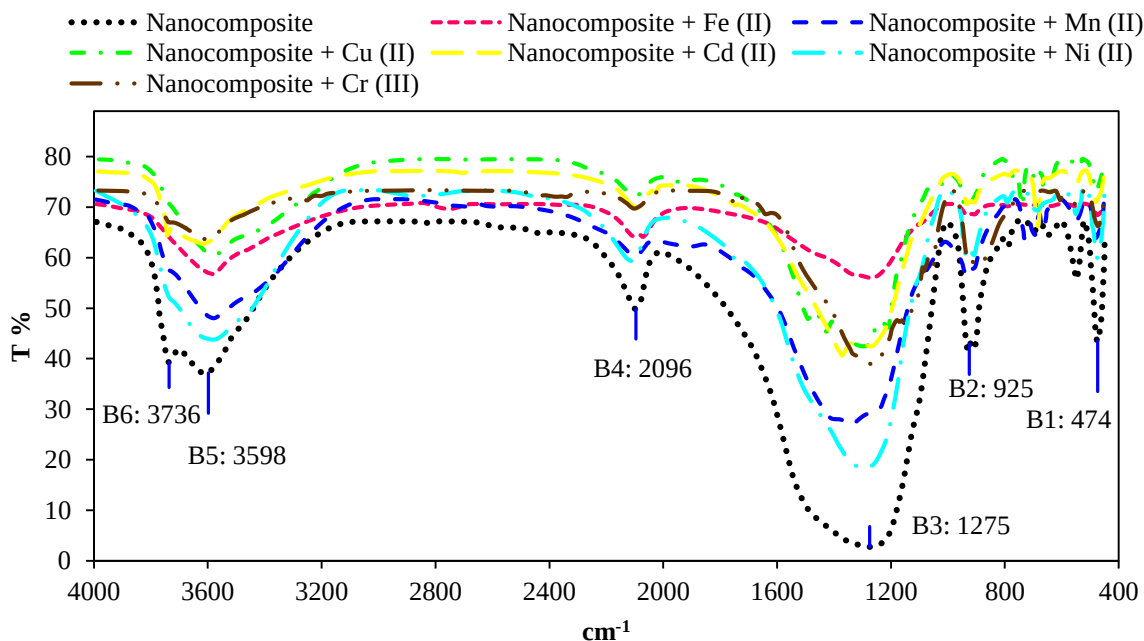
با توجه به شکل ۳-۱۱ می‌توان به وضوح دریافت که افزایش دما باعث افزایش میزان جذب سطحی یون‌های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) بر روی نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت می‌شود. این موضوع در بخش محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی با استفاده از بیان گرماگیری واکنش جذب سطحی قابل توجیه است.

با توجه به اینکه تجزیه IR بعد از انجام فرآیند جذب بر روی جاذب‌های آلوده نیز انجام می‌شود، لذا تجزیه IR مربوط به نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت بعد از فرآیند جذب یون‌های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) انجام شده و تفاوت طیف تجزیه IR قبل و بعد از فرآیند جذب در سیستم ناپیوسته مقایسه شده و در شکل ۳-۱۲ نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۲): مقایسه طیف تجزیه IR نانوجاذب‌های پرلیت (الف)، کامپوزیت (ب) و دیاتومیت (ج) قبل و بعد از فرآیند جذب یون‌های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) در سیستم ناپیوسته، در نمودارها طیف IR نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت قبل از جذب به صورت نقطه چین (.....) و پایین‌ترین طیف است.

ادامه شکل (۳-۱۲):



در شکل ۳-۱۲ به وضوح دیده می‌شود که جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) توسط نانوذرات دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت باعث ضعیف شدن باند B5 یا همان باند Si-OH در منحنی IR می‌شود. تفسیر این وضعیت به این شکل است که سایت‌های جذب نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت توسط یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) پر شده است. این افت در جاذب نانودیاتومیت به شکل شدیدتری دیده می‌شود، که این دلالت بر قدرت جذب بیشتر نانودیاتومیت نسبت به دو جاذب دیگر دارد. زیرا سایت‌های جذب نانودیاتومیت بیشتر با یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) پر شده‌اند.

۳-۷-۱- ایزوترم و سینتیک جذب سطحی یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) بر روی نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت

در این بخش ابتدا ایزوترم و سپس سینتیک جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) بر روی نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت مورد بررسی قرار گرفته است.

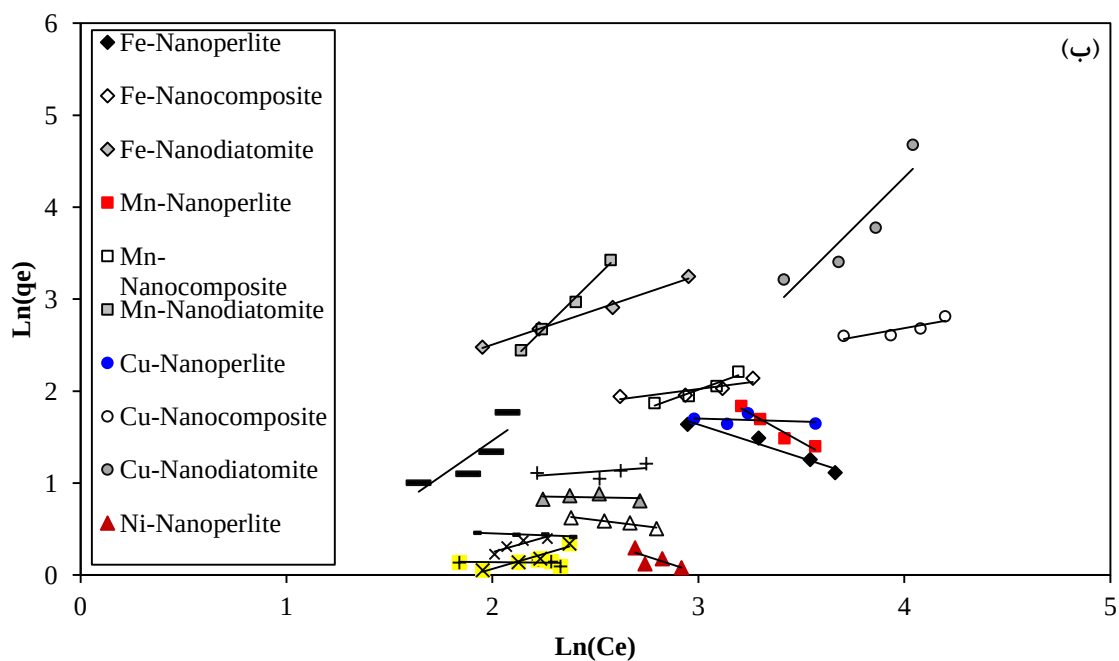
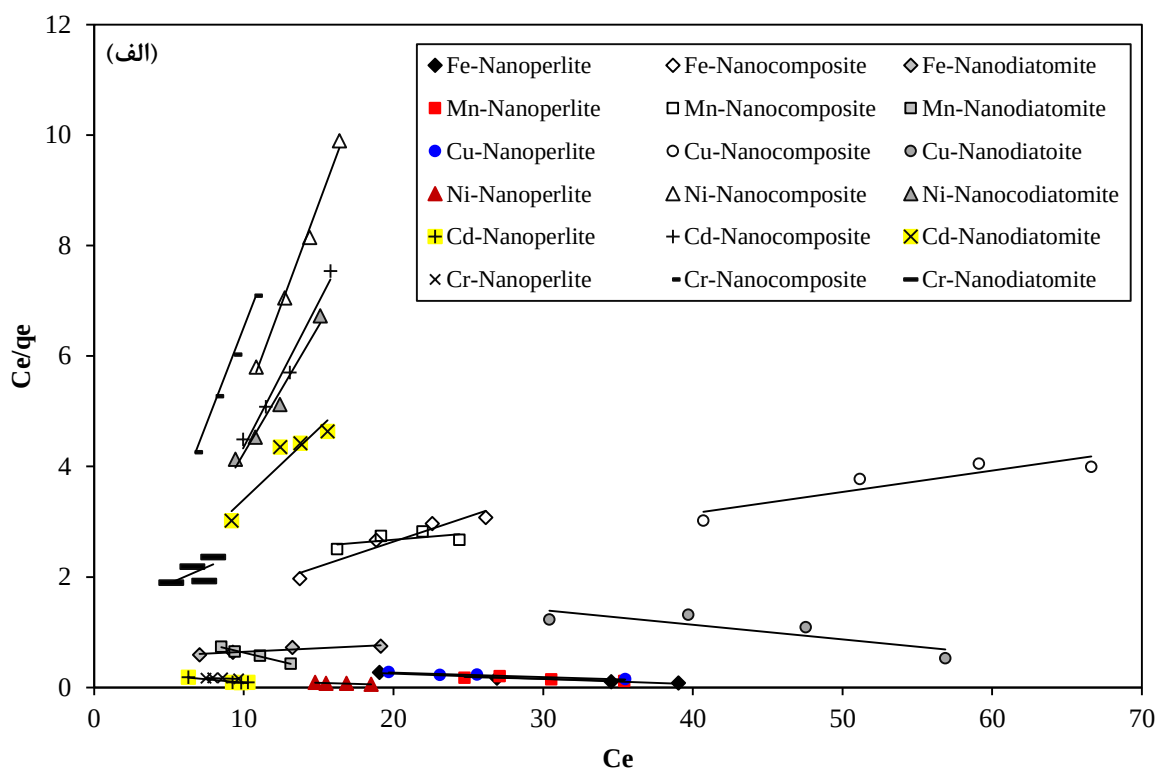
۳-۷-۱- ایزوترم جذب سطحی

ایزوترم جذب اطلاعات ارزشمندی در ارتباط با بهینه‌سازی استفاده از جاذب‌ها فراهم می‌کند. میزان تمایل بین جذب‌شونده و جاذب، انرژی پیوند و ظرفیت جذب به کمک ایزوترم‌های جذب قابل محاسبه است (Ijagbemi et al., 2009). بنابراین در این بخش ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفته است. معادلات ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در جدول ۳-۶ آورده شده است.

جدول (۳-۶): مدل های ایزوترم، شکل خطی آنها و نحوه رسم نمودار آن.

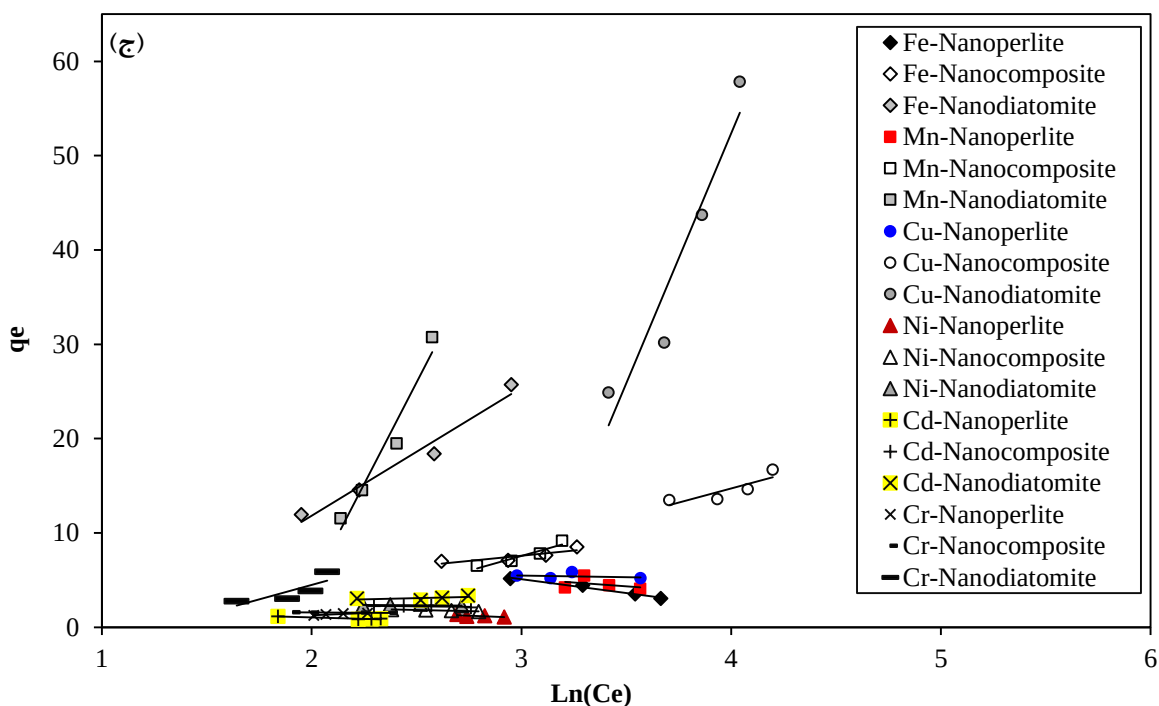
ایزوترم	معادله	شکل خطی	نمودار
لانگمویر	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$	$\frac{C_e}{q_e}$ VS. C_e
فروندلیچ	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ VS. $\ln C_e$
تمکین	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$	q_e VS. $\ln C_e$

در جدول ۳-۶ در معادله ایزوترم لانگمویر q_m مربوط به سطح اشغال شده توسط یک لایه از جذب شونده و منعکس کننده بیشترین ظرفیت جذب است (mg/g)، C_e غلظت تعادلی محلول (mg/l)، K_L به طور مستقیم بیان کننده شدت جذب (l/mg) و q_e مقدار جذب شده در حالت تعادل است. در معادله ایزوترم فروندلیچ $K_F ((\text{mg/g})(\text{l/mg})^{1/n})$ و n (بدون بعد) به ترتیب ظرفیت جذب و شدت جذب می باشد، که در فرآیند جذب تأثیرگذارند. در ایزوترم تمکین R ثابت گازها و برابر 8.314 J/Mol.K است، T دمای مطلق برحسب کلین، b ثابت ایزوترم تمکین برحسب J/Mol و مربوط به گرمای فرآیند جذب است. با توجه به داده های آزمایشگاهی و جدول ۳-۵، در شکل ۳-۱۳ ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت و یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) آورده شده است.



شکل (۳-۱۳): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (ج) و برازش خطی آنها برای جذب سطحی یون‌های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) توسط نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت.

ادامه شکل (۳-۱۳):



با توجه به شکل ۳-۱۳، برازش خطی ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بدست می آید، که در جدول ۳-۷ ارائه شده است.

جدول (۳-۷): معادله برازش خطی ایزوترم های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و ضریب همبستگی برازش برای جاذب های مورد استفاده.

جاذب	یون های فلزات سنگین	برازش خطی ایزوترم های جذب		
		لانگمویر	فروندلیچ	تمکین
نانوذرات دیاتومیت	Fe(II)	$y = 0.008x + 0.220$ $R^2 = 0.997$	$y = 0.726x + 3.817$ $R^2 = 0.955$	$y = 43.15x - 81.91$ $R^2 = 0.874$
	Mn(II)	$y = -0.009x + 0.442$ $R^2 = 0.977$	$y = 1.089x + 5.261$ $R^2 = 0.916$	$y = 13.55x - 15.27$ $R^2 = 0.954$
	Cu(II)	$y = -0.007x + 0.421$ $R^2 = 0.967$	$y = 1.099x + 2.024$ $R^2 = 0.263$	$y = 215.5x - 771.8$ $R^2 = 0.952$
	Ni(II)	$y = 0.025x + 0.338$ $R^2 = 0.995$	$y = -0.960x + 2.886$ $R^2 = 0.956$	$y = 6.139x - 7.800$ $R^2 = 0.664$
	Cd(II)	$y = 0.010x + 0.468$ $R^2 = 0.928$	$y = 0.627x - 1.565$ $R^2 = 0.862$	$y = 0.405x + 3.377$ $R^2 = 0.587$
	Cr(III)	$y = 0.010x + 0.259$ $R^2 = 0.957$	$y = 0.631x - 1.012$ $R^2 = 0.855$	$y = 2.222x - 2.732$ $R^2 = 0.926$
نانوذرات کامپوزیت	Fe(II)	$y = 0.046x + 3.202$ $R^2 = 0.988$	$y = 2.204x - 2.279$ $R^2 = 0.964$	$y = 6.022x - 9.384$ $R^2 = 0.730$
	Mn(II)	$y = 0.064x + 1.268$ $R^2 = 0.992$	$y = 1.556x - 1.651$ $R^2 = 0.738$	$y = 4.317x - 5.673$ $R^2 = 0.959$
	Cu(II)	$y = 0.012x + 0.516$ $R^2 = 0.994$	$y = 2.23x - 4.592$ $R^2 = 0.837$	$y = 6.241x - 11.15$ $R^2 = 0.906$
	Ni(II)	$y = 0.582x + 6.068$ $R^2 = 0.959$	$y = -0.208x + 0.362$ $R^2 = 0.941$	$y = 0.483x + 3.029$ $R^2 = 0.920$

ادامه جدول (۷-۳):				نمونه‌های پیر
$y = 0.76x + 1.851$ $R^2 = 0.876$	$y = -0.715x - 0.748$ $R^2 = 0.976$	$y = 0.461x - 0.379$ $R^2 = 0.991$	Cd(II)	
$y = 0.546x + 3.630$ $R^2 = 0.684$	$y = 0.756x + 0.991$ $R^2 = 0.885$	$y = 0.092x + 3.184$ $R^2 = 0.995$	Cr(III)	
$y = -0.876x + 3.637$ $R^2 = 0.575$	$y = -0.084x + 0.622$ $R^2 = 0.829$	$y = 0.066x - 0.323$ $R^2 = 0.941$	Fe(II)	
$y = -2.948x + 13.95$ $R^2 = 0.968$	$y = -0.813x - 0.425$ $R^2 = 0.932$	$y = -0.090x + 0.830$ $R^2 = 0.97$	Mn(II)	
$y = -1.312x + 1.394$ $R^2 = 0.306$	$y = -0.404x + 1.066$ $R^2 = 0.745$	$y = -0.060x + 1.355$ $R^2 = 0.944$	Cu(II)	
$y = -0.576x + 2.190$ $R^2 = 0.864$	$y = -0.274x + 1.284$ $R^2 = 0.933$	$y = 0.729x - 2.187$ $R^2 = 0.993$	Ni(II)	
$y = 5.125x + 22.21$ $R^2 = 0.897$	$y = 0.107x + 0.533$ $R^2 = 0.976$	$y = -0.701x - 0.484$ $R^2 = 0.998$	Cd(II)	
$y = 0.869x - 0.455$ $R^2 = 0.866$	$y = -0.556x + 0.315$ $R^2 = 0.931$	$y = 0.522x - 0.863$ $R^2 = 0.979$	Cr(III)	

با توجه به جدول ۷-۳ ثابت می‌شود که فرآیند جذب سطحی یون‌های آهن(II)، منگنز(II)،

مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) با نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت از ایزوترم

لانگمویر تبعیت می‌کند، زیرا بیشترین همبستگی را با داده‌های آزمایشگاهی دارد. با توجه به شیب و

عرض از مبدأ برازش‌های خطی جدول ۷-۳، ثابت‌های ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بدست

می‌آید، که در جدول ۸-۳ آورده شده است.

جدول (۳-۸): ضرایب ایزوترم های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب سطحی یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) توسط نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت.

یون‌های فلزات سنگین						ثابت ایزوترم	مدل ایزوترم	جاذب
Cr(III)	Cd(II)	Ni(II)	Cu(II)	Mn(II)	Fe(II)			
۱۰۰	۱۰۰	۴۰	۱۴۲/۸۶	۱۱۱/۱۱	۱۲۵	Q _m	لانگمویر	نانوذرات دیاتومیت
۰/۰۳۹	۰/۰۲۱	۰/۰۷۴	۰/۰۱۷	۰/۰۲	۰/۰۳۶	K _L		
۰/۹۵۷	۰/۹۲۸	۰/۹۹۵	۰/۹۶۷	۰/۹۷۷	۰/۹۹۷	R ²		
۲/۷۵۱	۴/۷۸۳	۱۷/۹۲	۱۹۲/۶۷	۷/۵۷	۴۵/۴۷	K _F	فروندلیچ	
۰/۶۳۱	۰/۶۲۷	۰/۹۶	۱/۰۹	۰/۱	۰/۷۲۶	1/n		
۰/۸۵۵	۰/۸۶۲	۰/۹۵۶	۰/۹۱۶	۰/۲۶۳	۰/۹۵۵	R ²		
۲/۲۲	۰/۴۰۵	۶/۱۴	۲۱۵/۵	۱۳/۵۵	۴۳/۱۵	B	تمکین	
۳/۴۲	۳۷۸۷/۶۸	۳/۵۶۳	۳۵/۹۳	۳/۰۸۶	۶/۶۷۴	K _t		
۰/۹۲۶	۰/۵۸۷	۰/۶۶۴	۰/۹۵۲	۰/۹۵۴	۰/۸۷۴	R ²		
۱۰/۸۷	۲/۱۷	۱/۷۲	۸۳/۳۳	۱۵/۶۳	۲۱/۷۴	Q _m	لانگمویر	نانوذرات کامپوزیت
۰/۰۲۹	۱/۲۲	۰/۰۹۶	۰/۰۲۳	۰/۰۵	۰/۰۱۴	K _L		
۰/۹۹۵	۰/۹۹۱	۰/۹۵۹	۰/۹۹۴	۰/۹۹۲	۰/۹۸۸	R ²		
۲/۶۹	۲/۱۱۳	۱/۴۳۶	۹۸/۶۹	۵/۲۱	۹/۷۷	K _F	فروندلیچ	
۰/۷۶	۰/۷۱۵	۰/۲۰۸	۲/۲۳	۱/۵۶	۲/۲۰۴	1/n		
۰/۸۸۵	۰/۹۷۶	۰/۹۴۱	۰/۸۳۷	۰/۷۳۸	۰/۹۶۴	R ²		
۰/۵۴۶	۰/۷۶	۰/۴۸۳	۶/۲۴۱	۴/۳۱۷	۶/۰۲۲	B	تمکین	
۷۷۱/۵۱	۱۱/۱۹۹	۵۲۹/۱۲۳	۵/۹۶۹	۳/۷۲۱	۴/۷۵۱	K _t		
۰/۶۸۴	۰/۸۳۱	۰/۹۲	۰/۹۰۶	۰/۹۵۹	۰/۷۳	R ²		
۱/۹۲	۱/۴۳	۱/۳۷	۱۶/۶۷	۱۱/۱۱	۱۵/۱۵	Q _m	لانگمویر	نانوذرات پرلیت
۰/۶۱	۱/۴۵	۰/۳۳	۰/۰۴۴	۰/۱۰۸	۰/۲۰۴	K _L		
۰/۹۷۹	۰/۹۹۸	۰/۹۹۳	۰/۹۴۴	۰/۹۷	۰/۹۴۱	R ²		
۱/۳۷	۱/۷۰۴	۳/۶۱	۲/۹۰۴	۱/۵۳	۱/۸۶۳	K _F	فروندلیچ	
۰/۵۶	۰/۱۰۷	۰/۲۷۴	۰/۴۰۴	۰/۸۱۳	۰/۰۸۴	1/n		
۰/۹۳۱	۰/۹۷۶	۰/۹۳۳	۰/۷۴۵	۰/۹۳۲	۰/۸۲۹	R ²		
۰/۸۶۹	۵/۱۲۵	۰/۵۷۶	۱/۳۱۲	۲/۹۴۸	۰/۸۷۶	B	تمکین	
۱/۶۸۸	۷۶/۲۲۳	۴۴/۷۹۴	۲/۸۹۴	۱۰۰/۴۸	۶۳/۵۵	K _t		
۰/۸۶۶	۰/۸۹۷	۰/۸۶۴	۰/۳۰۶	۰/۹۶۸	۰/۵۷۵	R ²		

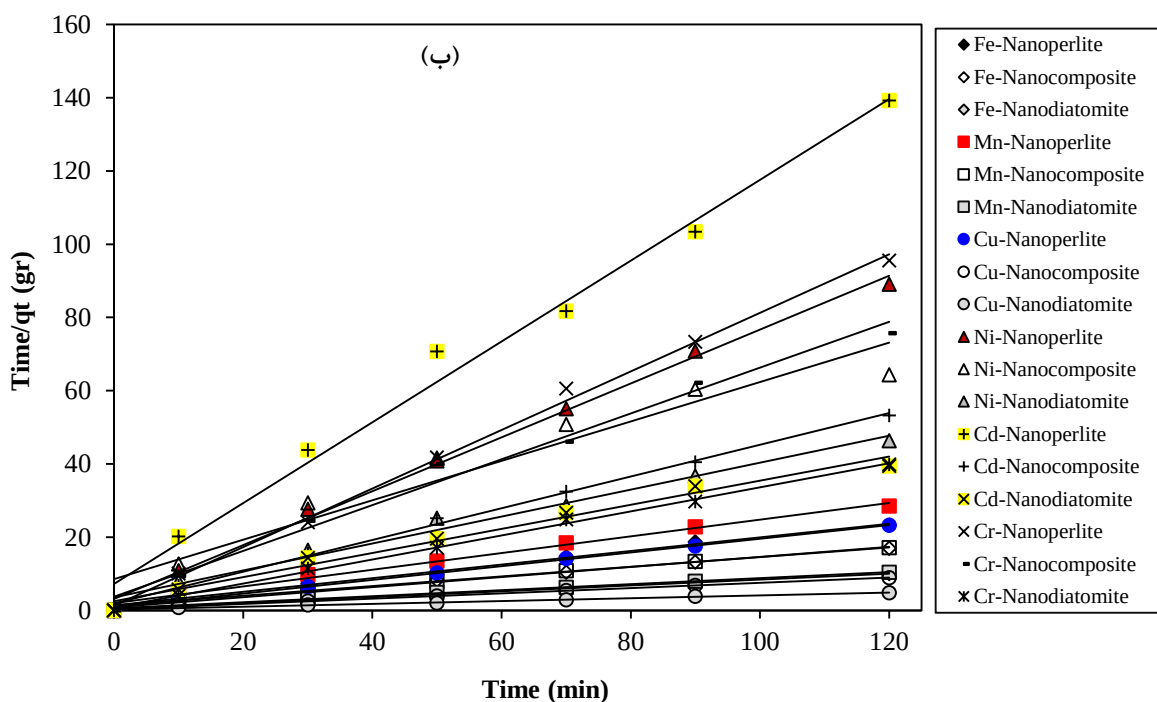
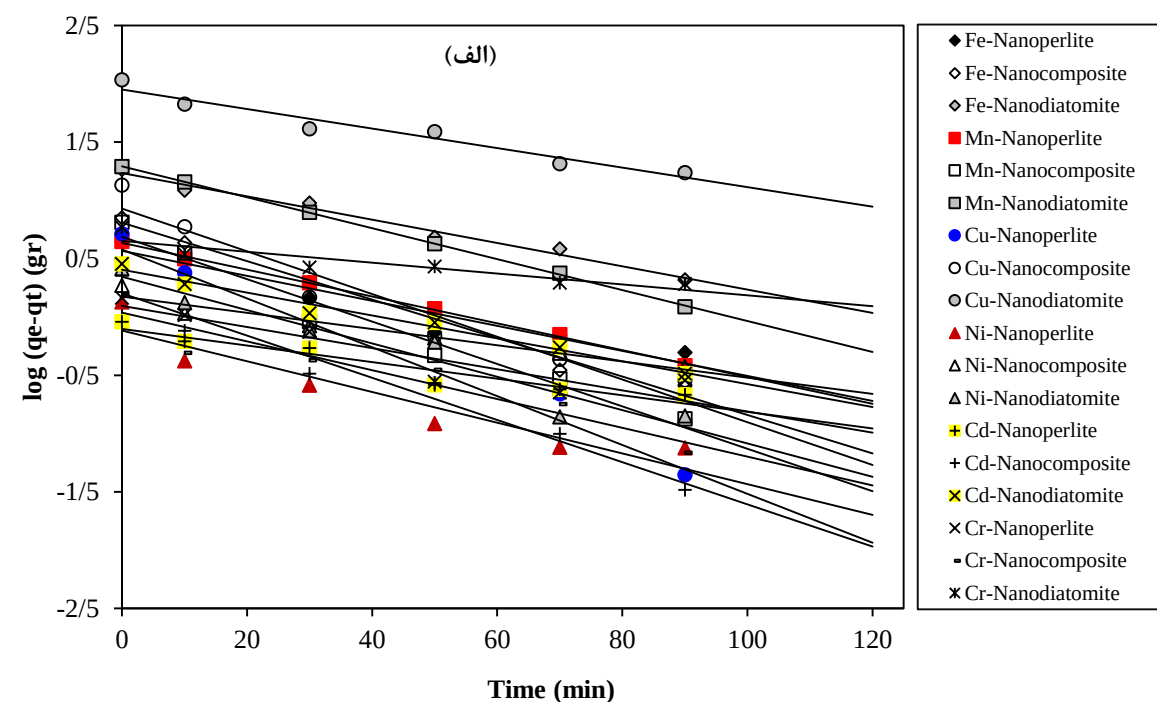
۳-۷-۲- سینتیک جذب سطحی

سازوکار و سرعت جذب سطحی فلزات سنگین با استفاده از سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفته است. معادلات سینتیکی و مدل نفوذ درون ذره‌ای در جدول ۳-۹ ارائه شده است.

جدول (۳-۹): معادلات مدل‌های سینتیکی، شکل خطی آنها و نحوه رسم نمودارهای مربوطه.

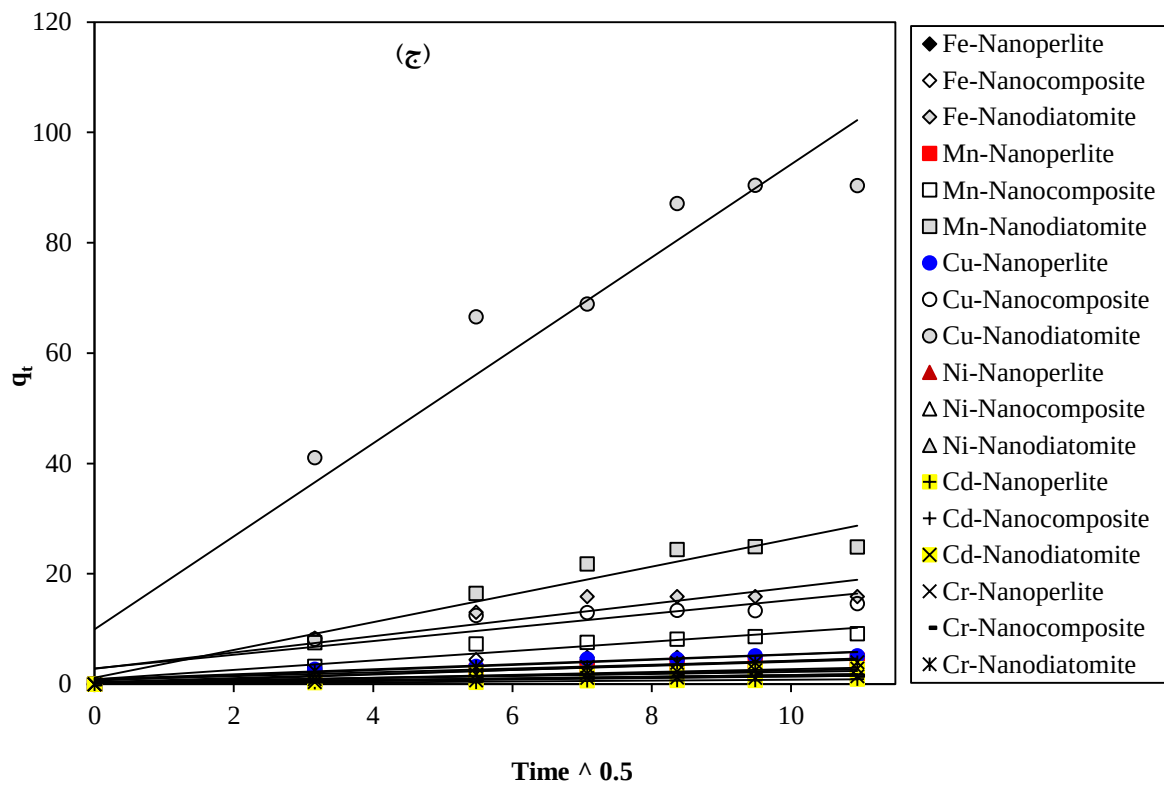
مدل سینتیک	معادله	شکل خطی	نمودار
شبه مرتبه اول	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\ln(q_e - q_t) \text{ VS. } t$
شبه مرتبه دوم	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t} \text{ VS. } t$
نفوذ درون ذره‌ای	$q_t = K_{int} t^{(0.5)}$	$q_t = K_{int} t^{(0.5)}$	$q_t \text{ VS. } t^{(0.5)}$

در جدول ۳-۹ ضرایب q_e و q_t به ترتیب مقادیر جذب شده یون‌های فلزی بر روی جاذب در زمان تعادل و زمان t بر حسب mg/g ، k_1 و k_2 به ترتیب ثابت‌های نسبی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب بر حسب min^{-1} و g/mg.min و K_{int} نرخ نفوذ درون ذره‌ای در واحد جرم بر حسب جذر زمان در لیتر می‌باشد. با توجه به داده‌های آزمایشگاهی و جدول ۳-۹، نتایج مربوط به سینتیک جذب شبه مرتبه اول، سینتیک جذب شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای برای نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت و یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) در شکل ۳-۱۴ آورده شده است.



شکل (۳-۱۴): سینتیک شبه مرتبه اول (الف)، سینتیک شبه مرتبه دوم (ب)، نفوذ درون ذره ای (ج) و برازش خطی آنها برای جذب سطحی یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) توسط نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت.

ادامه شکل (۳-۱۴):



با استفاده از برازش خطی داده‌های آزمایشگاهی نشان داده شده در شکل ۳-۱۴ پارامترهای مربوط به سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و میزان جذب در حالت تعادل بدست می‌آید، که در جدول ۳-۱۰ ارائه شده است.

جدول (۳-۱۰): معادله برازش خطی سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره ای.

جاذب	یون های فلزات	برازش خطی سینتیک جذب		
		شبه مرتبه اول	شبه مرتبه دوم	نفوذ درون ذره ای
نانوذرات دیاتومیت	Fe(II)	$y = -0.01x + 1.235$ $R^2 = 0.983$	$y = 0.080x + 0.428$ $R^2 = 0.993$	$y = 2.361x + 0.297$ $R^2 = 0.99$
	Mn(II)	$y = -0.013x + 1.291$ $R^2 = 0.983$	$y = 0.082x + 0.624$ $R^2 = 0.990$	$y = 2.82x + 0.044$ $R^2 = 0.985$
	Cu(II)	$y = -0.008x + 1.951$ $R^2 = 0.948$	$y = 0.032x + 0.227$ $R^2 = 0.992$	$y = 9.347x + 6.558$ $R^2 = 0.975$
	Ni(II)	$y = -0.014x + 0.344$ $R^2 = 0.935$	$y = 0.368x + 3.538$ $R^2 = 0.981$	$y = 0.221x + 0.253$ $R^2 = 0.939$
	Cd(II)	$y = -0.009x + 0.404$ $R^2 = 0.981$	$y = 0.363x + 1.554$ $R^2 = 0.991$	$y = 0.259x + 0.120$ $R^2 = 0.985$
	Cr(III)	$y = -0.005x + 0.666$ $R^2 = 0.902$	$y = 0.328x + 0.790$ $R^2 = 0.997$	$y = 0.446x + 0.371$ $R^2 = 0.912$
نانوذرات کامپوزیت	Fe(II)	$y = -0.016x + 0.807$ $R^2 = 0.984$	$y = 0.131x + 1.356$ $R^2 = 0.986$	$y = 0.696x + 0.168$ $R^2 = 0.992$
	Mn(II)	$y = -0.018x + 0.689$ $R^2 = 0.916$	$y = 0.147x + 0.932$ $R^2 = 0.966$	$y = 0.853x + 0.875$ $R^2 = 0.916$
	Cu(II)	$y = -0.018x + 0.930$ $R^2 = 0.842$	$y = 0.072x + 0.306$ $R^2 = 0.932$	$y = 1.240x + 2.826$ $R^2 = 0.842$
	Ni(II)	$y = -0.007x + 0.175$ $R^2 = 0.930$	$y = 0.537x + 8.579$ $R^2 = 0.970$	$y = 0.154x + 0.124$ $R^2 = 0.945$
	Cd(II)	$y = -0.018x + 0.203$ $R^2 = 0.957$	$y = 0.433x + 1.878$ $R^2 = 0.996$	$y = 0.182x + 0.373$ $R^2 = 0.867$
	Cr(III)	$y = -0.003x - 0.207$ $R^2 = 0.133$	$y = 0.625x + 3.779$ $R^2 = 0.987$	$y = 0.155x + 0.082$ $R^2 = 0.957$
نانوذرات پرلیت	Fe(II)	$y = -0.010x + 0.568$ $R^2 = 0.931$	$y = 0.185x + 1.413$ $R^2 = 0.985$	$y = 0.419x + 0.195$ $R^2 = 0.947$
	Mn(II)	$y = -0.011x + 0.636$ $R^2 = 0.988$	$y = 0.228x + 1.973$ $R^2 = 0.998$	$y = 0.420x + 0.062$ $R^2 = 0.990$
	Cu(II)	$y = -0.021x + 0.579$ $R^2 = 0.952$	$y = 0.186x + 0.849$ $R^2 = 0.996$	$y = 0.469x + 0.648$ $R^2 = 0.927$
	Ni(II)	$y = -0.013x - 0.115$ $R^2 = 0.882$	$y = 0.735x + 3.13$ $R^2 = 0.996$	$y = 0.111x + 0.311$ $R^2 = 0.808$
	Cd(II)	$y = -0.007x - 0.101$ $R^2 = 0.914$	$y = 1.103x + 7.236$ $R^2 = 0.988$	$y = 0.079x + 0.006$ $R^2 = 0.967$
	Cr(III)	$y = -0.003x - 0.074$ $R^2 = 0.174$	$y = 0.799x + 1.322$ $R^2 = 0.997$	$y = 0.134x + 0.026$ $R^2 = 0.957$

با توجه به جدول ۳-۱۰ ثابت می شود که فرآیند جذب سطحی یون های آهن (II)، منگنز (II)،

مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) برای نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت از

سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند، زیرا بیشترین همبستگی را با داده های آزمایشگاهی دارد.

با توجه به شیب و عرض از مبدأ برازش‌های خطی جدول ۳-۱۰، ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای بدست می‌آید، که نتایج در جدول ۳-۱۱ آورده شده است.

جدول (۳-۱۱): ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای.

جاذب	مدل سینتیک	ثابت سینتیک	یون‌های فلزات سنگین					
			Cr(III)	Cd(II)	Ni(II)	Cu(II)	Mn(II)	Fe(II)
نانوذرات دی‌اکسید	شبه مرتبه اول	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	۰/۰۱۲	۰/۰۲۱	۰/۰۳۲	۰/۰۱۸	۰/۰۳	۰/۰۲۳
		$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	۰/۰۱۷	۰/۰۰۰۱۱۶	۰/۰۰۰۰۲۳۲	۷۹۹/۱	۱۲/۸۶	۸/۲۵۴
		R^2	۰/۹۰۲	۰/۹۸۱	۰/۹۳۵	۰/۹۴۸	۰/۹۸۳	۰/۹۸۳
	شبه مرتبه دوم	$K_2 \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$	۰/۰۰۰۱	۰/۰۸۵	۰/۰۳۸	۰/۰۰۷	۰/۰۱۱	۰/۰۰۵
		$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	۳/۰۵	۲/۷۶	۲/۷۲	۲۶/۳۱۶	۱۲/۲	۱۲/۵
		R^2	۰/۹۹۷	۰/۹۹۱	۰/۹۸۱	۰/۹۹۲	۰/۹۹	۰/۹۹۳
	نفوذ درون ذره‌ای	K_i	۰/۴۴۶	۰/۲۵۹	۰/۲۲۱	۹/۳۴۷	۲/۸۲	۲/۳۶۱
		R^2	۰/۹۱۲	۰/۹۸۵	۰/۹۳۹	۰/۹۷۵	۰/۹۸۵	۰/۹۹
		$q_e \text{ exp.}$	۳/۰۱	۲/۸۶	۲/۴۲	۲۶/۳۰۱	۱۲/۱۱	۱۲/۴۸
نانوذرات کامپوزیت	شبه مرتبه اول	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	۰/۰۱	۰/۰۴۲	۰/۰۱۶	۰/۰۴۲	۰/۰۴۲	۰/۰۳۹
		$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	۱/۴۵ ^{~۷}	۱/۱۸ ^{~۷}	۲/۶۹ ^{~۸}	۰/۴۸۴	۰/۰۲۴	۰/۱۱۷
		R^2	۰/۱۳۳	۰/۹۵۷	۰/۹۳	۰/۸۴۲	۰/۹۱۶	۰/۹۴۸
	شبه مرتبه دوم	$K_2 \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$	۰/۱۰۳	۰/۱	۰/۰۳۴	۰/۰۱۷	۰/۰۲۳	۰/۰۱۳
		$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	۱/۶	۲/۳۰۹	۱/۸۶	۱۳/۹	۷/۲۵	۷/۶۳
		R^2	۰/۹۸۷	۰/۹۹۶	۰/۹۷	۰/۹۳۲	۰/۹۶۶	۰/۹۸۶
	نفوذ درون ذره‌ای	K_i	۰/۱۵۵	۰/۱۸۲	۰/۱۵۴	۱/۲۴	۰/۸۵۳	۰/۶۹۶
		R^2	۰/۹۵۷	۰/۸۶۷	۰/۹۴۵	۰/۸۴۲	۰/۹۱۶	۰/۹۹۲
		$q_e \text{ exp.}$	۱/۵۷	۲/۲۱	۱/۸۷	۱۳/۸۲	۷/۲۱	۷/۶۰
نانوذرات پرلیت	شبه مرتبه اول	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	۰/۰۰۷	۰/۰۱۶	۰/۰۳	۰/۰۴۸	۰/۰۲۵	۰/۰۲۳
		$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	۴/۹ ^{~۱۲}	۱/۱۵ ^{~۱۰}	۴/۰۵ ^{~۱۰}	۰/۰۰۴	۰/۰۱۱	۰/۰۰۳۵
		R^2	۰/۱۷۴	۰/۹۱۴	۰/۸۸۲	۰/۹۵۲	۰/۹۸۸	۰/۹۳۱
	شبه مرتبه دوم	$K_2 \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$	۰/۴۸۳	۰/۱۶۸	۰/۱۷۳	۰/۰۴۱	۰/۰۲۶	۰/۰۲۴
		$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	۱/۲۵	۰/۹۰۷	۱/۳۶۱	۵/۴۰	۴/۳۷	۵/۳۹
		R^2	۰/۹۹۷	۰/۹۸۸	۰/۹۹۶	۰/۹۹۶	۰/۹۹۸	۰/۹۸۵
	نفوذ درون ذره‌ای	K_i	۰/۱۳۴	۰/۰۷۹	۰/۱۱۱	۰/۴۶۹	۰/۴۲	۰/۴۱۹
		R^2	۰/۹۵۷	۰/۹۶۷	۰/۸۰۸	۰/۹۲۷	۰/۹۹	۰/۹۴۷
		$q_e \text{ exp.}$	۱/۲۳	۰/۹۱	۱/۳۵	۵/۳۸	۴/۳۴	۵/۳۴

ضرایب همبستگی سینتیک جذب شبه مرتبه دوم مقادیر بیشتری را نشان می‌دهد. از طرف دیگر ضریب همبستگی بالا و تطابق مقدار q_e آزمایشگاهی و مقدار q_e محاسبه شده از برازش خطی نشان می‌دهد که فرآیند جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. همچنین ممکن است در حین تبادل یا اشتراک‌گذاری الکترون بین جاذب و جذب شونده، عامل محدود کننده، فرآیند جذب

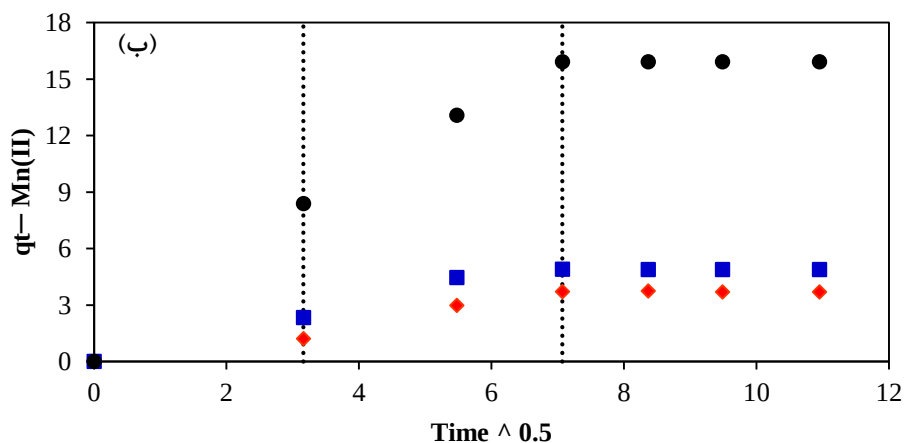
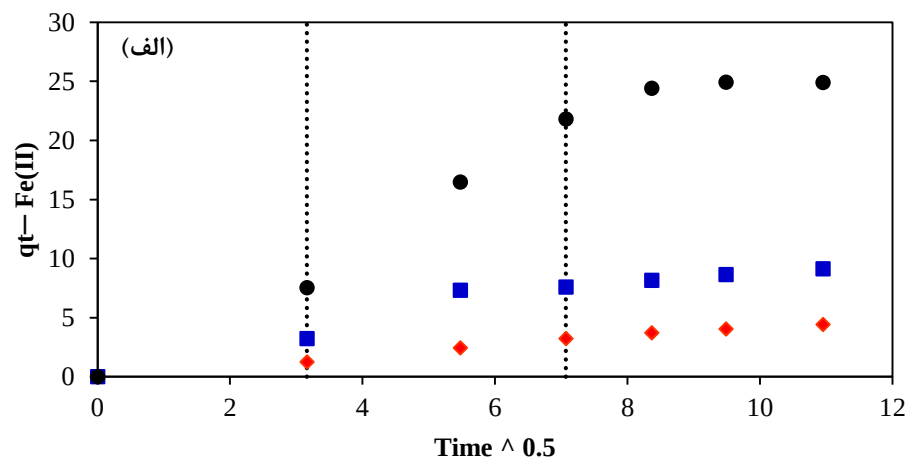
شیمیایی باشد. کارهای گرو و همکاران (۲۰۰۸) که برای حذف یون کرم (III) از زهاب ساختگی و با جاذب دیاتومیت خام انجام شده است، تا حدودی این موضوع را تأیید می کند (Guru et al., 2008). داده های سینتیک جذب یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) با استفاده از نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت نیازمند مطالعات بیشتری بر مبنای مدل نفوذ درون ذره ای یا انتقال جرم در محیط سیال است. سینتیک جذب با سه نوع فرآیند کنترل می شود (Ijagbemi et al., 2009). این سه نوع فرآیند کنترل کننده و حاکم بر فرآیند جذب به صورت شماتیکی در شکل ۱-۳ فصل اول نشان داده شده است.

بر اساس شکل ۱-۳ سینتیک جذب در سه مرحله انجام می شود که عبارتند از:

- ۱- انتقال آلاینده محلول به سطح ذرات جاذب.
- ۲- انتقال آلاینده از سطح ذرات جاذب به درون سایت های جذب فعال جاذب (نفوذ درون ذره ای).
- ۳- باقیماندن در سایت های فعال جاذب به کمک جذب سطحی، تشکیل کمپلکس یا پدیده نفوذ درون ذره ای.

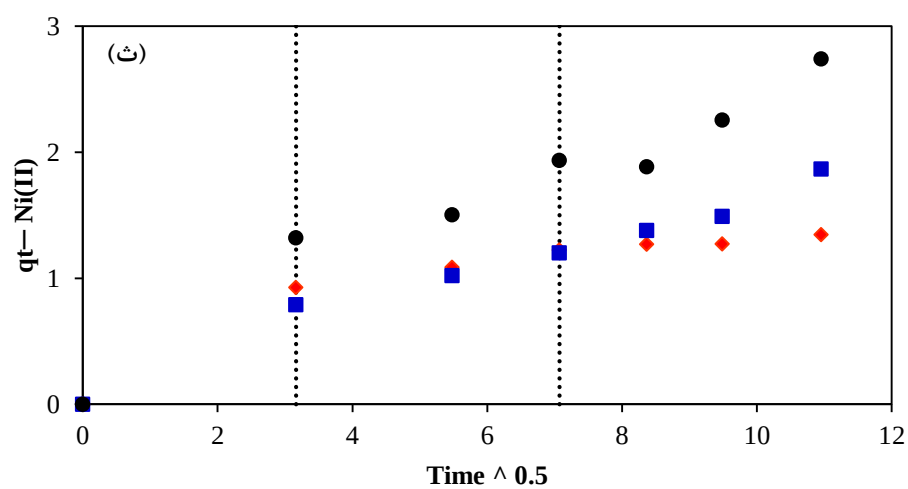
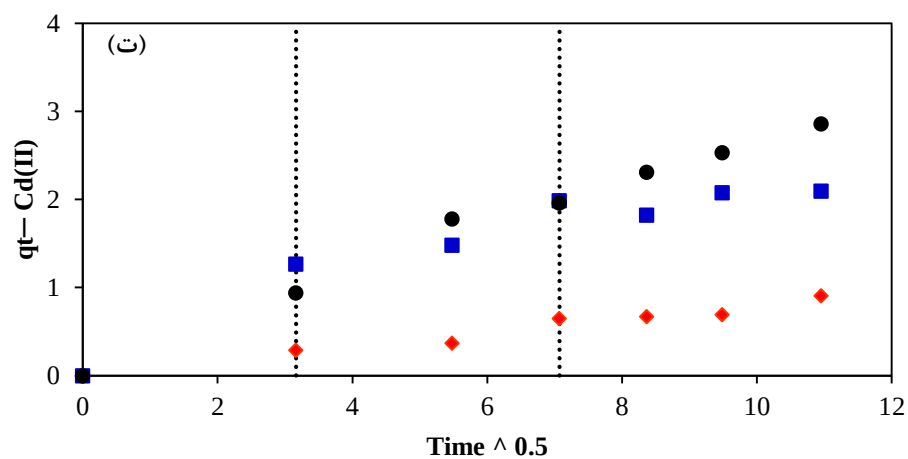
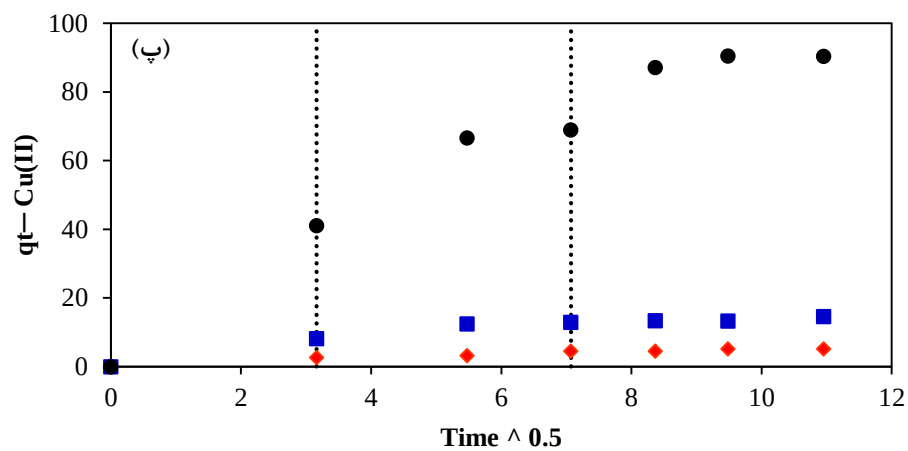
مرحله سوم خیلی سریع انجام شده و جزئی و ناچیز فرض می شود. در طراحی فرآیند تشخیص تفاوت میان نفوذ در فیلم و نفوذ درون ذره ای برای شناسایی کندترین مرحله فرآیند جذب بسیار ضروری است. نرخ فرآیند جذب به (I): ویژگی های ساختاری جاذب شامل تخلخل، سطح ویژه و اندازه ذرات، (II): ویژگی های شیمیایی یون های فلزی محلول شامل شعاع یونی و عدد کوئوردیناسیون، (III): غلظت یون ها و (IV): میزان فعل و انفعال یا تعامل بین یون های فلزی و ذرات جاذب بستگی دارد. اگر نفوذ درون ذره ای به شکل چشم گیری در فرآیند جذب دخیل باشد، با استفاده از رابطه میان جذب ویژه (q_t) و جذر زمان جذب قابل تشخیص است (Choy et al., 2004; Ko et al., 2003, 2004, 2005)، همچنانکه در جدول ۳-۹ نشان داده شده است. ثابت نرخ نفوذ درون ذره ای (K_i) با استفاده از نمودار q_t در مقابل جذر زمان قابل محاسبه است و از یک توزیع غیرخطی با دو بخش مجزای خطی و منحنی تشکیل می شود. این طبیعت دوگانه خطی و منحنی برای یون های آهن (II)، منگنز (II)،

مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) نشان‌دهنده یک نفوذ درون ذره‌ای در فرآیند جذب می‌باشد. بر اساس مدل نفوذ درون ذره‌ای اگر نمودار q_t در مقابل جذر زمان به صورت خطی باشد، نشان دهنده این است که جذب با یک سرعت محدود انجام می‌شود. نمودار q_t در مقابل جذر زمان در شکل ۳-۱۵ نشان می‌دهد که نفوذ درون ذره‌ای با سرعت محدود تنها فرآیند حاکم در فرآیند جذب یون‌های فلزی نیست. به طوری که بخش خطی نمودار نشان دهنده جذب به صورت نفوذ در لایه مرزی یا فیلم آب تشکیل شده در حاشیه ذرات است و قسمت دوم نمودار نشان دهنده نفوذ به درون ذرات و احتمالاً واکنش شیمیایی است.

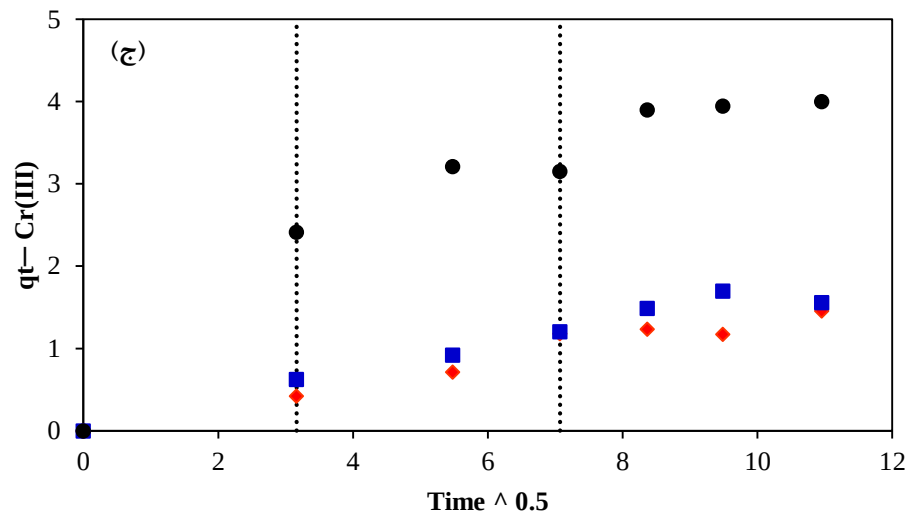


شکل (۳-۱۵): نمودار q_t در مقابل جذر زمان برای جذب سطحی یون‌های آهن(II) (الف)، منگنز(II) (ب)، مس(II) (پ)، کادمیم(II) (ت)، نیکل(II) (ث) و کرم(III) (ج) و نانوجاذب‌های دیاتومیت (●)، کامپوزیت (■) و پرلیت (◆).

ادامه شکل (۳-۱۵):

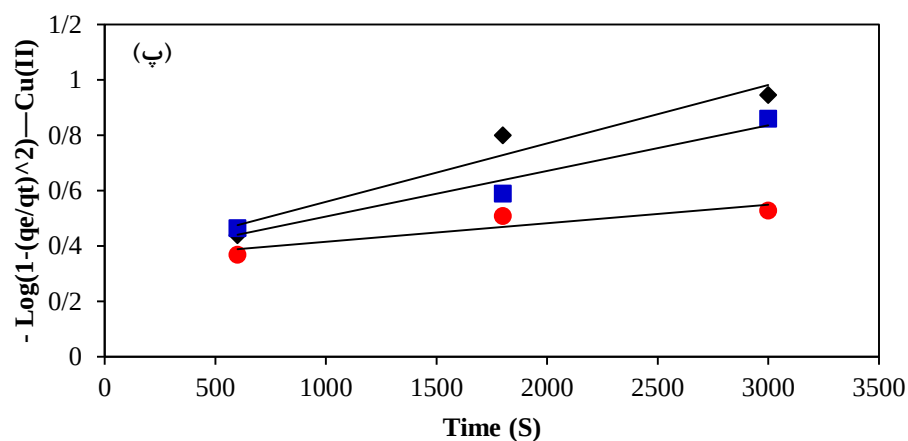
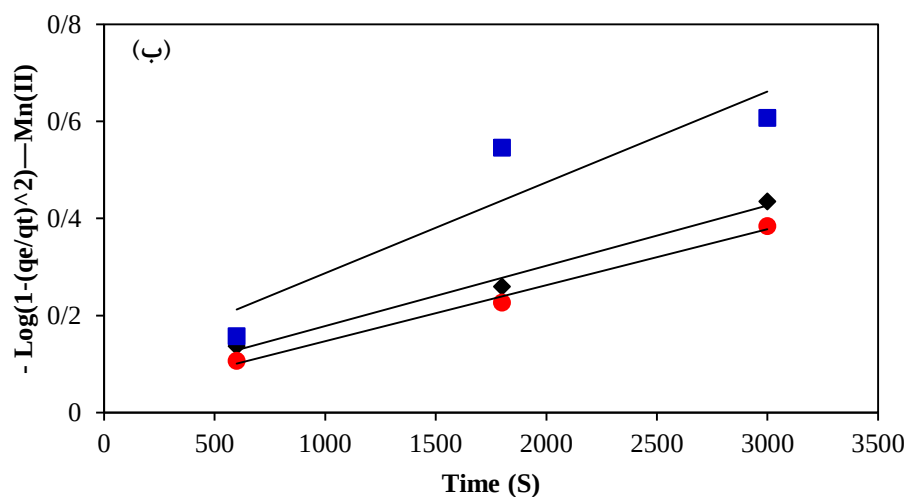
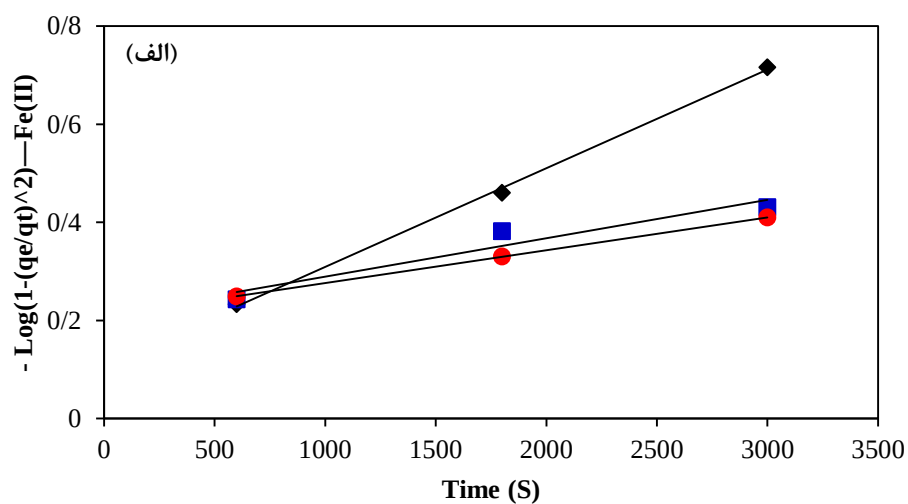


ادامه شکل (۳-۱۵):



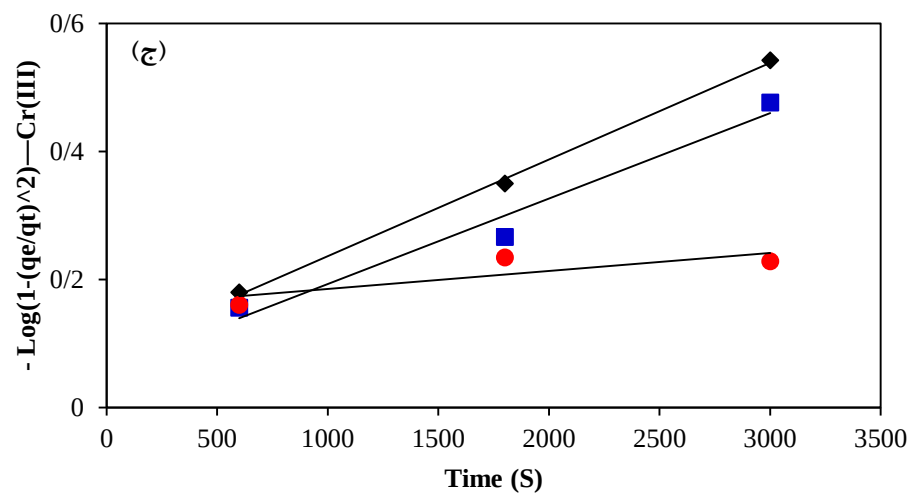
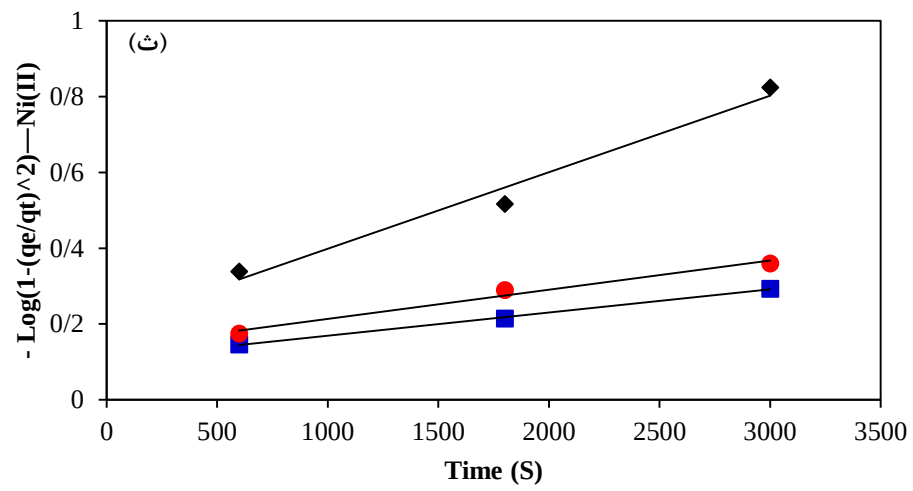
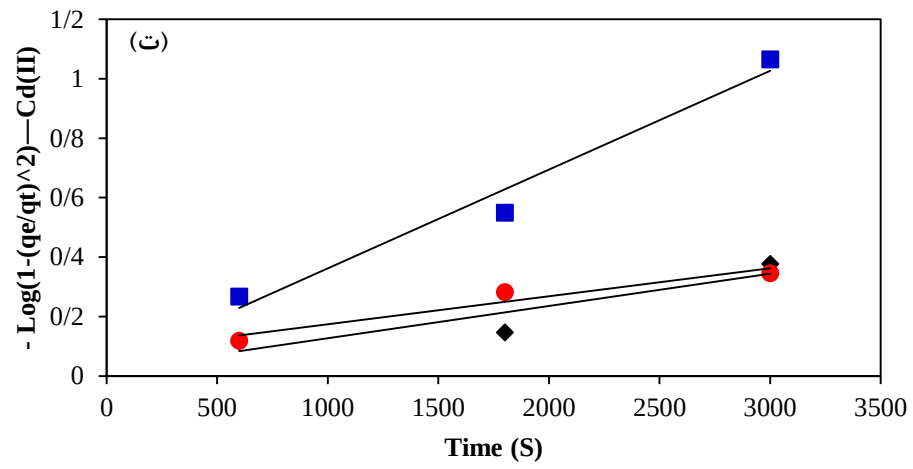
با توجه به مدل اورانو و تاجیکاوا (۱۹۹۱)، اگر نمودار $-\log[1 - (q/q_e)^2]$ در مقابل زمان بر حسب ثانیه در بخش خطی (بخش خطی بازه بین دو نقطه چین در شکل ۳-۱۵ است)، از مبدأ مختصات عبور کند، نفوذ درونی آلاینده به داخل جاذب کندترین مرحله در فرآیند جذب خواهد بود. در شکل ۳-۱۵ نمودار از دو بخش تشکیل شده است، بخش اول نمودار را می‌توان به صورت یک برازش خطی جداگانه با استفاده از $-\log[1 - (q/q_e)^2]$ در مقابل زمان (بر حسب ثانیه) رسم کرد، که در شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است و نمودار بوید^۱ نامیده می‌شود.

^۱ Boyd Plot



شکل (۳-۱۶): نمودار بوید یا بخش خطی مشخص شده در شکل ۳-۱۵ برای جذب سطحی یون های آهن (II) (الف)، منگنز (II) (ب)، مس (II) (پ)، کادمیم (II) (ت)، نیکل (II) (ث) و کرم (III) (ج) و نانوجاذب های دیاتومیت (●)، کامپوزیت (■) و پرلیت (♦).

ادامه شکل (۳-۱۶):



همانطور که از نمودار بوید دیده می شود، نمودار کاملاً تک راستا و مطلقاً خطی بوده و همچنین از مبدأ نمی گذرد، پس می توان به صراحت گفت که فرآیند جذب توسط مرحله نفوذ در فیلم کنترل می شود. پس می توان فهمید که نفوذ آلاینده های فلزی به درون ذرات نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت خیلی مهم تر از نفوذ این آلاینده ها به داخل یک ذره منفرد بوده و سهم عمده تری در فرآیند جذب دارد. تحقیقات ایجاگمی و همکاران (۲۰۰۹) هم این مسئله را تأیید می کند (Ijagbemi et al., 2009).

۳-۸- پارامترهای ترمودینامیکی جذب

مقادیر جذب یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) با استفاده از نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت، در دماهای ۲۵، ۴۵ و ۶۵ °C به دست آمده تا به کمک رابطه وانت هوف^۱ مقدار پارامترهای ترمودینامیکی را تعیین کرد (Deniz and Saygideger, 2010).

$$\log K_d = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad (3-5)$$

که در آن:

ΔS° برحسب KJ/mol K و ΔH° برحسب KJ/mol به ترتیب آنتروپی و آنتالپی، R ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J/Mol K) و T دمای مطلق برحسب کلوین است. K_d ثابت تعادل و a درصد جذب آلاینده در زمان تعادل است. مقدار K_d از رابطه ۳-۶ به دست می آید:

$$K_d = \frac{a}{1-a} \quad (3-6)$$

مقادیر ΔS° و ΔH° به ترتیب با استفاده از عرض از مبدأ و شیب رگرسیون خطی $\ln(K_d)$ در مقابل $1/T$ به دست می آید. انرژی گیبس فرآیند جذب آلاینده های فلزی هم از رابطه ۳-۷ به دست می آید:

^۱ Van't Hoff

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln(K_d) \quad (7-3)$$

با توجه به روابط ۳-۵ تا ۳-۷ پارامترهای ترمودینامیکی ΔS° ، ΔH° و ΔG° محاسبه شده و در

جدول ۳-۱۲ ارائه شده است.

جدول (۳-۱۲): پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس.

$\Delta G^{\circ} (KJ / mol)$			$\Delta S^{\circ} (KJ / mol K^{\circ})$	$\Delta H^{\circ} (KJ / mol)$	یون	جاذب
338.15K [°]	318.15K [°]	298.15K [°]				
-۸/۲۲۶۸	-۷/۷۲۷۹	-۷/۲۲۹۰	۰/۰۲۴۹	۰/۲۰۷۹	Fe(II)	نانوذرات دیاتومیت
-۱۱/۱۶۳	-۱۰/۴۹۷۹	-۹/۸۳۲۷	۰/۰۲۴۹	۰/۲۷۴۴	Mn(II)	
-۸/۱۶۰۳	-۷/۶۶۱۴	-۷/۱۶۲۵	۰/۰۳۳۳	۰/۰۸۳۱	Cu(II)	
-۱۵/۶۷	-۱۴/۶۷	-۱۳/۶۸	۰/۴۹۹	۱/۱۹۷۳	Ni(II)	
-۱۹/۳۶۴۹	-۱۸/۲۰۰۹	-۱۷/۰۳۶۸	۰/۰۵۸۲	۰/۳۱۶	Cd(II)	
-۲۴/۵۶	-۲۳/۰۷	-۲۱/۵۷	۰/۰۷۴۸	۰/۷۴	Cr(III)	
-۷/۹۱۰۸	-۷/۴۱۲	-۶/۹۱۳۱	۰/۰۲۴۹	۰/۵۵۷۱	Fe(II)	نانوذرات کامپوزیت
-۱۱/۱۲۱۵	-۱۰/۴۵۶۳	-۹/۷۹۱۲	۰/۰۲۴۹	۰/۵۲۳۸	Mn(II)	
-۷/۸۷۷۶	-۷/۳۷۸۷	-۶/۸۷۹۸	۰/۰۳۳۳	۰/۱۲۴۷	Cu(II)	
-۲۶/۱۹	-۲۴/۵۲	-۲۲/۸۶	۰/۰۸۳۱	۱/۹۲۹	Ni(II)	
-۲۲/۱۳۴۹	-۲۰/۸۰۴۵	-۱۹/۴۷۴۲	۰/۰۶۶۵	۰/۳۵۷۵	Cd(II)	
-۳۵/۳۳	-۳۳/۱۷	-۳۱/۰۰	۰/۱۰۸۱	۱/۲۲۲۲	Cr(III)	
-۱۰/۴۱۴۷	-۹/۷۴۹۶	-۹/۰۸۴۴	۰/۰۳۳۳	۲/۲۶۱۵	Fe(II)	نانوذرات پرلیت
-۱۱/۰۷۹۹	-۱۰/۴۱۴۷	-۹/۷۴۹۶	۰/۰۳۳۳	۰/۸۳۱۵	Mn(II)	
-۸/۹۸۴۶	-۰/۳۱۹۵	-۷/۶۵۴۳	۰/۰۳۳۳	۰/۱۶۶۳	Cu(II)	
-۵۶/۹۷	-۵۳/۳۱	-۴۹/۶۵	۰/۱۸۲۹	۴/۸۸۸۹	Ni(II)	
-۵۸/۰۳۶۵	-۵۴/۵۴۴۴	-۵۱/۰۵۲۳	۰/۱۷۴۶	۱/۰۰۶۱	Cd(II)	
-۵۸/۹۹	-۵۵/۳۴	-۵۱/۶۸	۰/۱۸۲۹	۲/۸۶۰۲	Cr(III)	

مقادیر منفی انرژی گیبس نشان می‌دهد که جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)،

نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) با استفاده از نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت به صورت خود به خودی می‌باشد.

تغییر مقادیر آنتالپی به صورت مثبت نشان می‌دهد که فرآیند جذب سطحی یون‌های آهن(II)،

منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) با استفاده از نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت یک واکنش گرماگیر است. به طوری که جذب تمام یون‌ها با افزایش دما افزایش می‌یابد.

جذب همه یون ها نیازمند یک فرآیند نفوذ است، پس افزایش دما یک عامل مطلوب برای انتقال یون ها به درون ذرات نانوجاذب دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت است. شکستن یک پیوند یک فرآیند گرماگیر است. آنتالپی جذب سطحی یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) با استفاده از نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت به ترتیب به صورت زیر است:

$$\Delta H^{\circ}_{Ni(II)} > \Delta H^{\circ}_{Cr(III)} > \Delta H^{\circ}_{Cd(II)} > \Delta H^{\circ}_{Mn(II)} > \Delta H^{\circ}_{Fe(II)} > \Delta H^{\circ}_{Cu(II)} \quad \text{نانودیاتومیت:}$$

$$\Delta H^{\circ}_{Ni(II)} > \Delta H^{\circ}_{Cr(III)} > \Delta H^{\circ}_{Fe(II)} > \Delta H^{\circ}_{Mn(II)} > \Delta H^{\circ}_{Cd(II)} > \Delta H^{\circ}_{Cu(II)} \quad \text{نانوکامپوزیت:}$$

$$\Delta H^{\circ}_{Ni(II)} > \Delta H^{\circ}_{Cr(III)} > \Delta H^{\circ}_{Fe(II)} > \Delta H^{\circ}_{Cd(II)} > \Delta H^{\circ}_{Mn(II)} > \Delta H^{\circ}_{Cu(II)} \quad \text{نانوپرلیت:}$$

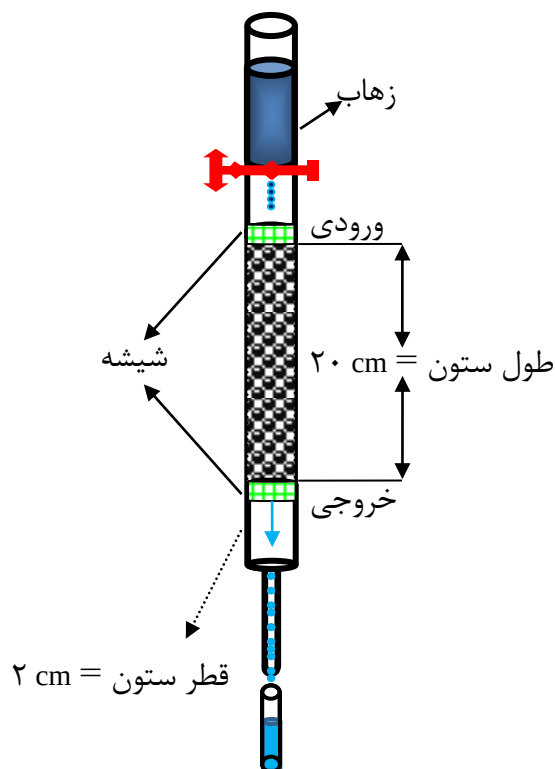
که دلالت بر مهم تر بودن نقش دما به ترتیب در جذب یون های نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III)، منگنز (II)، آهن (II) و مس (II) دارد.

مقادیر مثبت و کوچک آنتروپی نشان دهنده تأثیر جزئی فصل مشترک تصادفی نانوجاذب/محلول^۱ در طول فرآیند جذب یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) است. از آنجا که $\Delta H > 0$ و $\Delta S > 0$ ، لذا پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی و آنتروپی به ترتیب به صورت نامطلوب و مطلوب در فرآیند جذب سطحی یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) عمل می کنند. پس می توان استنباط کرد که تغییرات مثبت آنتروپی در جهت افزایش جذب سطحی یون ها عمل می کند و تغییرات مثبت آنتالپی در جهت کاهش جذب سطحی یون ها عمل می کند. بنابراین فرآیند جذب به صورت واکنشی دوطرفه و خود به خودی است. همچنین در واکنش هایی که دو عامل آنتالپی و آنتروپی در جهت عکس هم عمل می کنند، دما عامل تأثیرگذار است، بنابراین در دماهای بالاتر آنتروپی عامل غالب و در دماهای پایین تر آنتالپی عامل غالب است.

^۱ Low randomness at the solid/solution interface

۹-۳- جذب سطحی در رآکتور پیوسته

پس از آماده‌سازی جاذب و آزمایش آن در سیستم ناپیوسته، سه نانوجاذب دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت در درون یک ستون به قطر ۲ cm و طول ۲۰ cm قرار داده شده و محلول زهاب آلوده شامل یون‌های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) در pH بهینه مشخص شده در سیستم ناپیوسته، غلظت ۵۰ ppm، دمای محیط و با دبی مشخص (دبی ۱/۰، ۳/۰ و ۵/۰ mg/l برای یون‌های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II) و کرم (III) و دبی ۰/۵۰، ۱/۰ و ۱/۵۰ mg/l برای یون‌های نیکل (II) و کادمیم (II)) با استفاده از پمپ پرستالتیک از ستون عبور داده شد. زمان‌های اندازه‌گیری غلظت زهاب در خروجی ستون جذب برای یون‌های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) به ترتیب ۲۰، ۱۵، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۱۰ دقیقه است. در شکل ۳-۱۷ ستون جذب به صورت شماتیکی نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۷): ستون جذب به صورت شماتیک.

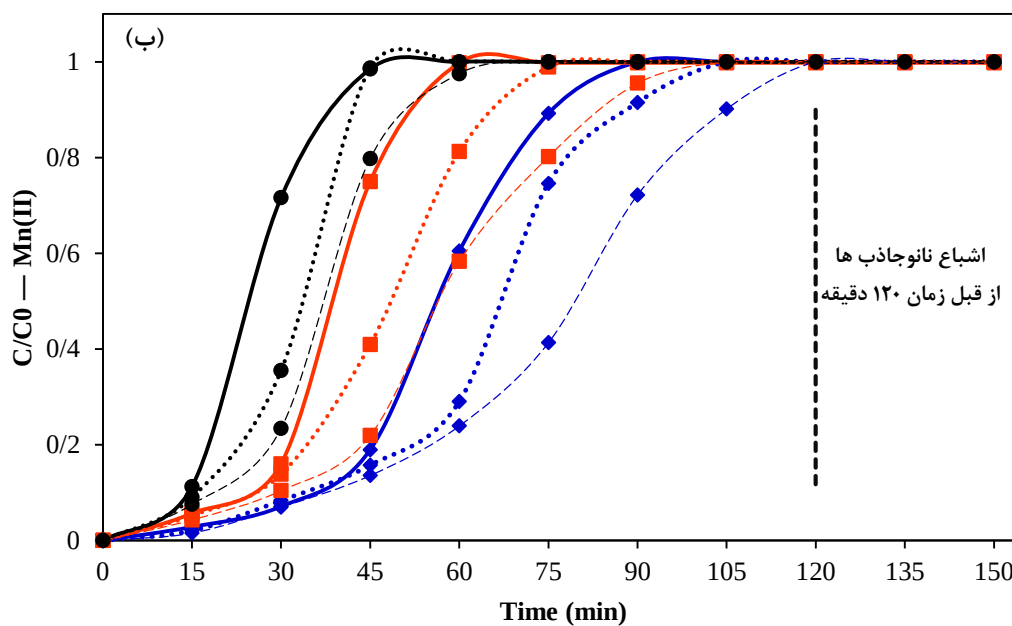
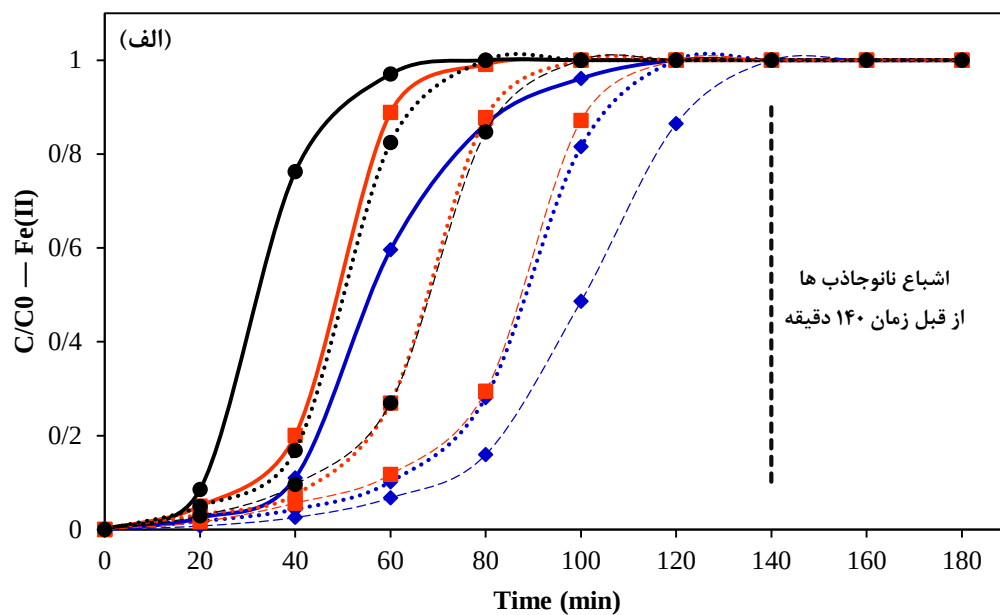
چگالی نانودیاتومیت، نانوکامپوزیت و نانوپرلیت (به‌دست آمده در آزمایشگاه) و مقدار جاذب استفاده شده در ستون جذب در جدول ۳-۱۳ ارائه شده است.

جدول (۳-۱۳): چگالی و مقدار نانودیاتومیت، نانوکامپوزیت و نانوپرلیت استفاده شده در ستون جذب و مقایسه چگالی آن با ماده خام.

جاذب	چگالی (g/cm^3)	جاذب استفاده شده در ستون جذب (g)
نانودیاتومیت	۰/۹۸۹۵	۵۷/۱۴۰۰
نانوکامپوزیت	۰/۷۵۸۷	۴۲/۶۵۰۰
نانوپرلیت	۰/۵۲۷۹	۲۸/۱۵۰۰
دیاتومیت خام	۱/۰۳۰۵	----
کامپوزیت خام	۰/۷۹۹۷	----
پرلیت خام	۰/۵۶۸۹	----

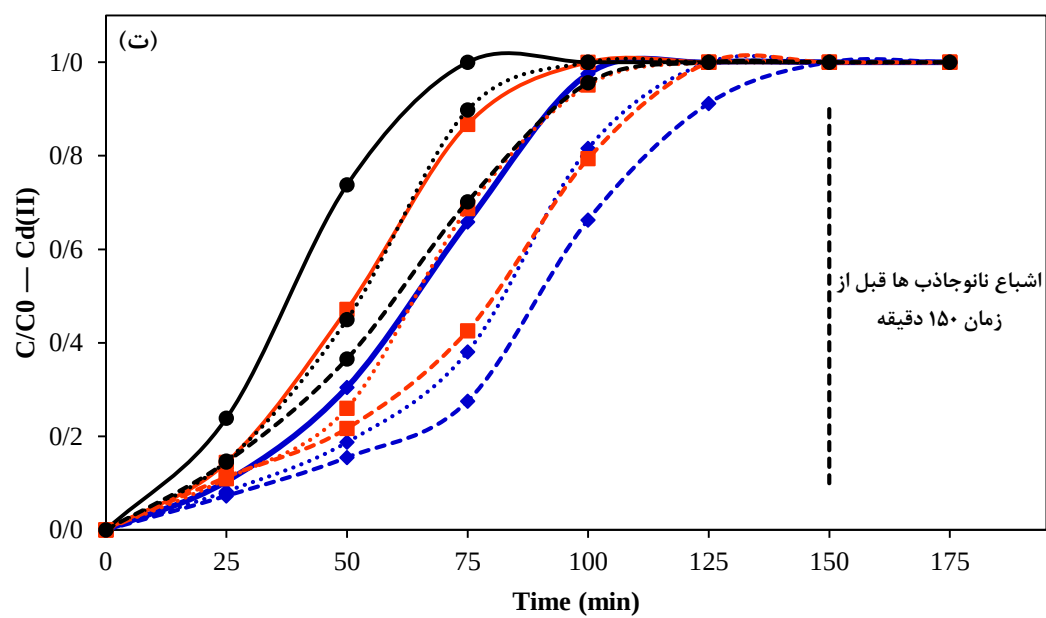
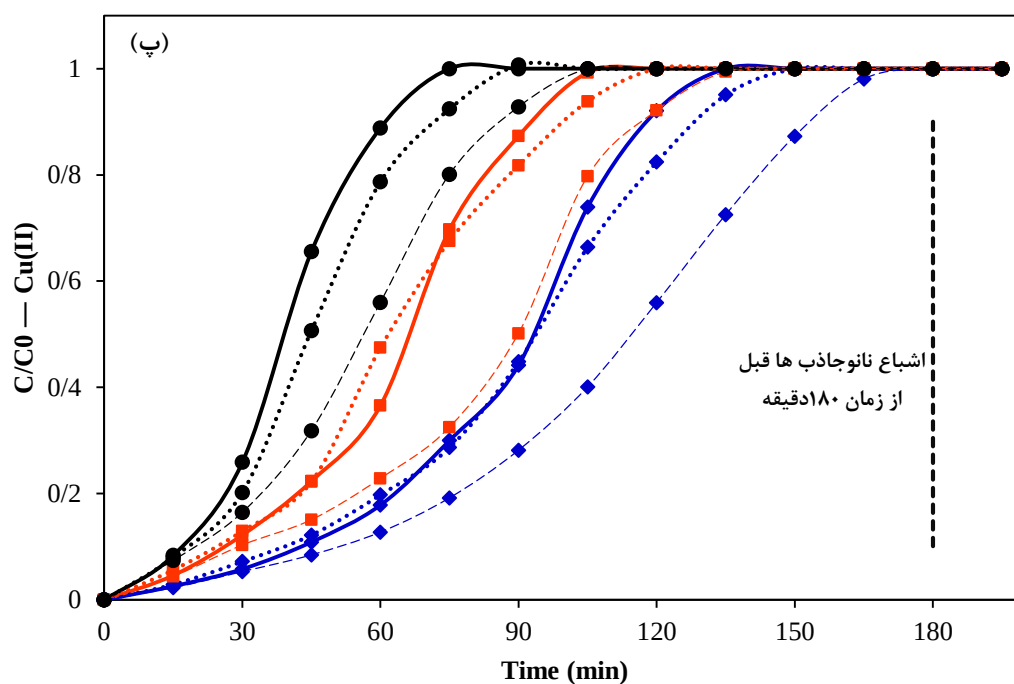
با ورود زهاب آلوده به ستون جذب، نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت به گل تبدیل می شوند. در این حالت یا زهاب از ستون عبور نمی کند و یا با باز کردن کانال از ستون عبور می کند. این مشکل با افزودن مقدار ۵ گرم شیشه ریز دانه به نانوجاذب ها قبل از قرار دادن در ستون جذب حل شد. قابلیت جذب شیشه ریز دانه برای جذب فلزات سنگین صفر است.

منحنی های نقطه شکست مربوط به جذب یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) توسط نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت در شکل ۳-۱۸ نشان داده شده است.

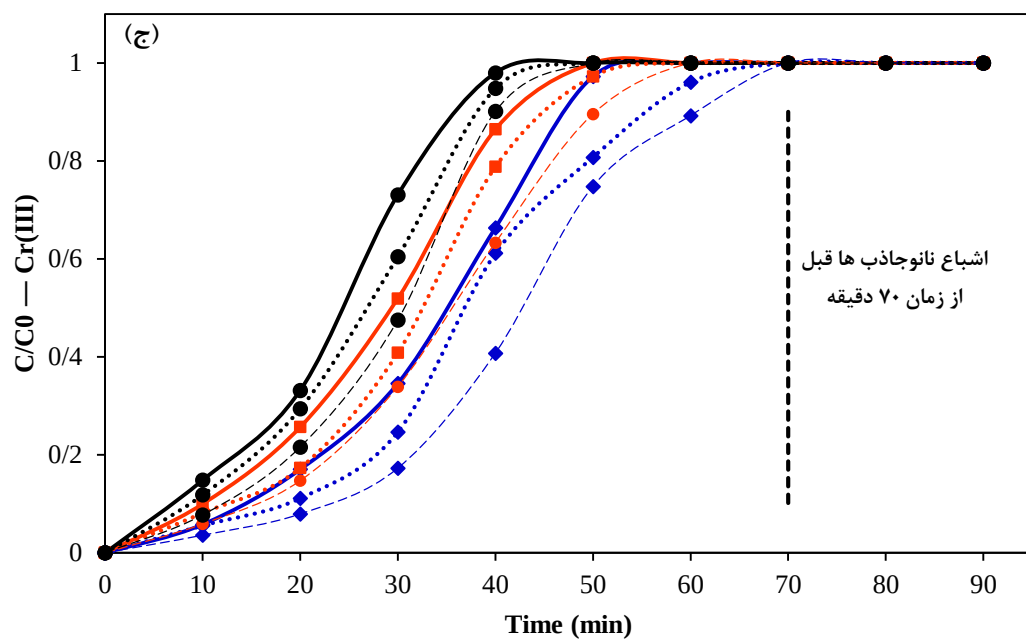
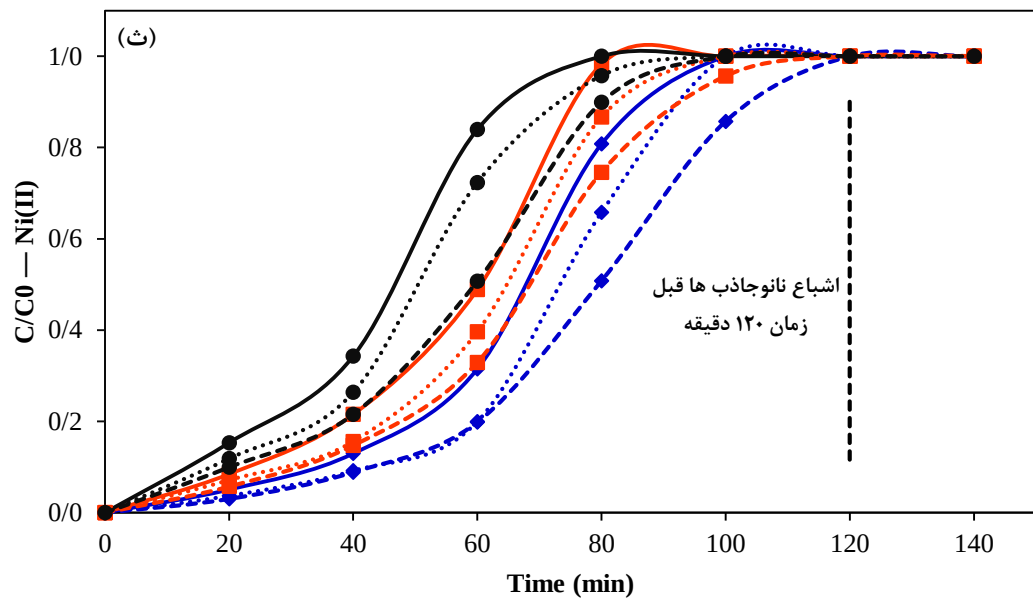


شکل (۳-۱۸): نمودار منحنی نقطه شکست یون های آهن (II) (الف)، منگنز (II) (ب)، مس (II) (پ) و کروم (III) (ج) در سه دبی ۱ ml/min (♦)، ۳ ml/min (■)، ۵ ml/min (●) و یون های کادمیم (II) (ت)، نیکل (II) (ث) در سه دبی ۰/۵ ml/min (♦)، ۱ ml/min (■)، ۱/۵ ml/min (●) ضمن عبور از ستون جذب پر شده با جاذب های نانودیاتومیت (- - -)، نانوکامپوزیت (....) و نانوپرلیت (—).

ادامه شکل (۳-۱۸):



ادامه شکل (۳-۱۸):



در منحنی‌های نقطه شکست C_0 معادل غلظت در ورودی ستون و C معادل غلظت آلاینده در خروجی ستون و زمان t برحسب دقیقه است. زمانی که غلظت ورودی ستون با غلظت خروجی ستون

برابر می شود به این معنی است که ستون اشباع شده و جاذب عملاً کارایی خود را از دست داده و دیگر جذبی صورت نمی گیرد. در منحنی های نقطه شکست شکل ۳-۱۸ زمان اشباع هر یک از جاذب های نانودیاتومیت، نانوکامپوزیت و نانوپرلیت برای یون های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) در جدول ۳-۱۴ آورده شده است.

جدول (۳-۱۴): زمان اشباع جاذب های نانودیاتومیت، نانوکامپوزیت و نانوپرلیت برای یون های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) در ستون جذب.

جاذب	یون	دبی جریان ورودی به ستون (ml/min)			زمان اشباع (min)		
نانوذرات دیاتومیت	Fe(II)	۱	۳	۵	۱۴۰	۱۲۰	۱۰۰
	Mn(II)	۱	۳	۵	۱۲۰	۱۰۵	۷۵
	Cu(II)	۱	۳	۵	۱۸۰	۱۵۰	۱۰۵
	Ni(II)	۰/۵	۱	۱/۵	۱۲۰	۱۲۰	۱۰۰
	Cd(II)	۰/۵	۱	۱/۵	۱۵۰	۱۲۵	۱۲۵
	Cr(III)	۱	۳	۵	۷۰	۶۰	۵۰
نانوذرات کامپوزیت	Fe(II)	۱	۳	۵	۱۲۰	۱۰۰	۸۰
	Mn(II)	۱	۳	۵	۱۰۵	۹۰	۶۰
	Cu(II)	۱	۳	۵	۱۵۰	۱۲۰	۹۰
	Ni(II)	۰/۵	۱	۱/۵	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
	Cd(II)	۰/۵	۱	۱/۵	۱۲۵	۱۲۵	۱۰۰
	Cr(III)	۱	۳	۵	۷۰	۶۰	۵۰
نانوذرات پرلیت	Fe(II)	۱	۳	۵	۱۲۰	۱۰۰	۸۰
	Mn(II)	۱	۳	۵	۹۰	۶۰	۶۰
	Cu(II)	۱	۳	۵	۱۳۵	۱۲۰	۷۵
	Ni(II)	۰/۵	۱	۱/۵	۱۰۰	۱۰۰	۸۰
	Cd(II)	۰/۵	۱	۱/۵	۱۲۵	۱۰۰	۷۵
	Cr(III)	۱	۳	۵	۶۰	۵۰	۵۰

شستشوی یون های فلزی به همان کیفیتی که در محیط ناپیوسته صورت می گیرد، در محیط پیوسته صورت نمی گیرد. در واقع نتایج نشان می دهد که میزان تمایل جذب آلاینده های موجود در زهاب تابع پایداری پیوند گروه عاملی Si-OH است. نتایج نشان می دهد که زمان تصفیه یون های فلزی آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) توسط نانوجاذب های دیاتومیت،

کامپوزیت و پرلیت به صورت جدول ۳-۱۴ می‌باشد. همچنین در حالت پیوسته کارایی نانو جاذب‌ها به صورت نانودیاتومیت < نانوکامپوزیت < نانوپرلیت است و میزان جذب یون‌های فلزی هم به صورت مس(II) < آهن(II) < منگنز(II) < کرم(III) < کادمیم(II) < نیکل(II) است. در جدول ۳-۱۵ درصد جذب یون‌های فلزی بعد از گذشت زمان ۱۰۰ دقیقه، در دبی‌های مختلف ارائه شده است، که این موضوع را تأیید می‌کند.

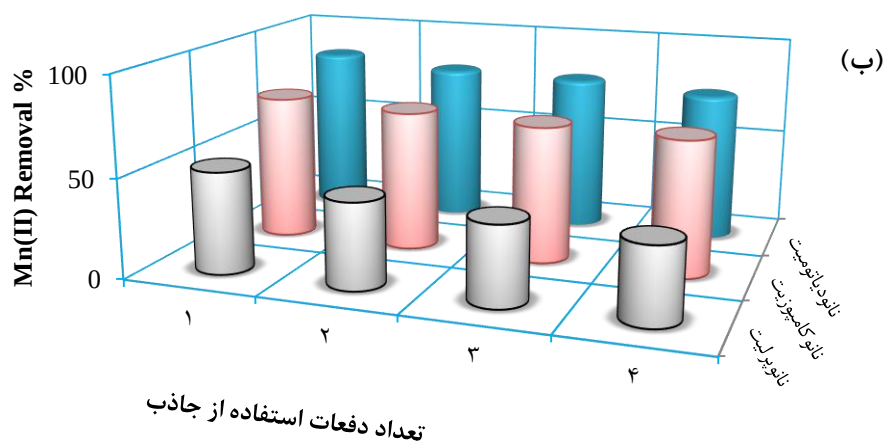
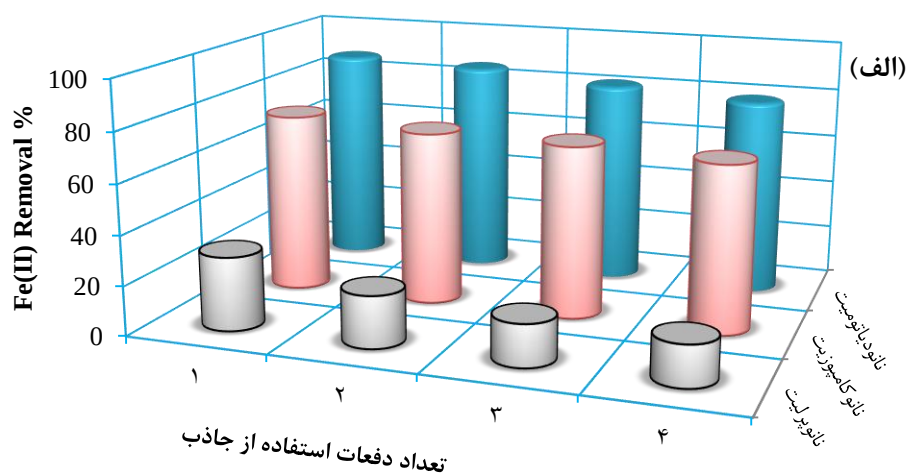
جدول (۳-۱۵): درصد جذب یون‌های فلزی بعد از گذشت زمان ۱۰۰ دقیقه، در دبی‌های مختلف.

نوع	نرخ جریان (ml/min)	درصد جذب با توجه به نوع جاذب		
		نانودیاتومیت	نانوکامپوزیت	نانوپرلیت
Fe(II)	۱	۵۱	۱۸	۴
	۳	۱۳	۰	۰
	۵	۰	۰	۰
Mn(II)	۱	۱۶	۳	۰
	۳	۲	۰	۰
	۵	۰	۰	۰
Cu(II)	۱	۶۴	۴۱	۳۶
	۳	۳۰	۱۰	۵
	۵	۳	۰	۰
Cd(II)	۰/۵	۳۴	۱۲	۲
	۱	۲۱	۵	۰
	۱/۵	۴	۰	۰
Ni(II)	۰/۵	۱۴	۰	۰
	۱	۴	۰	۰
	۱/۵	۰	۰	۰
Cr(III)	۱	۰	۰	۰
	۳	۰	۰	۰
	۵	۰	۰	۰

۳-۱۰- بازیابی جاذب و استفاده مجدد از آن

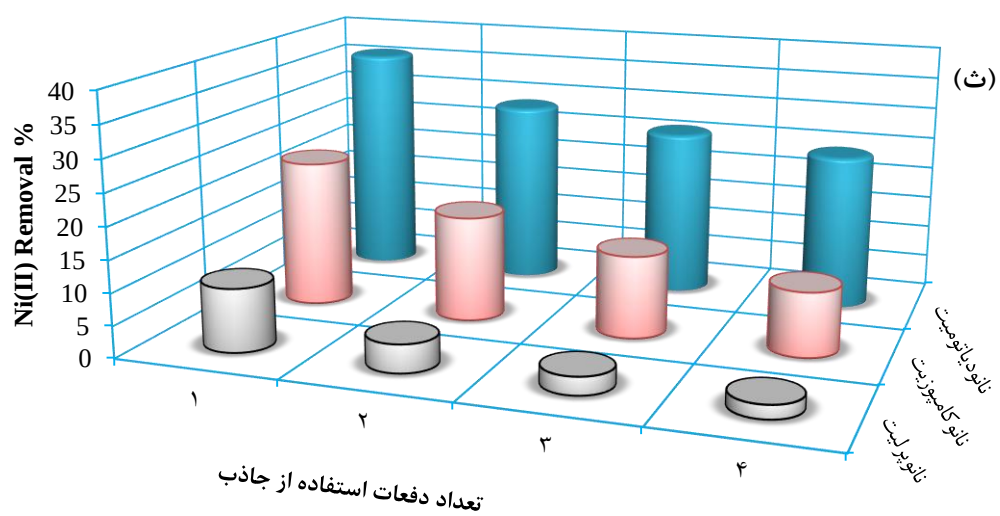
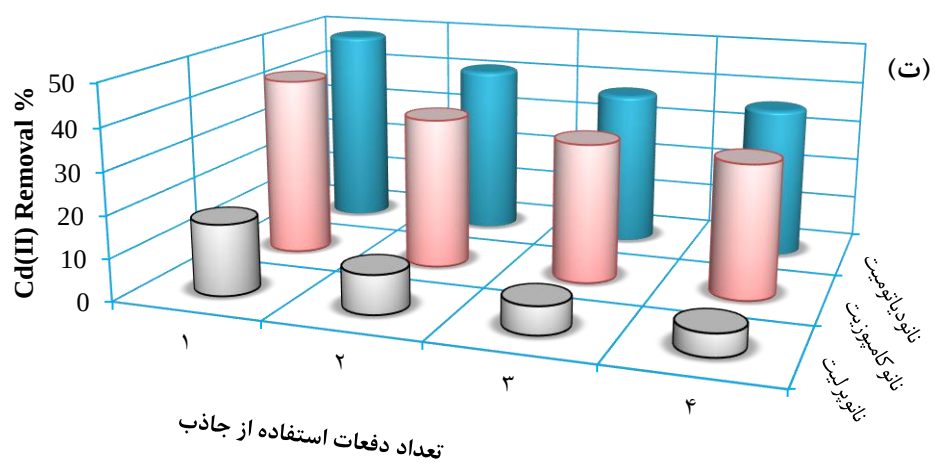
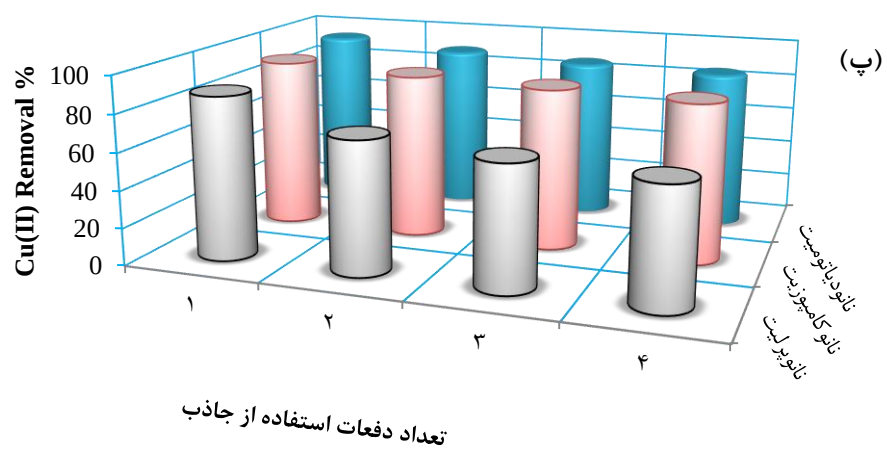
استفاده مجدد از نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت به عنوان یک عامل مهم در تصفیه زهاب‌های آلوده مطرح است. بنابراین نانوجاذب‌های استفاده شده در مراحل قبل جمع‌آوری شده است. برای این منظور، ابتدا برای شستشو و تمیزکردن نانوجاذب‌های آلوده به فلزات سنگین از محلول NaOH یک مولار به مدت ۲ ساعت استفاده شد. سپس به مدت ۲ ساعت با NH_4OH یک مولار شستشو انجام شد. در نهایت بعد از فیلترکردن نمونه‌ها برای خارج کردن NH_4^+ که بر روی سایت‌های

جذب Si-OH نانوجاذب ها نشسته است، بعد از اینکه به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۰۰ درجه درون آون قرار داده شد، با استفاده از آب دیونیزه شستشو داده شده و آماده انجام دوباره فرآیند جذب شد. شستشو و استفاده مجدد چهار بار انجام شد. نتایج استفاده دوباره از نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت برای حذف یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، کادمیم (II)، نیکل (II) و کرم (III) در شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است.

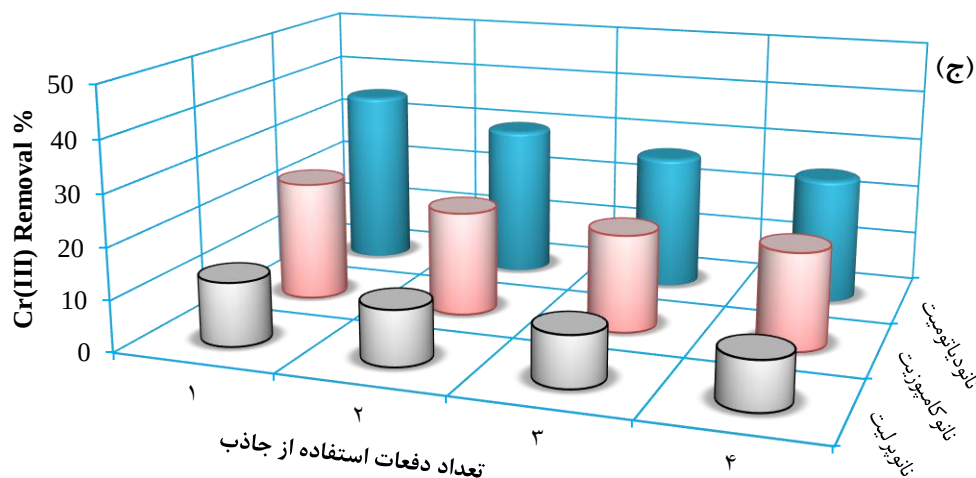


شکل (۳-۱۹): نتایج استفاده مجدد از نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت تا ۴ بار برای حذف یون های آهن (II) (الف)، منگنز (II) (ب)، مس (II) (پ)، کادمیم (II) (ت)، نیکل (II) (ث) و کرم (III) (ج) و بررسی تغییر بازده نانوجاذب ها در سیستم ناپیوسته.

ادامه شکل (۳-۱۹):



ادامه شکل (۳-۱۹):



با توجه به شکل ۳-۱۹، مشخص می شود که با چهار بار استفاده مجدد از نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت برای حذف یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، کادمیم (II)، نیکل (II) و کرم (III) به تدریج مقدار جذب کاهش می یابد. در واقع دلیل این موضوع کاهش سطح نانوجاذب از یک طرف و لخته شدن^۱ ذرات نانوجاذب از طرف دیگر می باشد، که نشان دهنده کاهش سایت های جذب نسبت به قبل است.

۳-۱۱- تصفیه زهاب اسیدی معدن

در این بخش فرآیند تصفیه زهاب اسیدی معدن در سیستم های ناپیوسته و پیوسته با استفاده از نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج تجزیه شیمیایی این زهاب در جدول ۳-۱۶ ارائه شده است.

^۱ Coagulation

جدول (۳-۱۶): مقدار پارامترهای کیفیت و نتایج تجزیه شیمیایی زهاب اسیدی معدن و حد استاندارد یون‌ها در آب کشاورزی.

پارامتر	مقدار پارامتر (ppm)	AWS (USEPA, 2012)
Fe(II) (ppm)	۴/۱	۰/۷
Mn(II) (ppm)	۸/۳	۰/۱
Cu(II) (ppm)	۱۰/۵	۱/۵
Al(III) (ppm)	۰/۲۴	۰/۲-۰/۰۵
Mo(II) (ppm)	۰/۲۹	-
Pb(II) (ppm)	۰/۶۵	۰
Ni(II) (ppm)	۰/۰۰۳	-
Ag(II) (ppm)	۰/۰۵۷	-
pH	۵/۱	
EC (uS cm ⁻¹)	۱۹۸۰	
TDS (mg L ⁻¹)	۱۲۸۶	

با توجه به جدول ۳-۱۶ یون‌های آهن(II)، مس(II) و منگنز(II) مقدار غلظت بیشتری نسبت به آیین‌نامه آب آشامیدنی (AWS) آژانس حفاظت محیط زیست ایالت متحده آمریکا (USEPA) دارند. بنابراین در این بخش برای حذف یون‌های آهن(II)، مس(II) و منگنز(II) از زهاب اسیدی معدن مس سرچشمه، از نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت در سیستم‌های ناپیوسته و پیوسته استفاده شده و کارایی نانوجاذب‌ها در تقابل با زهاب واقعی هم مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱۲- تصفیه زهاب اسیدی معدن در سیستم ناپیوسته

مخزن‌های ۲۰ لیتری از زهاب اسیدی معدن، به آزمایشگاه منتقل شد و سپس آزمایش حذف یون‌های محلول در این زهاب با $pH = 5/10$ ، با استفاده از جاذب‌های نانودیاتومیت و نانوپرلیت انجام شد.

۳-۱۳-آزمایش های مربوط به جذب سطحی فلزات سنگین مس(II)، آهن(II) و منگنز(II) بر روی نانودیاتومیت و نانوپرلیت در سیستم ناپیوسته

در سیستم ناپیوسته پارامترهای زیر در فرآیند جذب سطحی فلزات سنگین در زهاب اسیدی با pH ۵/۱ مورد بررسی قرار می گیرند.

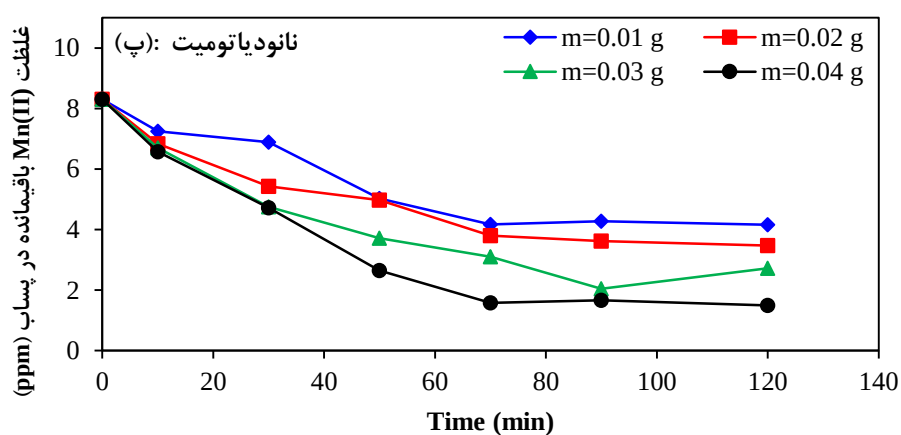
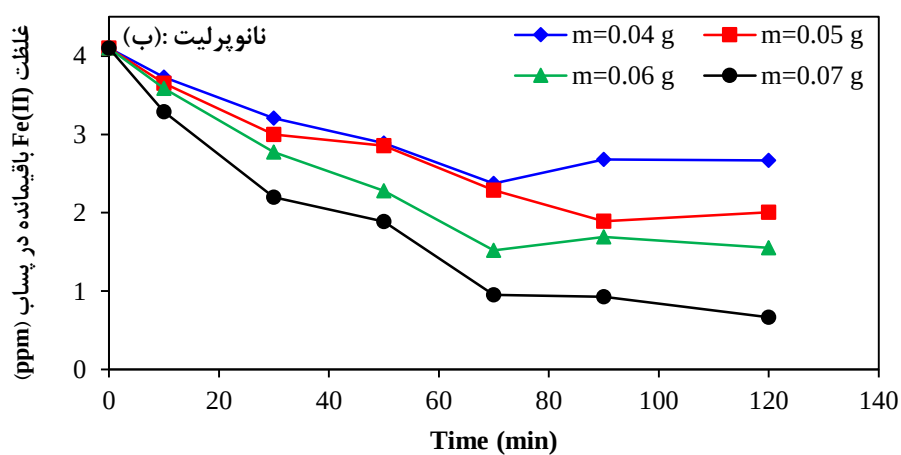
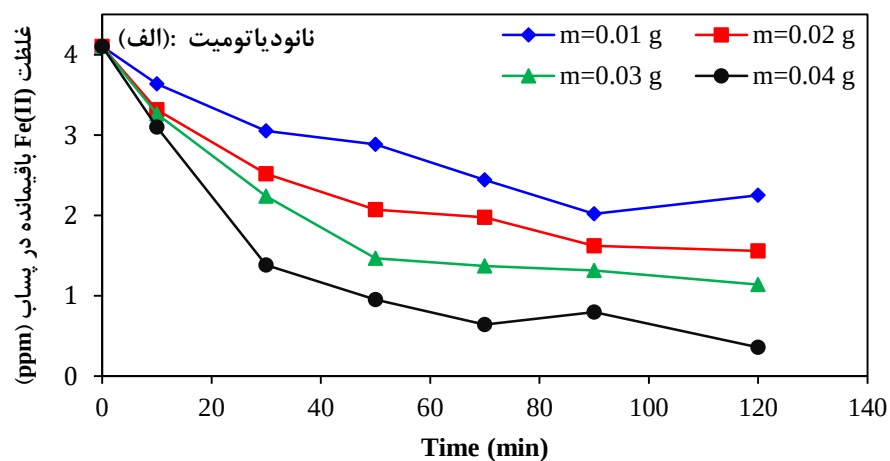
- مقدار جاذب (g)

- دما (C°)

با توجه به اینکه pH زهاب و مقدار غلظت یون های فلزی آهن(II)، مس(II) و منگنز(II) مشخص و ثابت است، پس تغییر پارامترهای جرم جاذب و دمای زهاب مورد بررسی قرار گرفته است.

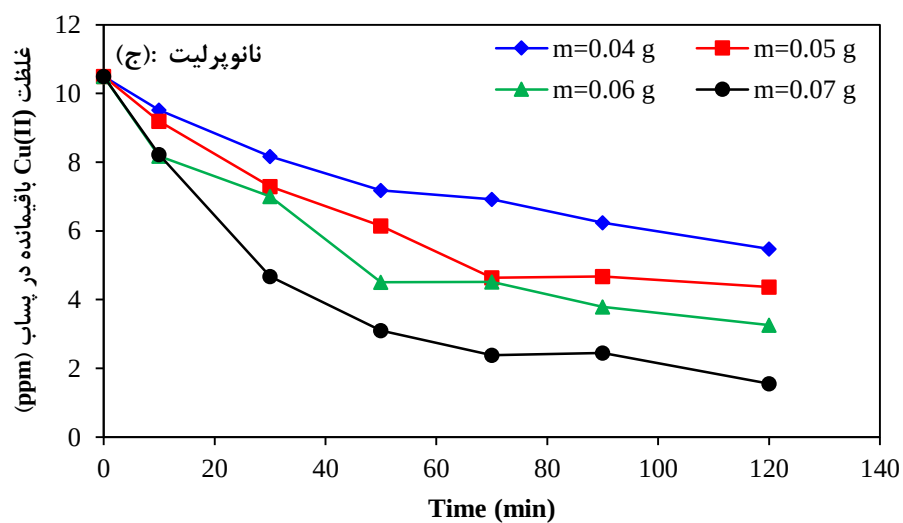
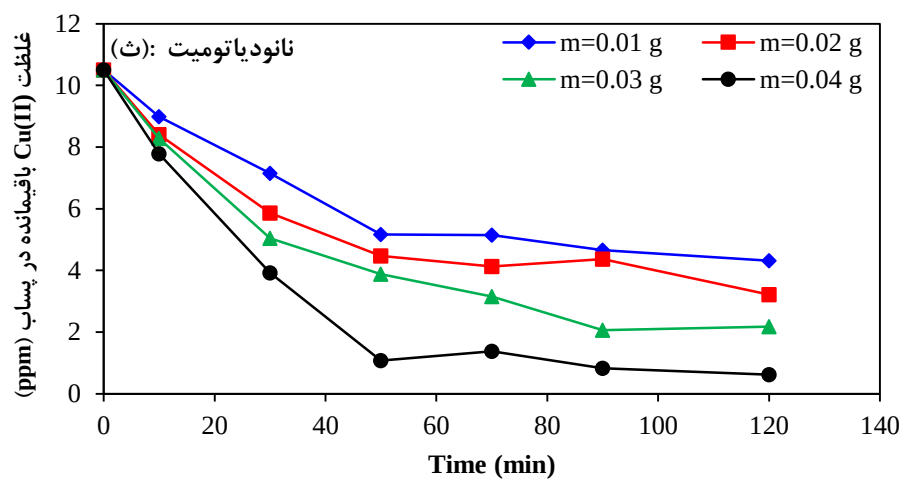
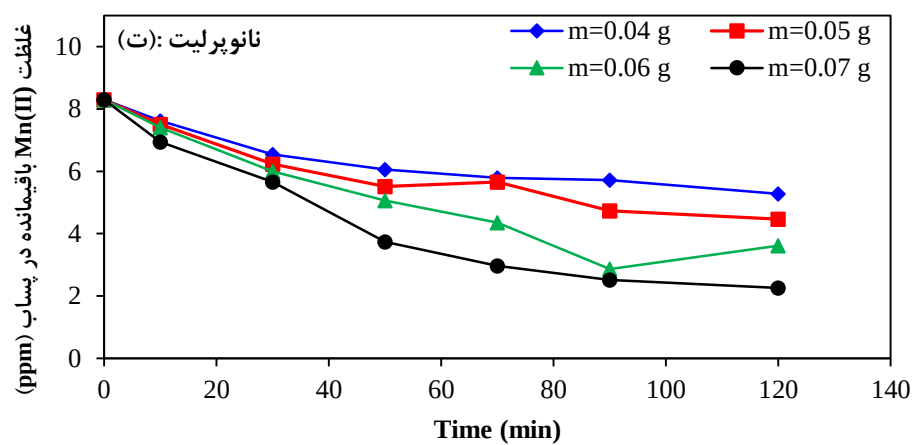
۳-۱۳-۱- بررسی و بهینه سازی مقدار جاذب

در این بخش وابستگی میزان جذب فلزات سنگین برای مقادیر وزنی متفاوت از نانوجاذب های دیاتومیت و پرلیت مورد بررسی قرار گرفته است. بهینه سازی مقدار جذب فلزات سنگین آهن(II)، مس(II) و منگنز(II) به ترتیب با غلظت ۴/۱۰، ۱۰/۵۰ و ۸/۳۰ موجود در زهاب واقعی مورد بررسی، در دمای ۲۵ °C و دور همزن ۴۰۰ rpm، دور سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm، مقدار pH ۵/۱ (pH طبیعی زهاب)، حجم ۲۵ ml، مقادیر ۰/۱۰، ۰/۲۰، ۰/۳۰ و ۰/۴۰ گرم از نانوجاذب دیاتومیت و مقادیر ۰/۴۰، ۰/۵۰، ۰/۶۰ و ۰/۷۰ گرم از نانوجاذب پرلیت انجام شده است. نتایج بررسی فرآیند جذب به منظور بهینه سازی مقدار جاذب در شکل ۳-۲۰ نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۰): بررسی و بهینه‌سازی مقدار جاذب‌های نانودیاتومیت و نانوپرلیت جهت تصفیه زهاب اسیدی معدن در سیستم ناپیوسته، (الف) و (ب) برای یون آهن(II)، (پ) و (ت) برای یون منگنز(II) و (ث) و (ج) برای یون مس(II).

ادامه شکل (۳-۲۰):



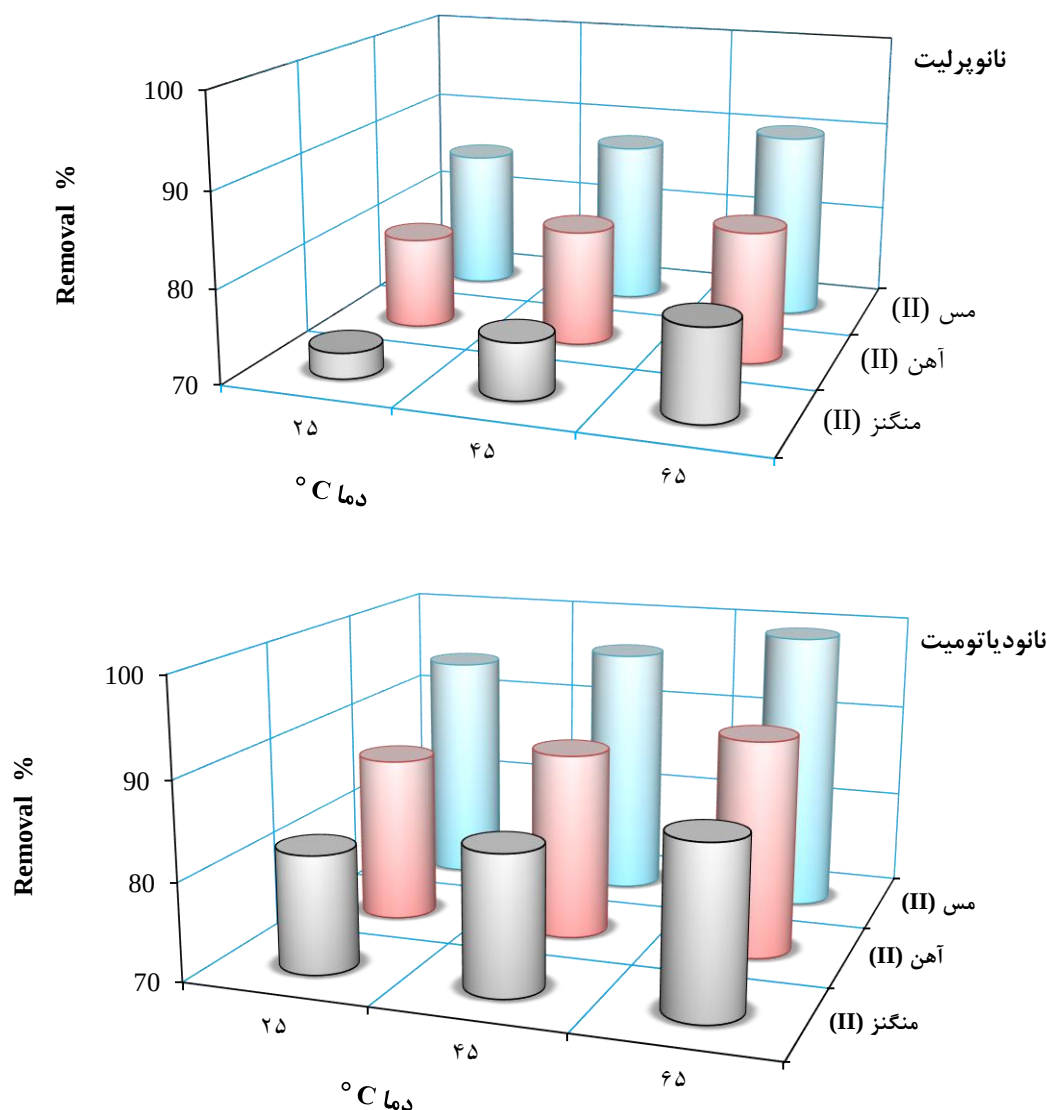
همانطور که از شکل ۳-۲۰ مشخص است با گذشت زمان غلظت یون‌های محلول موجود در زهاب کاهش می‌یابد. میزان حذف یون‌های فلزی بعد از گذشت زمان ۲ ساعت در جدول ۳-۱۷ ارائه شده است.

جدول (۳-۱۷): میزان حذف یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) موجود در زهاب اسیدی معدن بر حسب درصد با توجه به نوع و جرم نانوجاذب (g)، بعد از گذشت زمان ۲ ساعت در سیستم ناپیوسته.

یون	جرم جاذب نانودیاتومیت (g)				جرم جاذب نانوپرلیت (g)			
	۰/۰۱۰	۰/۰۲۰	۰/۰۳۰	۰/۰۴۰	۰/۰۴۰	۰/۰۵۰	۰/۰۶۰	۰/۰۷۰
Fe(II)	۴۵/۱۶	۶۲/۰۷	۷۲/۳۰	۸۷/۰۶	۳۴/۹۴	۵۱/۰۴	۶۲/۰۹	۷۹/۸۰
Mn(II)	۴۹/۹۴	۵۸/۱۴	۶۷/۲۷	۸۲/۰۷	۳۰/۳۳	۴۶/۲۱	۵۶/۴۶	۷۲/۷۷
Cu(II)	۵۸/۹۰	۶۹/۴۳	۷۹/۲۸	۹۴/۱۲	۴۲/۱۰	۵۸/۳۷	۶۸/۹۵	۸۵/۱۸

۳-۱۳-۲- بررسی تأثیر تغییر دما بر فرآیند جذب یون‌های آهن(II)، مس(II) و منگنز(II)

در این بخش تأثیر تغییر پارامتر دما بر میزان جذب سطحی یون‌های آهن(II)، مس(II) و منگنز(II) موجود در زهاب اسیدی مورد بررسی توسط نانوجاذب‌های دیاتومیت با جرم ۰/۰۴۰ گرم و پرلیت با جرم ۰/۰۷۰ گرم بررسی شده است، که در شکل ۳-۲۱ ارائه شده است.

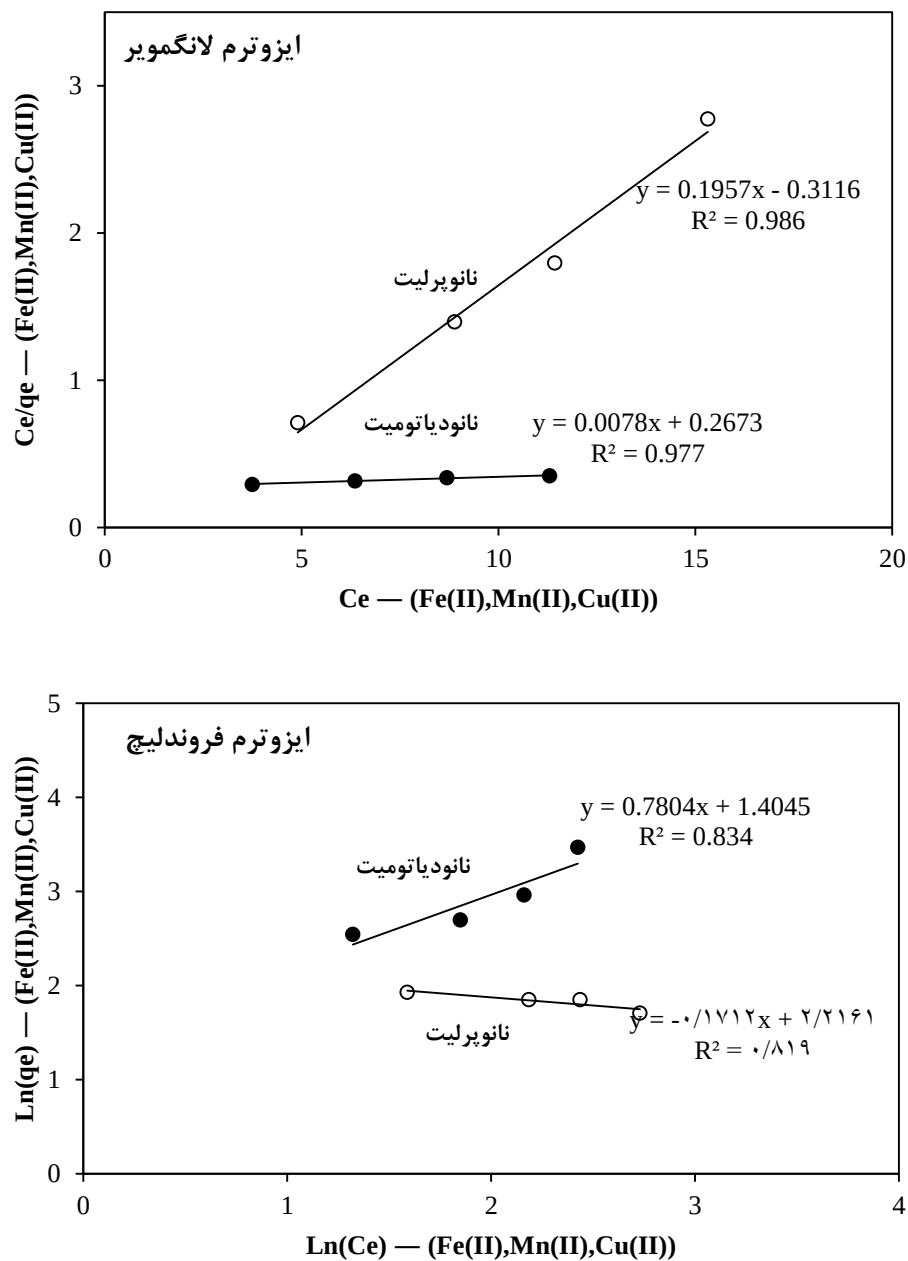


شکل (۳-۲۱): بررسی تأثیر تغییر دما بر فرآیند جذب سطحی یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) موجود در زهاب اسیدی معدن بعد از گذشت زمان ۲ ساعت در سیستم ناپیوسته.

۳-۱۴- ایزوترم جذب سطحی یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II)

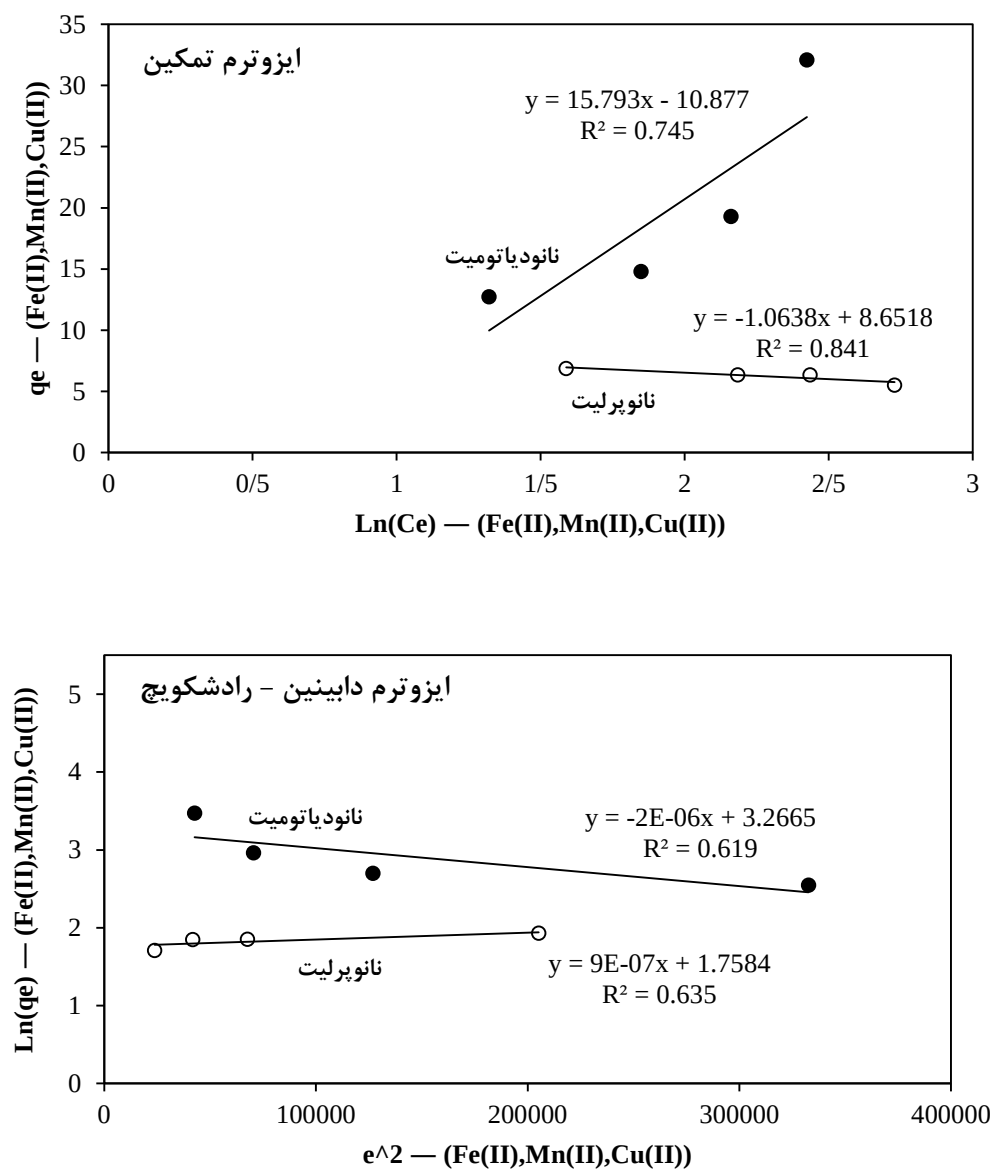
در این بخش ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین-رادشکویچ مورد بررسی قرار می گیرد. برای این منظور ایزوترم های جذب یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) به صورت میانگین با توجه به غلظت اولیه این یون ها در نظر گرفته می شود. با توجه به اینکه میانگین غلظت یون ها در نظر گرفته شده است، بنابراین مقدار حذف یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) هم به صورت

میانگین محاسبه شده است. با در نظر گرفتن این موضوع، ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین-رادشکویچ برای نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت در شکل ۳-۲۲ ارائه شده است.



شکل (۳-۲۲): ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین-رادشکویچ مربوط به حذف یون‌های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) به صورت میانگین از زهاب اسیدی معدن.

ادامه شکل (۳-۲۳):



با توجه به شکل ۳-۲۲ و برازش خطی، ضرایب و ثابت های ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین-رادشکوچ مربوط به حذف یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) به صورت میانگین به دست آمد که نتایج در جدول ۳-۱۸ ارائه شده است.

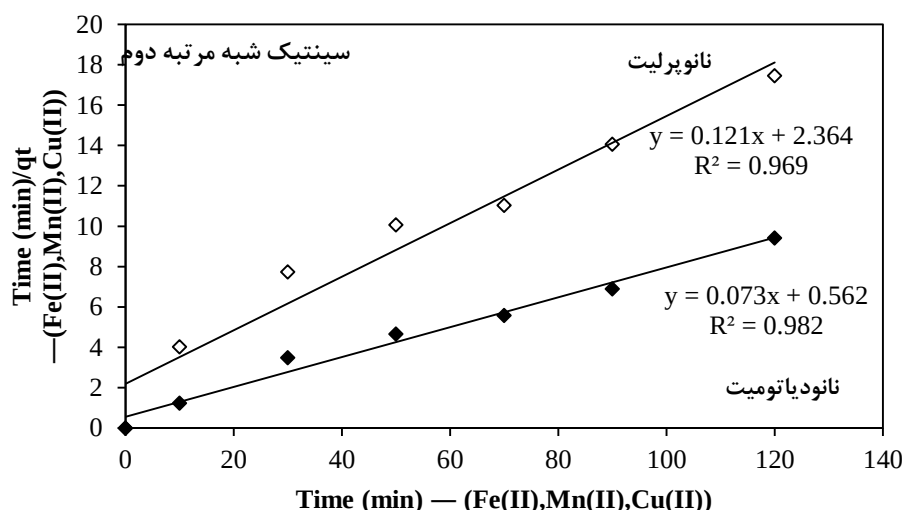
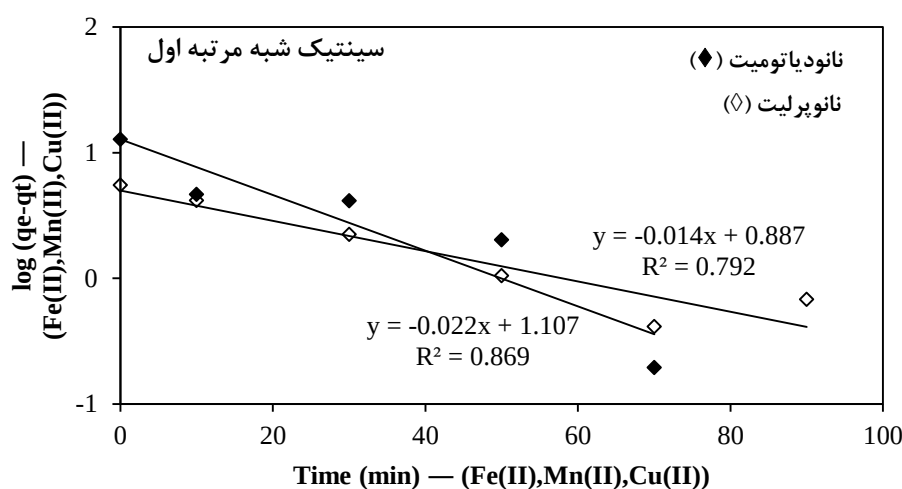
جدول (۳-۱۸): برازش خطی، ضرایب و ثابت‌های ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین-رادشکوچ مربوط به حذف یون‌های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) به صورت میانگین از زهاب اسیدی معدن.

جاذب	مدل ایزوترم	ثابت ایزوترم	یون‌های فلزات سنگین	معادله برازش خطی
			$Fe(II) + Mn(II) + Cu(II)$	
نانوذرات دیاتومیت	لانگمویر	q_m	۱۴۲/۸۶	$y = 0.007x + 0.267$
		K_L	۰/۰۲۶	
		R^2	۰/۹۷۷	
	فروندلیچ	K_F	۴/۰۷	$y = 0.780x + 1.404$
		$1/n$	۰/۷۸	
		R^2	۰/۸۳۴	
	تمکین	B	۱۵/۷۹	$y = 15.79x - 10.87$
		K_t	۱/۷۹	
		R^2	۰/۷۴۵	
	دابینین-رادشکوچ	X_m	۲۶/۲۱	$y = -2E-06x + 3.27$
		K	۰/۰۰۰۰۰۲	
		E	۵۰۰	
		R^2	۰/۶۱۹	
نانوذرات پلیمر	لانگمویر	q_m	۵/۱۳	$y = 0.195x - 0.311$
		K_L	۰/۶۲۷	
		R^2	۰/۹۸۶	
	فروندلیچ	K_F	۹/۱۷	$y = -0.171x + 0.22$
		$1/n$	۰/۱۷۱	
		R^2	۰/۸۱۹	
	تمکین	B	۱/۰۶۳	$y = -1.063x + 8.65$
		K_t	۳۴۲۳/۰۵	
		R^2	۰/۸۴۱	
	دابینین-رادشکوچ	X_m	۵/۸	$y = 9E-07x + 1.758$
		K	۰/۰۰۰۰۰۰۹	
		E	۷۴۵	
		R^2	۰/۶۳۵	

با توجه به جدول ۳-۱۸ ثابت می‌شود که فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند، زیرا بیشترین همبستگی را با داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد.

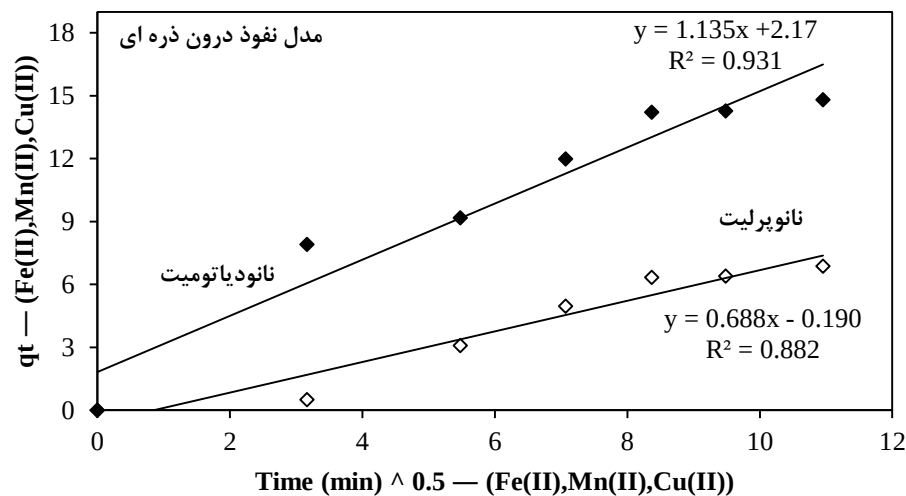
۳-۱۵- سینتیک جذب سطحی یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) به صورت میانگین

در این بخش سینتیک جذب فلزات سنگین آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) موجود در زهاب اسیدی مورد بررسی به صورت میانگین با استفاده از سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره ای مورد بررسی قرار گرفته است. نمودارهای سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره ای و برازش خطی هر یک در شکل ۳-۲۳ نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۳): سینتیک جذب سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره ای مربوط به حذف یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) به صورت میانگین از زهاب اسیدی معدن.

ادامه شکل (۳-۲۳):



با استفاده از برازش خطی داده‌های آزمایشگاهی نشان داده شده در شکل ۳-۲۳ پارامترهای مربوط به سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و میزان جذب در حالت تعادل بدست می‌آید، که در جدول ۳-۱۹ ارائه شده است.

جدول (۳-۱۹): برازش خطی، ضرایب و ثابت‌های سینتیک جذب سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای مربوط به حذف یون‌های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) به صورت میانگین از زهاب اسیدی خروجی معدن.

جاذب	مدل سینتیک	ثابت سینتیک	یون‌های فلزات سنگین	معادله برازش خطی
			$Fe(II) + Mn(II) + Cu(II)$	
نانوذرات دیاتومیت	شبه مرتبه اول	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	۰/۰۵۱	$y = -0.022x + 1.107$
		$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	۲/۷۶	
		R^2	۰/۸۶۹	
	شبه مرتبه دوم	$K_2 \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$	۰/۰۰۳	$y = 0.073x + 0.562$
		$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	۱۳/۷۰	
		R^2	۰/۹۸۲	
نفوذ درون ذره‌ای	K_i	۱/۱۳۵	$y = 1.135x + 2.17$	
	R^2	۰/۹۳۱		
نانوذرات پیریت	شبه مرتبه اول	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	۰/۰۳	$y = -0.014x + 0.887$
		$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	۰/۳	
		R^2	۰/۷۹۲	
	شبه مرتبه دوم	$K_2 \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$	۰/۰۵	$y = 0.121x + 2.364$
		$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	۸/۲۷	
		R^2	۰/۹۶۹	
	نفوذ درون ذره‌ای	K_i	۰/۶۸۸	$y = 0.688x - 0.190$
		R^2	۰/۸۸۲	

ضرایب همبستگی سینتیک جذب شبه مرتبه دوم مقادیر بیشتری را نشان می دهد. ضریب همبستگی بالا نشان می دهد که فرآیند جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند. همچنین ممکن است در حین تبادل یا اشتراک گذاری الکترون بین جاذب و جذب شونده، عامل محدود کننده فرآیند جذب شیمیایی باشد. تحقیقات گرو و همکاران (۲۰۰۸) که برای حذف کرم (III) از زهاب مصنوعی و با جاذب دیاتومیت خام انجام شده است، هم تا حدودی این موضوع را تأیید می کند (Guru et al., 2008).

۳-۱۶- پارامترهای ترمودینامیکی جذب

مقادیر جذب یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) به صورت میانگین با استفاده از نانوجاذب های دیاتومیت و پرلیت در سه دمای 25°C ، 45°C و 65°C به دست آمده تا با استفاده از رابطه وانت هوف مقدار پارامترهای ترمودینامیکی زهاب طبیعی مورد بررسی را تعیین نمود. با توجه به روابط ۳-۵ تا ۳-۷ پارامترهای ترمودینامیکی ΔS° ، ΔH° و ΔG° محاسبه شده و در جدول ۳-۲۰ ارائه شده است.

جدول (۳-۲۰): پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی، آنترپی و انرژی آزاد گیبس حذف یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) به صورت میانگین از زهاب اسیدی معدن.

جاذب	$\Delta H^{\circ} (\text{KJ} / \text{mol})$	$\Delta S^{\circ} (\text{KJ} / \text{mol K}^{\circ})$	$\Delta G^{\circ} (\text{KJ} / \text{mol})$		
			338.15K°	318.15K°	298.15K°
نانودیاتومیت	0.083145	0.033258	-11.163	-10.4979	-9.83273
نانوپرلیت	0.108089	0.033258	-11.1381	-10.4729	-9.80778

مقادیر منفی انرژی گیبس نشان می‌دهد که جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II) با استفاده از نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت به صورت خود به خودی می‌باشد.

تغییر مقادیر آنتالپی به صورت مثبت نشان می‌دهد که فرآیند جذب سطحی یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II) با استفاده از نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت یک واکنش گرماگیر است. به طوری که جذب تمام یون‌ها در زهاب مورد نظر با افزایش دما افزایش می‌یابد. جذب همه یون‌ها نیازمند یک فرآیند نفوذ است، پس افزایش دما یک عامل مطلوب برای انتقال یون‌ها به درون ذرات نانوجاذب دیاتومیت و پرلیت است. مقایسه آنتالپی جذب سطحی یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) با استفاده از نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت به صورت زیر است:

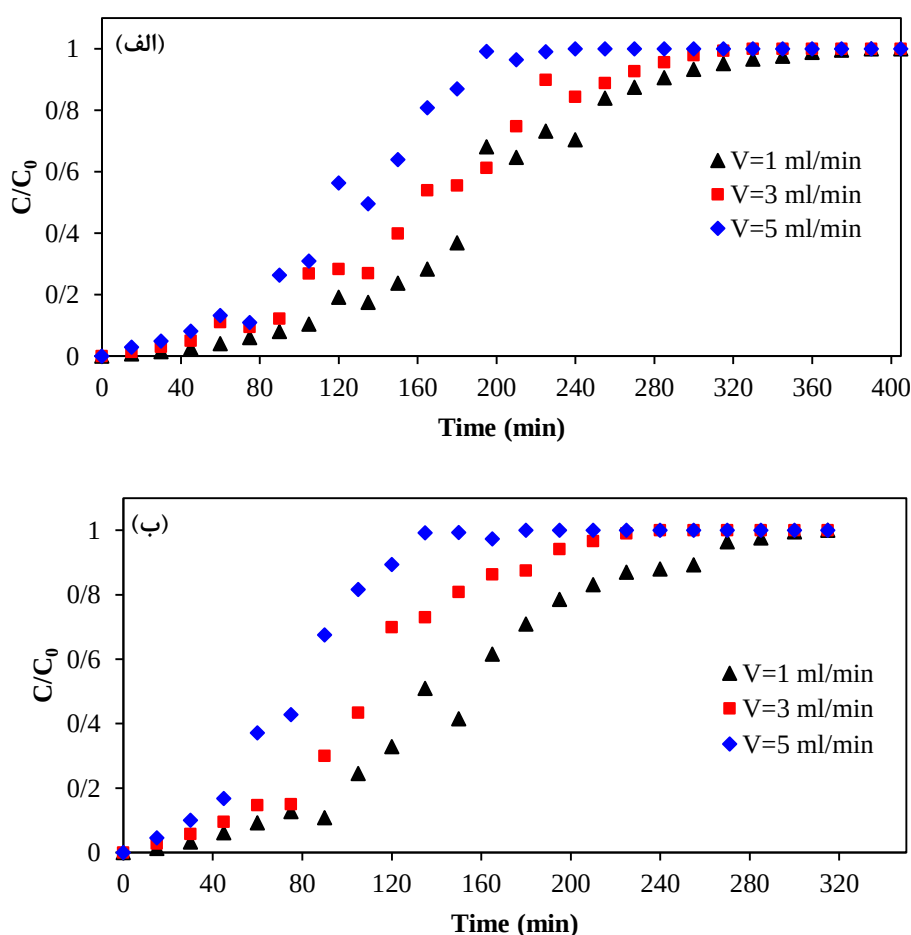
$$\Delta H^{\circ} \text{nanoperlite} > \Delta H^{\circ} \text{nanodiatomite}$$

که دلالت بر مهم‌تر بودن نقش دما در جذب یون‌های منگنز(II)، آهن(II) و مس(II) به ترتیب با استفاده از نانوجاذب‌های پرلیت و دیاتومیت دارد.

مقادیر مثبت و کوچک آنتروپی نشان‌دهنده تأثیر جزئی فصل مشترک تصادفی نانوجاذب/محلول در طول فرآیند جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) به صورت میانگین است. از آنجا که $\Delta H > 0$ و $\Delta S > 0$ ، لذا پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی و آنتروپی به ترتیب به صورت نامطلوب و مطلوب در فرآیند جذب سطحی یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) عمل می‌کنند. پس می‌توان استنباط کرد که تغییرات مثبت آنتروپی در جهت افزایش جذب سطحی یون‌ها عمل می‌کند و تغییرات مثبت آنتالپی در جهت کاهش جذب سطحی یون‌ها عمل می‌کند. بنابراین فرآیند جذب به صورت واکنشی دو طرفه و خود به خودی است. همچنین در واکنش‌هایی که دو عامل آنتالپی و آنتروپی در جهت عکس هم عمل می‌کنند، دما عامل تأثیرگذار است، بنابراین در دماهای بالاتر آنتروپی عامل غالب و در دماهای پایین‌تر آنتالپی عامل غالب است.

۱۷-۳- جذب سطحی در رآکتور پیوسته

پس از آماده‌سازی جاذب و آزمایش آن در سیستم ناپیوسته، نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت در درون یک ستون به قطر ۲ cm و طول ۲۰ cm قرار داده شده و محلول زهاب آلوده شامل یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) در pH ۵/۱۰، تحت شرایط دمایی محیط با دبی مشخص و ثابت با استفاده از پمپ پرستالتیک از ستون عبور داده شد. مقدار جاذب نانودیاتومیت و نانوپرلیت استفاده شده در ستون جذب در جدول ۳-۱۳ آورده شده است. منحنی‌های نقطه شکست مربوط به جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) توسط جاذب‌های نانودیاتومیت و نانوپرلیت در دبی‌های ۱/۰، ۳/۰ و ۵/۰ ml/min در شکل ۳-۲۴ نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۴): منحنی‌های نقطه شکست مربوط به جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) به صورت میانگین توسط جاذب‌های نانودیاتومیت (الف) و نانوپرلیت (ب) در دبی ۱ (▲)، ۳ (■) و ۵ (◆) ml/min.

در منحنی‌های نقطه شکست شکل ۳-۲۴ زمان اشباع هر یک از جاذب‌های نانودیاتومیت و نانوپرلیت برای جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) به صورت میانگین در جدول ۳-۲۱ ارائه شده است.

جدول (۳-۲۱): زمان اشباع هر یک از جاذب‌های نانودیاتومیت و نانوپرلیت برای جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) (به صورت میانگین) موجود در زهاب اسیدی معدن.

نانو پرلیت			نانو دیاتومیت			دبی جریان ورودی به ستون (ml/min)
۵	۳	۱	۵	۳	۱	
۱۸۰	۲۴۰	۳۱۵	۲۴۰	۳۳۰	۳۹۰	زمان اشباع (min)

شستشوی یون‌های فلزی به همان صورت که در محیط ناپیوسته صورت می‌گیرد، در محیط پیوسته صورت نمی‌گیرد. نتایج نشان می‌دهد که میزان کارایی در تصفیه یون‌های فلزی آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) به صورت میانگین توسط نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت به صورت جدول ۳-۲۱ می‌باشد. همچنین در حالت پیوسته کارایی نانو جاذب‌ها به صورت نانودیاتومیت < نانوپرلیت است.

۳-۱۸- نتیجه‌گیری

در فصل ۳ ابتدا ویژگی‌های سطحی و پتانسیل استفاده از پرلیت، کامپوزیت و دیاتومیت به عنوان نانوجاذب برای حذف یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، کادمیم(II)، نیکل(II) و کرم(III) از زهاب مصنوعی بررسی شد. نتایج به‌دست آمده در سیستم ناپیوسته و پیوسته حاکی از بازده قابل قبول نانوجاذب‌های مذکور دارد. با توجه به نتایج، کارایی جذب (Ads) نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت برای جذب یون‌های فلزی از زهاب به صورت زیر می‌باشد:

(نانوپرلیت) Ads > (نانوکامپوزیت) Ads > (نانودیاتومیت) Ads

در مرحله بعد حذف یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) از زهاب اسیدی معدن در سیستم های ناپیوسته و پیوسته با استفاده از نانوجاذب های پرلیت و دیاتومیت مورد آزمایش قرار گرفت. فرآیند جذب در آزمایشگاه به دو صورت ایزوترمی و سینتیکی بررسی گردید.

در حالت پیوسته نیز جاذب نانودیاتومیت کارایی بیشتری نسبت به نانوپرلیت دارد و نانوجاذب های دیاتومیت و پرلیت به شکل مؤثری می توانند فلزات سنگین را از زهاب اسیدی معدن حذف کنند.

بعد از مطالعات انجام شده در فصل ۳، مدل سازی عددی فرآیند جذب یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) از زهاب اسیدی معدن در سیستم های ناپیوسته و پیوسته با استفاده از نانوجاذب های پرلیت و دیاتومیت در فصل ۴ ارائه شده است.

بعد از انجام مدل سازی و اعتبارسنجی مدل، تحلیل حساسیت پارامترهای مؤثر بر مدل نیز در سیستم های پیوسته و ناپیوسته ارائه شده است.

فصل چهارم

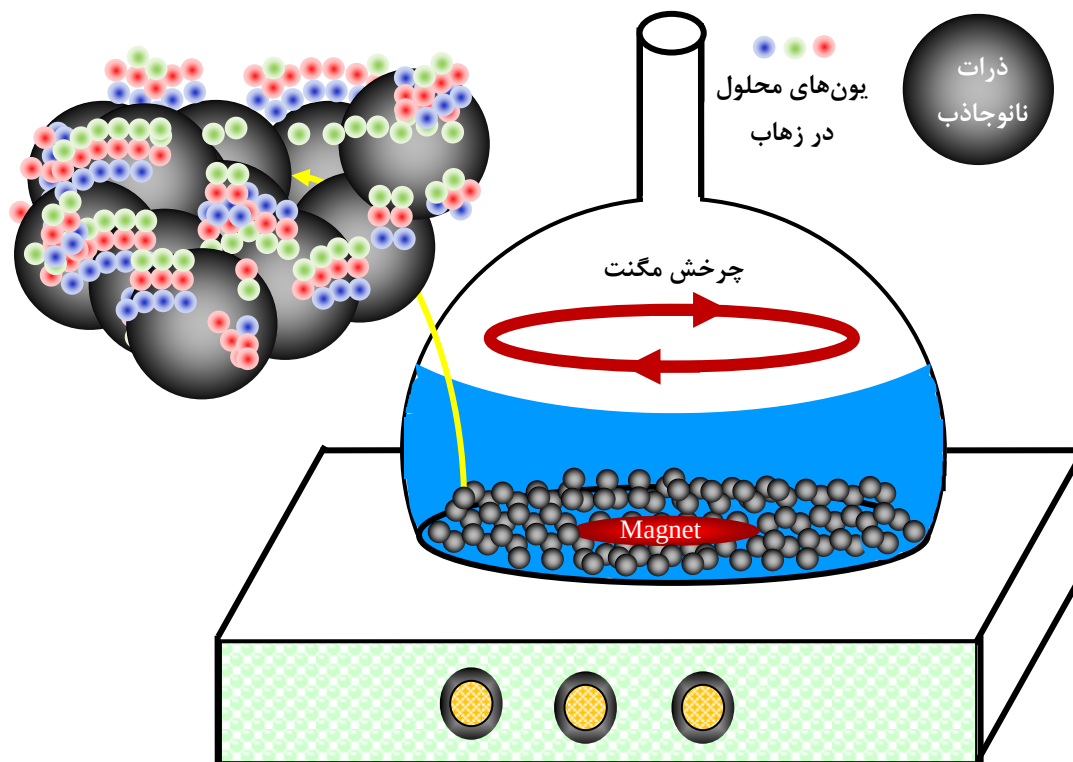
مدلسازی عددی جذب آلاینده‌های فلزی از زهاب اسیدی معدن

در این فصل از روش حجم‌های محدود که یکی از روش‌های گسسته‌سازی برای معادلات حاکم بر بسیاری از مسائل زیست محیطی است، با استفاده از نرم افزار چند منظوره PHOENICS که در فصل اول شرح داده شد، جهت مدل‌سازی فرآیند جذب یون‌های فلزی آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) از فاز محلول در سیستم‌های ناپیوسته و پیوسته استفاده شده است.

در تحقیق حاضر، نتایج حاصل از مدل‌سازی عددی با نتایج به دست آمده از تحقیقات در مقیاس آزمایشگاهی جهت جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) از زهاب اسیدی معدن با استفاده از نانوذرات پرلیت و دیاتومیت در رآکتورهای ناپیوسته و پیوسته (به دست آمده در فصل سوم) مقایسه و کالبره شده و نهایتاً تحلیل حساسیت پارامترهای مؤثر نیز انجام شده است.

۴-۲- مدل‌سازی در حالت ناپیوسته

مدل مفهومی رآکتور ناپیوسته را می‌توان به صورت شکل ۴-۱ تصور کرد، که در آن ۲۵ میلی‌لیتر از زهاب اسیدی مورد بررسی را که حاوی یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) است، با مقدار ۰/۰۴۰ گرم از نانوذرات دیاتومیت و ۰/۰۷۰ گرم از نانوذرات پرلیت مخلوط کرده و سپس با استفاده از یک هم‌زن مغناطیسی با سرعت چرخش مشخص و یکنواخت در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه و در دمای محیط در درون یک بشر یا بالن ته‌صاف هم زده می‌شود.



شکل (۴-۱): مدل مفهومی سیستم ناپیوسته، حاوی زهاب اسیدی، جاذب و مغنت قرار گرفته بر روی همزن مغناطیسی.

غلظت یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) در ابتدا به ترتیب ۴/۱۰، ۸/۳۰ و ۱۰/۵۰ ppm است، اما با اضافه کردن نانوجاذب های دیاتومیت و پرلیت به سیستم ناپیوسته با گذشت زمان در اثر تماس یون های محلول با سایت های جذب نانوذرات دیاتومیت و پرلیت، به تدریج این یون ها از حالت محلول خارج شده و به صورت سطحی به نانوذرات می چسبند. با توجه به اینکه محیط درون بشر به صورت ایزوله است، پس با گذشت زمان غلظت یون ها در زهاب کم شده و در نهایت سیستم به تعادل می رسد. به تعادل رسیدن سیستم به این معنا است که غلظت یون های فلزی در سیستم ثابت می شود و یا میزان یونی که از نانوجاذب جدا شده و به حالت محلول در می آید، درست برابر است با مقدار یونی که از زهاب جدا شده و به جاذب می چسبد.

۴-۳- بررسی و بیان معادلات حاکم بر مسئله مدل سازی در سیستم ناپیوسته با اعمال جذب خطی و غیر خطی

فرآیند جذب در سیستم می تواند به دو صورت خطی و غیر خطی صورت بگیرد.

نرخ فرآیند جذب خطی به صورت معادله ۴-۱ بیان می شود (Doulati Ardejani et al., 2012).

$$r_s = \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = K_d \rho_b \frac{1}{n} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4-1)$$

که در آن:

q = غلظت جذب شونده یا آلاینده در فاز جامد بر حسب mg/g.

C = غلظت یون های فلزی بر حسب mg/l.

t = زمان بر حسب دقیقه،

ρ_b = چگالی حجمی جاذب بر حسب g/cm³.

K_d = شیب منحنی جذب خطی بر حسب l/g که ضریب توزیع نامیده می شود،

n = تخلخل،

و r_s نرخ جذب بر حسب mg/l min است.

برای مدل سازی فرآیند جذب از معادله انتقال جرم که در حالت یک بعدی به صورت معادله ۴-۲

است، استفاده می شود (Reddi and Inyang 2000).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \pm S \quad (4-2)$$

که در آن:

x = فاصله بر حسب m.

D_x = ضریب پراکندگی هیدرودینامیکی بر حسب m²/s.

$\pm S$ = منبع تولید (با علامت +) یا منبع مصرف (با علامت -) آلودگی،

C = غلظت آلاینده،

و v_x سرعت جریان آلاینده در فاز محلول در جهت x بر حسب m/s است.

با جای گذاری معادله ۴-۱ به عنوان یک منبع مصرف آلاینده در معادله انتقال جرم ۴-۲، معادله ۴-۳ به دست می آید.

$$(1 + K_d \rho_b \frac{1}{n}) \frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3-4)$$

در معادله ۴-۳، عبارت داخل پرانتز سمت چپ عامل تأخیر^۱ یا R_f نامیده می شود. پس می توان معادله ۴-۳ را به صورت معادله ۴-۴ نوشت.

$$R_f \frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4-4)$$

با توجه به اینکه در سیستم ناپیوسته آلاینده به جایی منتقل نمی شود، سرعت انتقال زهاب برابر صفر در نظر گرفته می شود. پس معادله ۴-۴ با لحاظ جذب خطی به صورت معادله ۴-۵ نوشته می شود.

$$R_f \frac{\partial C}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5-4)$$

که در آن:

$$D_f = \text{ضریب نفوذ مولکولی بر حسب } m^2/s$$

معادله ۴-۵ بیان می کند که تغییرات کاهشی غلظت با زمان تنها به نفوذ مولکولی آلاینده در محیط در برگیرنده زهاب (نانوجاذب) وابسته است. در صورتی که شرایط مرزی مناسب (دولتی ارده جانی و همکاران، ۱۳۸۷) برای معادله دیفرانسیل جزئی ۴-۵ تعریف شود، می توان آن را حل کرد. اگر فرآیند جذب در سیستم ناپیوسته به صورت غیر خطی صورت بگیرد، می توان از معادلات ایزوترم جذب غیرخطی، سینتیک جذب و نفوذ درون ذره ای استفاده کرد. در فصل سوم مشخص شد که داده های آزمایشگاهی بیشترین همبستگی را با ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم دارند. همچنین نمودار بوید شکل ۳-۱۶ کاملاً تک راستا و مطلقاً خطی بوده و همچنین از مبدأ نمی گذرد، پس می توان به صراحت گفت که فرآیند جذب توسط مرحله نفوذ در فیلم هم کنترل می شود. بنابراین نفوذ آلاینده های فلزی به درون ذرات نانوجاذب های دیاتومیت و پرلیت در زمان های ابتدایی خیلی

^۱ Retardation Factor

مهم‌تر از نفوذ این آلاینده‌ها به داخل یک ذره منفرد بوده و سهم عمده‌ای در فرآیند جذب دارد و باید معادله نفوذ درون ذره‌ای را هم در معادله دیفرانسیل جزئی حاکم بر سیستم به صورت یک عبارت مصرف وارد کرد.

بنابراین در سیستم ناپیوسته در حالتی که تنها فرآیند حاکم جذب سطحی است، می‌توان معادله ۴-۶ (الف، ب، ج) را که از تلفیق ایزوترم لانگمویر، سینتیک شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای بدست آمده، نوشت.

در زمان ۰ تا ۵ دقیقه:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_b}{n} \frac{(K_2 q_e^2)^* (1 + (q_e - 1) * t)}{(1 + K_2 q_e t)^2} \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{\rho_b}{2n} K_{int} t^{-0.5} \quad (۴-۶) \text{ الف}$$

در زمان ۵ تا ۱۰۰ دقیقه:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_b}{n} \frac{(K_2 q_e^2)^* (1 + (q_e - 1) * t)}{(1 + K_2 q_e t)^2} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (۴-۶) \text{ ب}$$

در زمان ۱۰۰ تا ۱۲۰ دقیقه:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_b}{n} \frac{Q_0 K_L}{(1 + K_L C)^2} \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{\rho_b}{n} \frac{(K_2 q_e^2)^* (1 + (q_e - 1) * t)}{(1 + K_2 q_e t)^2} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (۴-۶) \text{ ج}$$

که در آن:

q_e = غلظت آلاینده در حالت تعادل بر حسب mg/g،

K_2 = ثابت سینتیک شبه مرتبه دوم،

Q_0 = بیشترین ظرفیت جذب،

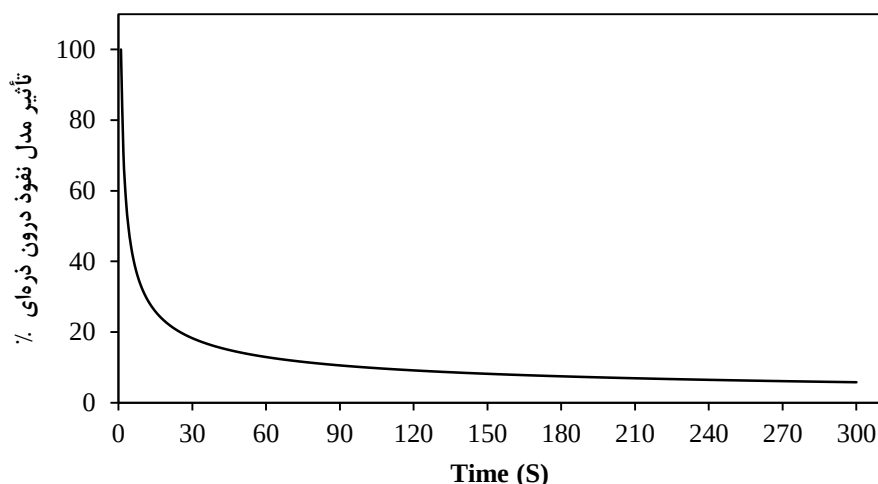
K_L = ثابت ایزوترم لانگمویر،

D_f = ضریب نفوذ مولکولی بر حسب m^2/s ،

K_{int} = نرخ اولیه نفوذ آلاینده در واحد جرم و

C = غلظت یون‌های فلزی محلول در زهاب است.

معادله ۴-۶ در زمان مدل‌سازی شامل ۳ قسمت است. عبارت‌های مصرف سینتیک شبه مرتبه دوم و فرآیند نفوذ درون ذره‌ای در معادله ۴-۶ الف در ۵ دقیقه اول مدل‌سازی در نظر گرفته شده است. با توجه به رفتار کاملاً وابسته به زمان نفوذ درون ذره‌ای بعد از گذشت ۵ دقیقه، میزان تأثیر مدل نفوذ درون ذره‌ای به عنوان یک عبارت مصرف در معادله به کمتر از ۵ درصد کاهش می‌یابد. تأثیر مدل نفوذ درون ذره‌ای به عنوان یک عبارت مصرف در شکل ۴-۲ نشان داده شده است.



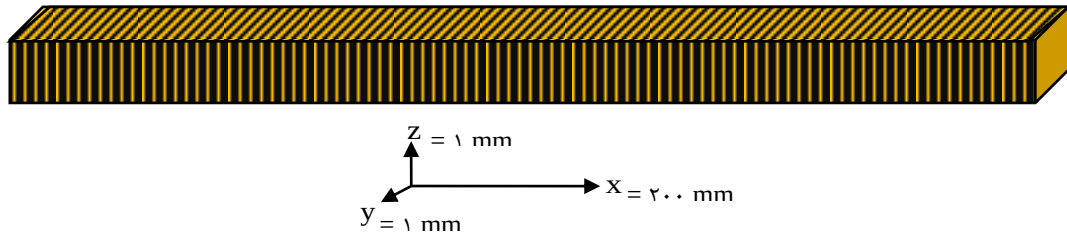
شکل (۴-۲): تأثیر مدل نفوذ درون ذره‌ای به عنوان یک عبارت مصرف و وابستگی آن به زمان (Seifpanahi et al., 2013).

معادله ۴-۶ (ب) بیان رفتار سینتیکی آلاینده در جذب توسط نانوجاذب‌ها در زمان ۵ تا ۱۰۰ دقیقه است. معادله ۴-۶ (ج) هم سیستم تعادلی و سیستم سینتیکی (تا حدی ضعیف‌تر) فرآیند جذب آلاینده‌ها در زهاب در زمان ۱۰۰ تا ۱۲۰ دقیقه را بیان می‌کند.

۴-۴- تنظیم و بررسی مدل در حالت مدل‌سازی ناپیوسته

در سیستم ناپیوسته مدل‌سازی جذب یون‌های فلزی به صورت یک بعدی انجام شده است. مدل یک بعدی عددی حجم‌های محدود به طول ۲۰۰ mm، به ۲۰۰ حجم کنترلی یکسان به ضخامت ۱ mm مش‌بندی شده است. فرض می‌شود که جذب یون‌های موجود در زهاب اسیدی در این حجم‌های کنترلی روی می‌دهد. مدل حجم‌های محدود و مش‌بندی مناسب در حالت یک‌بعدی در

شکل ۳-۴ آورده شده است. در مدل سازی سیستم ناپیوسته تعداد گام های زمانی ۲۴، تعداد تکرارها ۱۰۰۰، فاصله زمانی هر گام ۵ دقیقه می باشد.



شکل (۳-۴): مدل حجم های محدود و مش بندی مناسب در حالت یک بعدی سیستم ناپیوسته.

برای حل عددی معادله حاکم در سیستم ناپیوسته در حالت جذب خطی (معادله ۴-۵) و غیرخطی (معادله ۴-۶)، یک شرط مرزی اولیه با توجه به غلظت اولیه هر یون در فاز آبی (جدول ۳-۱۶) در نظر گرفته شده است. تمام داده های ورودی مدل در فایل Q1 نرم افزار PHOENICS (Doulati Ardejani et al., 2012) وارد شد.

ضرایب و ثابت های مورد نیاز برای حل معادله های ۴-۵ و ۴-۶ در آزمایشگاه به دست آمده و در جدول ۴-۱ آمده است.

جدول (۴-۱): ضرایب و ثابت های به دست آمده در آزمایشگاه، مورد نیاز برای مدل سازی.

نانوپرلیت			نانودیاتومیت			ضریب
Cu(II)	Mn(II)	Fe(II)	Cu(II)	Mn(II)	Fe(II)	
1×10^{-8}	1×10^{-8}	1×10^{-8}	1×10^{-8}	1×10^{-8}	1×10^{-8}	$D_f (m^2 / s)$
۶۴/۲	۲/۲۷	۳/۵۷	۰/۴	۰/۱	۱/۰۶	K_L
۳/۱۶	۱/۷۳	۰/۸۴	۱۹/۶۱	۳۲/۲۶	۵/۷۵	Q_0
۰/۳۹	۰/۱۲	۰/۰۴	۰/۱	۰/۱۷	۰/۹	K_2
۳/۱۹	۲/۱۶	۱/۲۳	۶/۱۸	۴/۲۶	۲/۳۴	q_e
۱۰/۵	۸/۳	۴/۱	۱۰/۵	۸/۳	۴/۱	$C_0 (ppm)$
۱/۳۱	۱/۲	۱/۷۳	۱/۳۷	۱/۲۲	۱/۹۵۴	$K_d *$
۱/۱	۱/۰۷	۱/۲۹	۳/۷	۳/۴	۴/۸	R_f
۰/۳۱	۰/۲۱۸	۰/۱۲	۰/۶۱۹	۰/۴۳۷	۰/۲۲۳	K_{int}
۰/۴۱			۰/۵۸			N
.			.			v (m/s)
۰/۵۲۷۹			۰/۹۸۹۵			$\rho_b (gr/cm^3)$
۱۲۰						t (دقیقه)

* K_d = ضریب توزیع

مقدار عامل تأخیر (R_f) با استفاده از چگالی، تخلخل و مقدار ضریب توزیع پذیری (K_d) که در آزمایشگاه به دست آمده، تعیین شده است.

از آنجا که در سیستم ناپیوسته یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) به صورت جداگانه مدل شده اند و سیستم به صورت سه تایی^۱ است، مقدار پارامترهای ایزوترم لانگمویر K_L و Q_0 یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) به ترتیب از معادله های ۴-۷ (الف، ب، ج) محاسبه شده است (Hossain et al., 2013).

$$q_{e,Fe} = \frac{Q_0 K_{L,Fe} (C_{Fe})}{1 + K_{L,Fe} (C_{e,Fe}) + K_{L,Mn} (C_{e,Mn}) + K_{L,Cu} (C_{e,Cu})} \quad (الف) - (۷-۴)$$

$$q_{e,Mn} = \frac{Q_0 K_{L,Mn} (C_{Mn})}{1 + K_{L,Fe} (C_{e,Fe}) + K_{L,Mn} (C_{e,Mn}) + K_{L,Cu} (C_{e,Cu})} \quad (ب) - (۷-۴)$$

$$q_{e,Cu} = \frac{Q_0 K_{L,Cu} (C_{Cu})}{1 + K_{L,Fe} (C_{e,Fe}) + K_{L,Mn} (C_{e,Mn}) + K_{L,Cu} (C_{e,Cu})} \quad (ج) - (۷-۴)$$

که در آن:

$q_{e,Fe}$ ، $q_{e,Mn}$ و $q_{e,Cu}$ به ترتیب مقدار غلظت های جذب شده یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) در حالت تعادل و در سیستم سه تایی می باشد. معادله های ۴-۷ (الف، ب، ج) با معادلات ایزوترم تک یونی ارائه شده در فصل ۳ متفاوت است، زیرا در حالت چند یونی در یک سیستم تعادلی، فرآیند جذب هر یون بر روی یون دیگر تأثیر می گذارد. در واقع در حالتی که در فاز محلول بیش از یک یون وجود دارد، گزینش پذیری یونی^۲ برای اشغال کردن سایت های جذب در بین یون ها وجود دارد.

مقدار پارامترهای سینتیک شبه مرتبه دوم (K_2 و q_e) و نفوذ درون ذره ای (K_{int}) یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) به صورت جدا و مانند حالت تک جزئی^۳ در آزمایشگاه از معادله ۴-۸ (الف، ب) محاسبه شده است (Tovar Gomez et al., 2012).

¹ Ternary system

² Ion selectivity

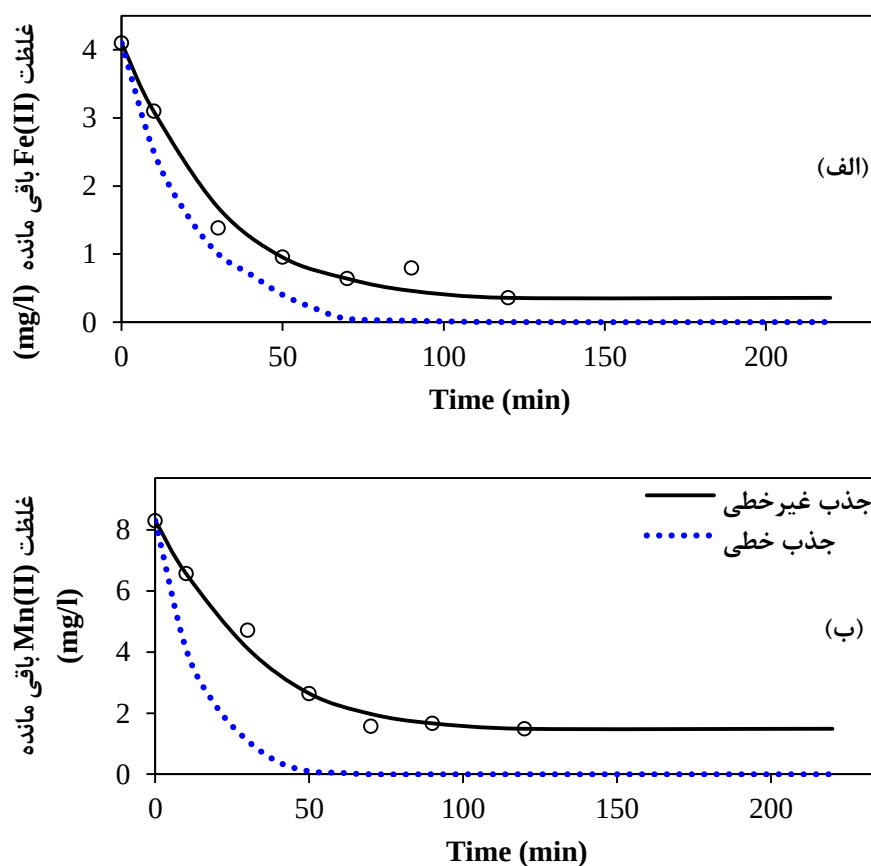
³ Singel component

$$q_{t,i} = \frac{q_{e,i}^2 k_{2,i} t}{1 + q_{e,i} k_{2,i} t} \quad \text{الف - (۸-۴)}$$

$$q_{t,i} = K_{int,i} t^{(0.5)} \quad \text{ب - (۸-۴)}$$

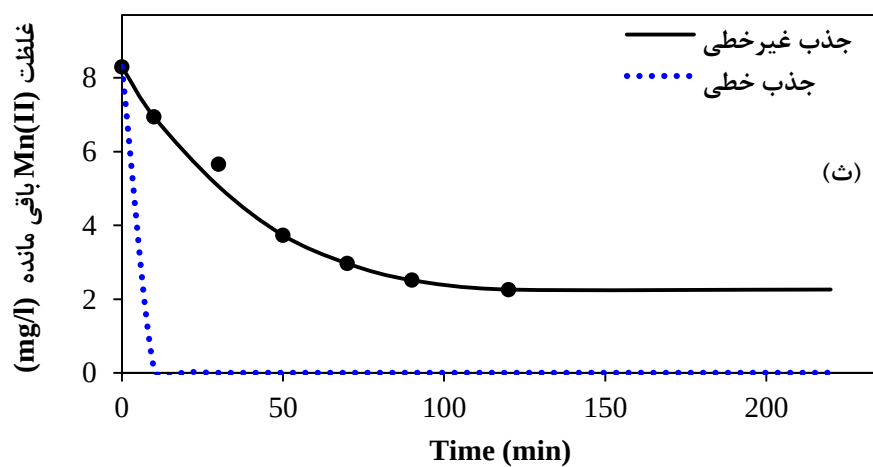
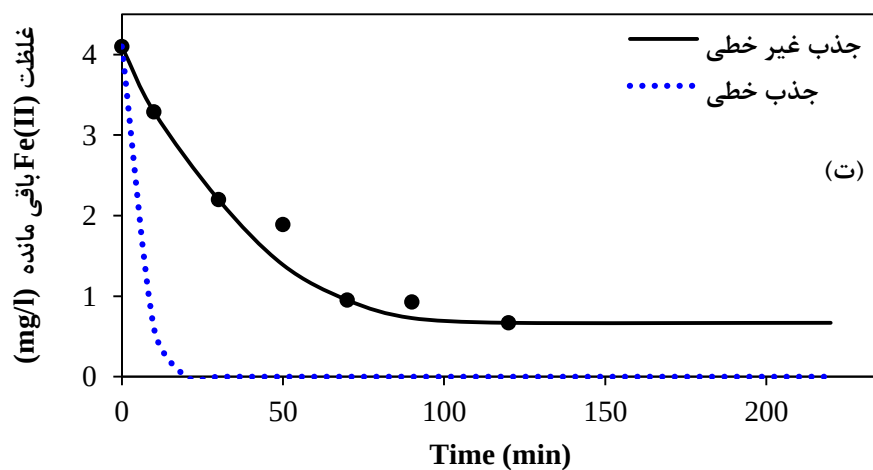
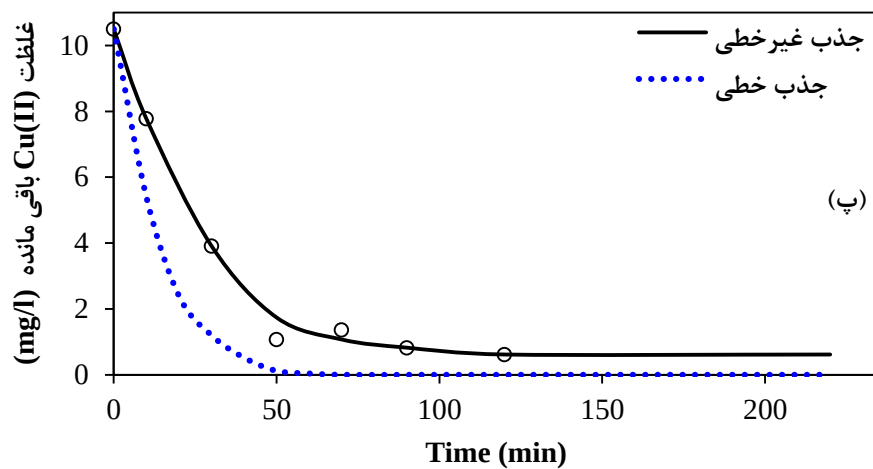
که در آن،

i نماد یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) است. با حل معادله‌های ۴-۵ و ۴-۶ (الف، ب، ج) در دو حالت جذب خطی و غیر خطی با استفاده از نرم‌افزار PHOENICS می‌توان جواب نرم‌افزار را با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه کرد. نتایج مدل‌سازی فرآیند جذب (در دو حالت جذب خطی و غیر خطی) یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) موجود در زهاب اسیدی معدن در سیستم ناپیوسته توسط نانوذرات دیاتومیت و پرلیت در شکل ۴-۴ ارائه شده است.

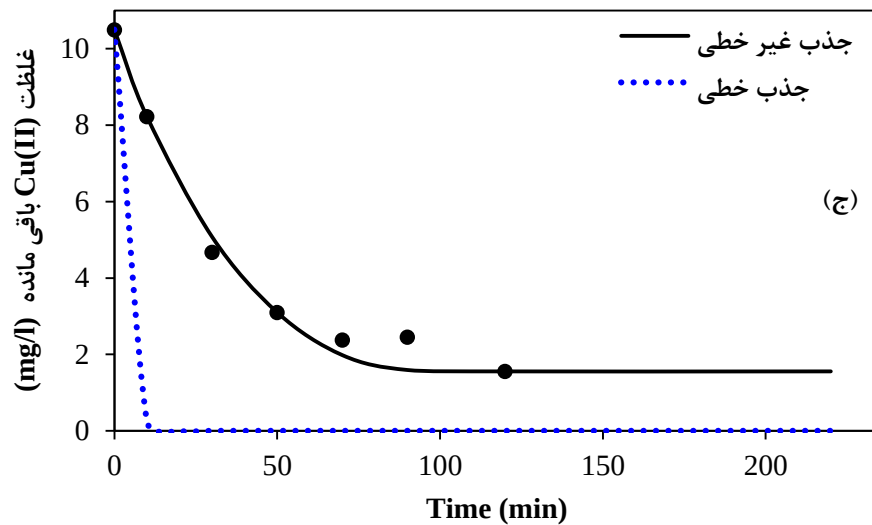


شکل (۴-۴): نتایج مدل‌سازی فرآیند جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) در سیستم ناپیوسته توسط نانوذرات دیاتومیت (الف، ب، پ) و نانوذرات پرلیت (ت، ث، ج) و مقایسه آن با داده‌های آزمایشگاهی (نانوپرلیت • و نانودیاتومیت 0) در حالت جذب خطی (.....) و جذب غیر خطی (————).

ادامه شکل (۴-۴):



ادامه شکل (۴-۴):



تطابق نتایج مدل سازی با داده های آزمایشگاهی باید به صورت کمی بررسی شد. در واقع از جذر میانگین مربعات خطا^۱ یا RMSE برای بدست آوردن میزان خطای عدم برازش نتایج مدل سازی با داده های آزمایشگاهی که دقیق هستند، استفاده شده است (Tovar Gomez et al., 2012). مقدار خطای مدل سازی با استفاده از پارامتر RMSE از رابطه ۴-۹ به دست آمد (Deniz and Saygideger, 2010).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (Y_{experimental,i} - Y_{model,i})^2}{m}} \quad (۴-۹)$$

که در آن،

$Y_{experimental,i}$ = مقدار داده های آزمایشگاهی،

$Y_{model,i}$ = مقدار داده های به دست آمده از مدل سازی عددی،

و m تعداد داده ها می باشد.

^۱ Root-Mean-Square Error

نتایج RMSE برای اندازه گیری خطای مدل سازی فرآیند جذب یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) موجود در زهاب اسیدی دمپ مورد بررسی در سیستم ناپیوسته توسط نانوذرات دیاتومیت و پرلیت در جدول ۴-۲ ارائه شده است.

جدول (۴-۲): جذر میانگین مربعات خطا برای محاسبه عدم برازش نتایج مدل سازی فرآیند جذب یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) موجود در زهاب اسیدی معدن در سیستم ناپیوسته توسط نانوذرات دیاتومیت و پرلیت نسبت به داده های آزمایشگاهی در حالت جذب خطی و جذب غیر خطی.

میزان خطا (%)						جاذب
جذب خطی			جذب غیر خطی			
Cu(II)	Mn(II)	Fe(II)	Cu(II)	Mn(II)	Fe(II)	
۱۰۰ <	۱۰۰ <	۱۰۰ <	۱۱/۵۸	۱۱/۴	۷/۱۲	نانودیاتومیت
۱۰۰ <	۱۰۰ <	۱۰۰ <	۱۶/۲۸	۹/۴۹	۸/۵۲	نانوپرلیت

اگر خطای مدل سازی کمتر از ۱۰ درصد باشد، مدل معتبر است. همانطور که از جدول ۴-۲ مشاهده می شود میزان خطای عدم تطابق داده های به دست آمده از مدل و داده های آزمایشگاهی در سیستم ناپیوسته با استفاده از پارامتر RMSE برای یون های آهن (II)، منگنز (II) در حالت جذب غیر خطی قابل قبول است. اما این خطا برای یون مس (II) کمی بیش از ۱۰ درصد است. البته ذکر این نکته ضروری است که محاسبه خطا با استفاده از پارامتر RMSE تابع تعداد داده ها (m) می باشد و خطا با افزایش تعداد داده ها کاهش می یابد. هرچند که بوسیله نرم افزار PHOENICS این بهترین مدل بدست آمده در حالت ناپیوسته برای فرآیند جذب است. در حالت جذب خطی مدل عددی کاملاً نامعتبر و نامنتطبق می باشد و مقادیر خطای آن بیش از ۱۰۰ درصد محاسبه شده است. همانطور که در فصل ۳ هم ثابت شد جذب رفتاری کاملاً غیر خطی دارد.

۴-۵- مدل سازی در حالت پیوسته

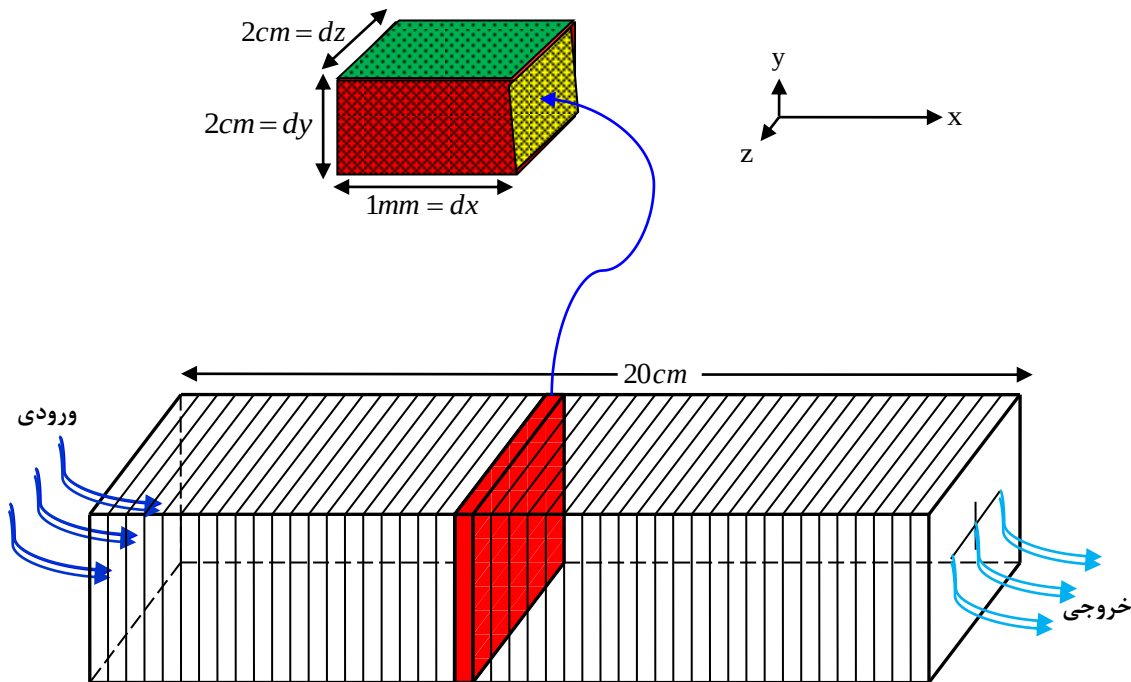
در رآکتور پیوسته، جریانی پیوسته از زهاب حاوی یون های فلزی از درون یک جاذب همگن با تخلخل مشخص برقرار می شود. در این تحقیق منحنی نقطه شکست (یا رخنه یا نفوذ) در حالات

مختلف بررسی و ارائه شده است. عوامل زیادی مانند غلظت اولیه فلز، مقدار جاذب، طول ستون و دبی جریان ورودی زهاب بر روی جابجایی نقطه شکست مؤثر هستند.

۴-۵-۱- تنظیم مدل و انجام مدل سازی در حالت پیوسته

در این رساله یک ستون به طول ۲۰ سانتی متر و قطر ۲ سانتی متر به عنوان رآکتور پیوسته در نظر گرفته شده است. غلظت یون های فلزی به صورت نسبت غلظت در خروجی رآکتور به ورودی آن در نظر گرفته می شود (غلظت نسبی). یک منبع در ورودی برای اعمال دبی و غلظت یون های فلزی زهاب تعریف شد.

مدل مفهومی رآکتور پیوسته در شکل ۳-۱۷ فصل ۳ ارائه شده است، که در آن زهاب اسیدی مورد بررسی که حاوی یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) است، از بالا به سمت پایین با یک دبی مشخص به ازای مقدار مشخصی از نانوذرات دیاتومیت و پرلیت که در داخل ستون قرار گرفته، عبور داده می شود و هر ۱۵ دقیقه زهاب عبوری از ستون تجزیه شده و به این ترتیب خواص جذبی نانوجاذب های دیاتومیت و پرلیت در سیستم پیوسته نیز بررسی می گردد. مدل حجم های محدود و مش بندی مناسب برای مدل سازی در سیستم پیوسته در شکل ۴-۵ آورده شده است.



شکل (۴-۵): مدل حجم های محدود و مش بندی مناسب سیستم پیوسته در حالت یک بعدی.

در داخل مدل ستون جذب، فرآیند جذب به صورت یک عبارت مصرف اعمال می شود. مدل سازی در مدت زمان ۴۵۰ دقیقه و با در نظر گرفتن سه دبی ۱، ۳ و ۵ میلی لیتر در دقیقه انجام می شود. در ۳۰ گام زمانی (هر ۱۵ دقیقه) غلظت نسبی تخمین زده می شود. مدل به ۲۰۰ مش به ضخامت ۱ mm و به صورت یک شبکه مستطیلی مش بندی شده است. در مدل سازی سیستم پیوسته تعداد گام های زمانی ۹۰، تعداد تکرارها ۱۰۰۰ و فاصله زمانی هر گام نیز ۵ دقیقه می باشد. مدل سازی حالت پیوسته، در حالتی که جذب غیرخطی است، با در نظر گرفتن سه عبارت شامل ایزوترم لانگمویر، سینتیک شبه مرتبه دوم و فرآیند نفوذ درون ذره ای انجام شده است.

در این حالت معادله حاکم به صورت معادله ۴-۱۰ شامل ایزوترم لانگمویر و معادله ۴-۱۱ شامل سینتیک شبه مرتبه دوم - نفوذ درون ذره ای برای جذب یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانوذرات دیاتومیت و پرلیت در نظر گرفته شده است. معادله ۴-۱۱ که به صورت تک فازی و شامل دو منبع مصرف است، به صورت همزمان در سیستم اعمال می شود و این منابع مصرف به

صورت همزمان باعث خروج یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) از فاز محلول می‌گردد. از زمان صفر تا زمانی که ستون اشباع می‌شود (با توجه به داده‌های آزمایشگاهی: حداکثر ۴۵۰ دقیقه):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_b}{n} \frac{Q_0 K_L}{(1 + K_L C)^2} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (10-4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_b}{n} \frac{(K_2 q_e^2) \times (1 + (q_e - 1) \times t)}{(1 + K_2 q_e t)^2} \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{\rho_b}{2n} K_{int} t^{-0.5} \quad (11-4)$$

در زمان بعد از اشباع ستون، سیستم پیوسته به تعادل می‌رسد، تغییرات غلظت آلاینده صفر خواهد بود ($C = C_0$) و جاذب کارایی خود را از دست داده و دیگر هیچ عبارت مصرفی در معادله وارد نمی‌شود.

در معادله‌های ۱۰-۴ و ۱۱-۴ سه متغیر $[Fe(II)]$ ، $[Mn(II)]$ و $[Cu(II)]$ با فاز همسان در سیستم

پیوسته به جای C جای‌گذاری می‌شوند و ضریب‌های $Q_0([Fe] + [Mn] + [Cu])$ ، $K_L([Fe] + [Mn] + [Cu])$

و $K_2([Fe] + [Mn] + [Cu])$ باید در نظر گرفته شود. این ضرایب با

توجه به غلظت یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II) و داده‌های جذب اولیه هر کدام از این یون‌های

محلول در زهاب و وزن‌دهی میزان جذب هر یون در فصل ۳ (جدول‌های ۳-۱۸ و ۳-۱۹) تعیین شده

است. بنابراین متغیر وابسته Ψ که از جنس غلظت است، به صورت رابطه ۱۲-۴ تعریف می‌شود.

$$[Fe(II)] + [Mn(II)] + [Cu(II)] = [\Psi] \quad (12-4)$$

در واقع متغیر Ψ برآیند رفتار سه متغیر را به طور همزمان $[Fe(II)]$ ، $[Mn(II)]$ و $[Cu(II)]$ بیان

می‌کند. داده‌های آزمایشگاهی جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) از زهاب اسیدی معدن

به صورت میانگین وزنی مقدار جذب در سیستم پیوسته، در فصل ۳ آورده شده است. با جای‌گذاری

Ψ طبق معادله ۱۲-۴ به جای C در معادله‌های ۱۰-۴ و ۱۱-۴، معادله‌های ۱۳-۴ و ۱۴-۴ به صورت

زیر به دست می‌آیند.

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - v \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\rho_b}{n} \frac{Q_0 \Psi K_L \Psi}{(1 + K_L \Psi)^2} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (13-4)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - v \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\rho_b}{n} \frac{(K_{2\Psi} q_e \Psi^2) \times (1 + (q_e \Psi - 1) \times t)}{(1 + K_{2\Psi} q_e \Psi t)^2} \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \frac{\rho_b}{2n} K_{int \Psi} t^{-0.5} \quad (14-4)$$

ورودی های مورد نیاز به دست آمده در آزمایشگاه در سیستم پیوسته برای حل معادله های ۴-۱۳ و

و ۴-۱۴ در جدول ۴-۳ ارائه شده است.

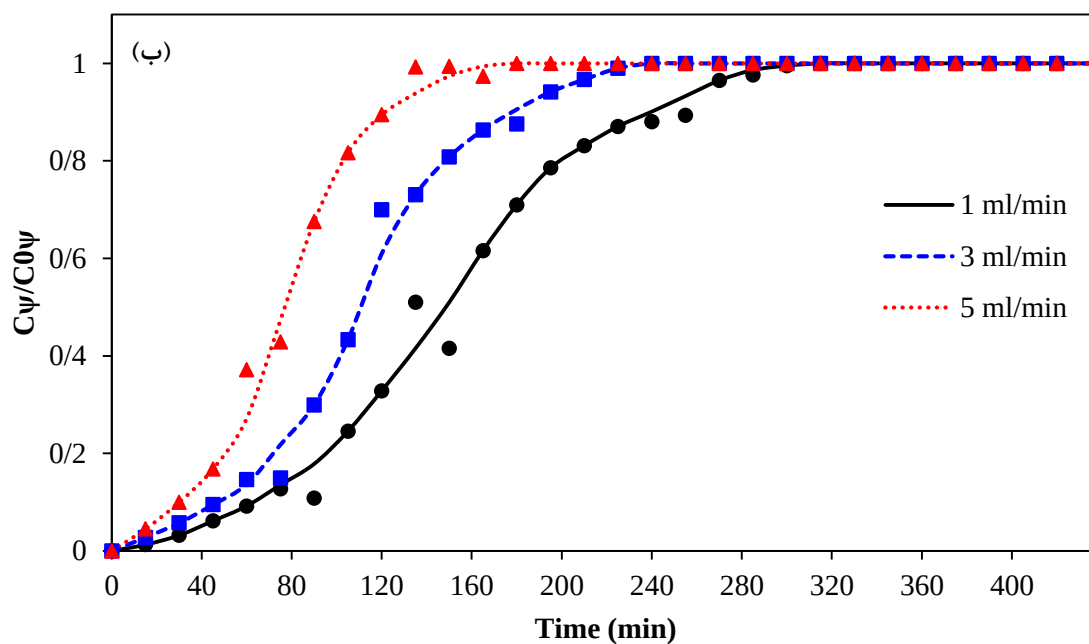
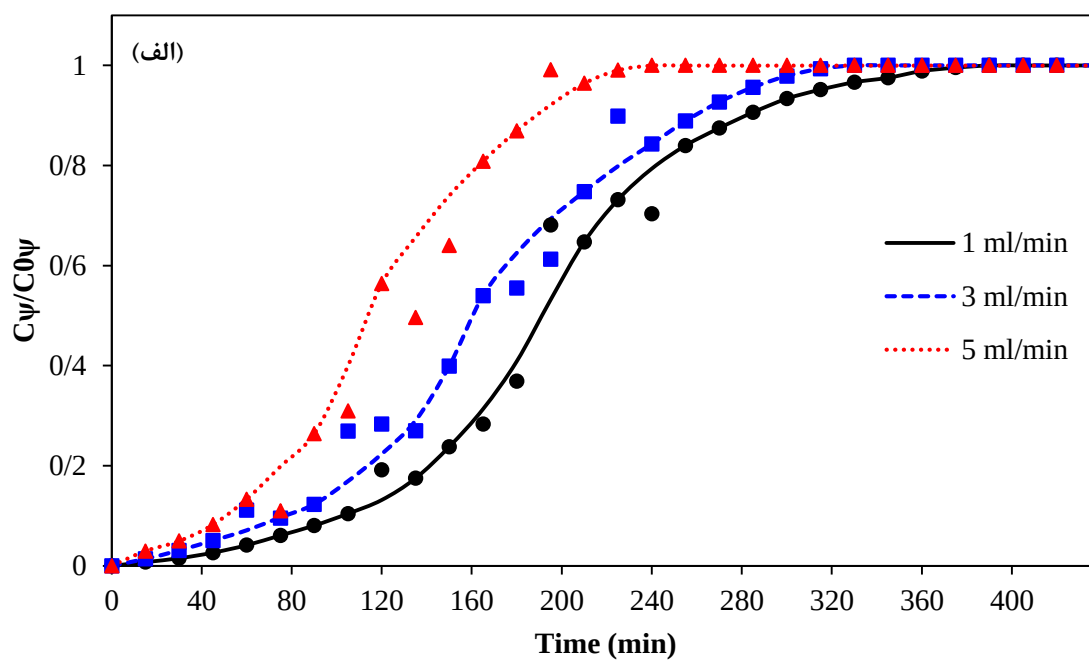
جدول (۴-۳): ضرایب مورد نیاز به دست آمده در آزمایشگاه در سیستم پیوسته برای مدل سازی.

ضریب	نانودیاتومیت	نانوپرلیت
$D_x \text{ (m}^2/\text{s)}$	1×10^{-8}	1×10^{-8}
$K_{L([Fe]+[Mn]+[Cu])}$	۰/۰۲۶	۰/۶۲۷
$Q_{0([Fe]+[Mn]+[Cu])}$	۱۴۲/۸۶	۵/۱۳
$K_{2([Fe]+[Mn]+[Cu])}$	۰/۰۰۳	۰/۰۵
$q_e([Fe]+[Mn]+[Cu])$	۱۳/۷۰	۸/۲۷
$K_{int}([Fe]+[Mn]+[Cu])$	۱/۱۳۵	۰/۶۸۸
ρ_b	۰/۹۸۹۵	۰/۵۲۷۹
n	۰/۵۸	۰/۴۱
$v \text{ (m/s)}$	$26/5 \times 10^{-6}$ ، $15/9 \times 10^{-6}$ ، $5/3 \times 10^{-6}$	
$C_0 \text{ (ppm)}$	۲۲/۹	
$t \text{ (دقیقه)}$	۴۵۰	

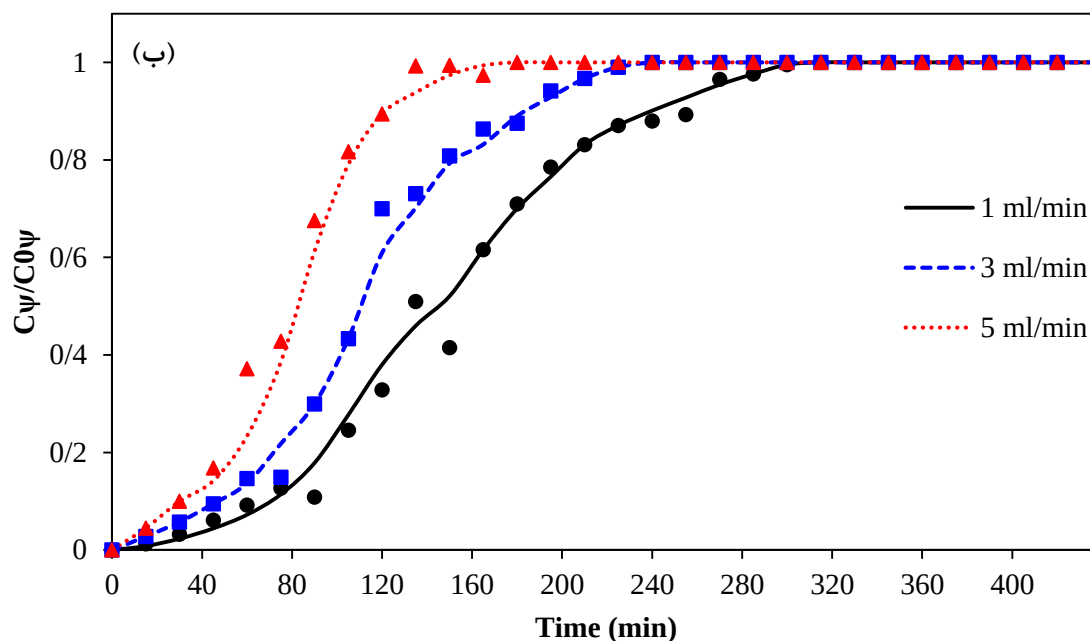
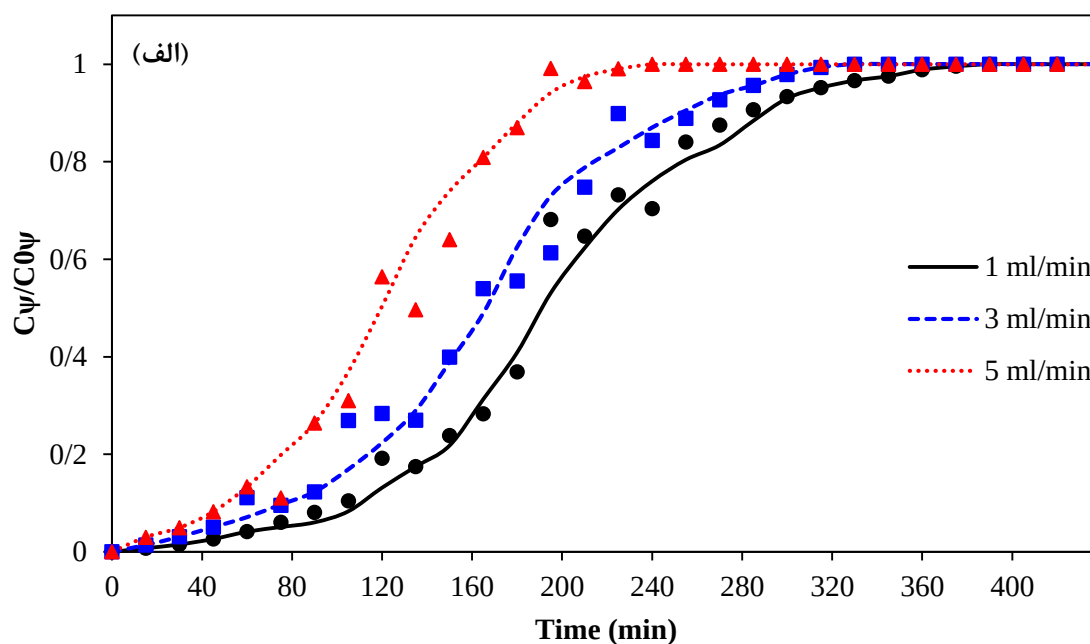
نتایج مدل سازی جذب یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) از زهاب اسیدی مورد بررسی به

صورت میانگین (Ψ) توسط نانوجاذب های پرلیت و دیاتومیت با در نظر گرفتن معادله های ۴-۱۳ و ۴-۱۴

۱۴ حاکم بر مدل در سیستم پیوسته در شکل های ۴-۶ و ۴-۷ ارائه شده است.



شکل (۴-۶): مقایسه نتایج مدل سازی فرآیند جذب یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) به صورت میانگین (ψ) از زهاب اسیدی خروجی معدن در سیستم پیوسته توسط نانوذرات دیاتومیت (الف) و نانوذرات پرلیت (ب) و مقایسه آن با داده های آزمایشگاهی در دبی های ۱ (●)، ۳ (■) و ۵ (▲) میلی لیتر در دقیقه با در نظر گرفتن جذب غیر خطی ایزوترم لانگمویر.



شکل (۴-۷): مقایسه نتایج مدل سازی فرآیند جذب یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) به صورت میانگین (ψ) از زهاب اسیدی معدن در سیستم پیوسته توسط نانوذرات دیاتومیت (الف) و نانوذرات پرلیت (ب) و مقایسه آن با داده های آزمایشگاهی در دبی های ۱ (●)، ۳ (■) و ۵ (▲) میلی لیتر در دقیقه با در نظر گرفتن جذب غیر خطی سینتیک شبه مرتبه دوم - نفوذ درون ذره ای.

نتایج مدل‌سازی در سیستم پیوسته با داده‌های آزمایشگاهی در ظاهر تطابق مناسبی دارند، این تطابق درست مشابه مدل‌سازی در حالت ناپیوسته باید به صورت کمی بررسی شود. مقدار خطای مدل‌سازی در حالت پیوسته با استفاده از پارامتر RMSE رابطه ۴-۹ در جدول ۴-۴ ارائه شده است.

جدول (۴-۴): جذر میانگین مربعات خطا برای محاسبه عدم برازش نتایج مدل‌سازی فرآیند جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) به صورت میانگین موجود در زهاب اسیدی مورد بررسی در سیستم پیوسته توسط نانوذرات دیاتومیت و پرلیت نسبت به داده‌های آزمایشگاهی با در نظر گرفتن جذب غیرخطی ایزوترم لانگمویر و جذب غیرخطی سینتیک شبه مرتبه دوم - نفوذ درون ذره‌ای.

نوع مدل غیرخطی	جاذب	میزان خطا (%) در دبی‌های مختلف (ml/min)		
		۱	۳	۵
ایزوترم لانگمویر	نانودیاتومیت	۳/۴۸	۳/۵۱	۴/۳۷
	نانوپرلیت	۲/۸۸	۲/۱۵	۲/۳۰
سینتیک شبه مرتبه دوم - نفوذ درون ذره‌ای	نانودیاتومیت	۳/۵۶	۳/۹	۴/۱
	نانوپرلیت	۲/۹۱	۲/۲۶	۳/۱۵

در این حالت هم اگر خطای مدل‌سازی کمتر از ۱۰ درصد باشد، مدل معتبر است. همانطور که از جدول ۴-۴ مشاهده می‌شود میزان خطای عدم تطابق داده‌های به دست آمده از مدل و داده‌های آزمایشگاهی در سیستم پیوسته با استفاده از پارامتر RMSE برای میانگین یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) در سه دبی ۱، ۳ و ۵ ml/min با در نظر گرفتن جذب غیرخطی ایزوترم لانگمویر و جذب غیرخطی سینتیک شبه مرتبه دوم - نفوذ درون ذره‌ای قابل قبول و مناسب است. همانطور که گفته شد، محاسبه خطا با استفاده از پارامتر RMSE تابع تعداد داده‌ها (m) می‌باشد و خطا با افزایش تعداد داده‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین با توجه به اینکه مدل‌سازی در سیستم پیوسته با ۳۰ داده آزمایشگاهی و در سیستم ناپیوسته با ۷ داده آزمایشگاهی انجام شده است، پس خطای مدل‌سازی در سیستم پیوسته کمتر از سیستم ناپیوسته است. البته این موضوع در تمام مسائل مدل‌سازی دیده می‌شود، یعنی هر چه میزان داده‌های ورودی بیشتر باشد خطای مدل‌سازی کاهش می‌یابد. در واقع با

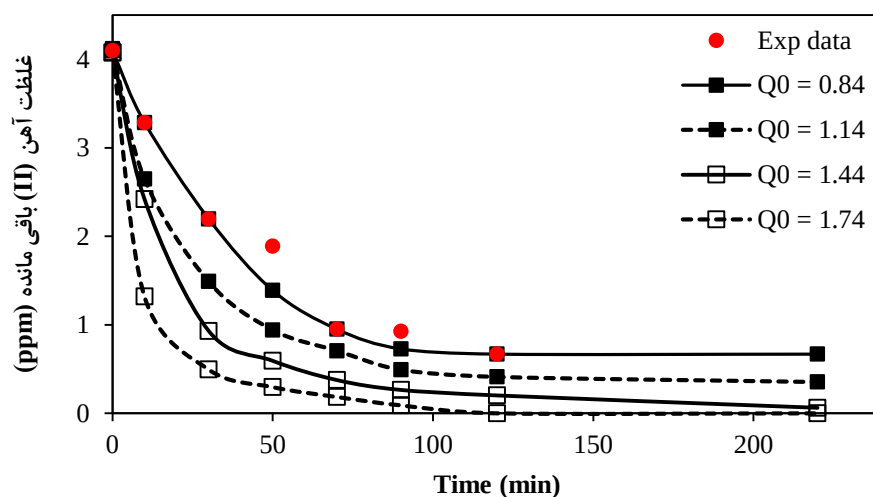
افزایش تعداد داده های ورودی، بر همگرایی مدل افزوده شده و میزان انطباق آن با واقعیت هم افزایش می یابد.

۴-۶- تحلیل حساسیت

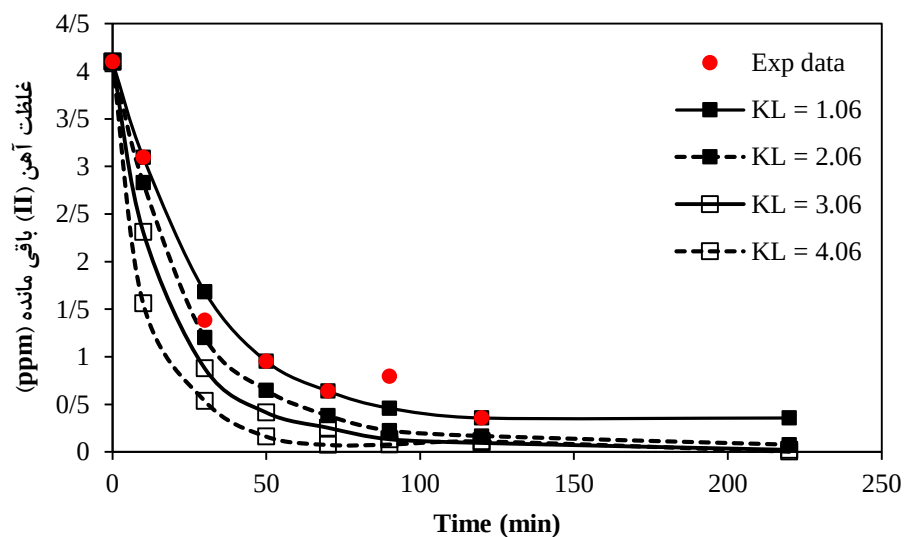
تحلیل حساسیت بر روی یک مدل به این صورت انجام می شود که پارامترهای مشخص در یک مدل را تغییر داده و بدین ترتیب رفتار مدل را در اثر تغییر آن پارامتر بررسی می کنند. به عنوان مثال، تغییر مقدار پارامترها در مدل لانگمویر درست مثل تغییر جاذب است، یعنی اگر مقدار پارامترها برای جاذب های دیگر موجود باشد، می توان رفتار مدل آن نوع جاذب را با تحلیل حساسیت بررسی نمود، به طوری که دیگر نیازی به تکرار کار آزمایشگاهی و صرف هزینه و زمان نیست. در واقع تحلیل حساسیت راهی برای بهینه سازی در مدل سازی مسائل زیست محیطی است. در ادامه نتایج تحلیل حساسیت برای پارامترهای مدل سیستم ناپیوسته، پارامترهای مدل سیستم پیوسته و خصوصیات هندسی مدل ها ارائه شده است.

۴-۶-۱- تحلیل حساسیت پارامترهای مؤثر بر مدل - سیستم ناپیوسته

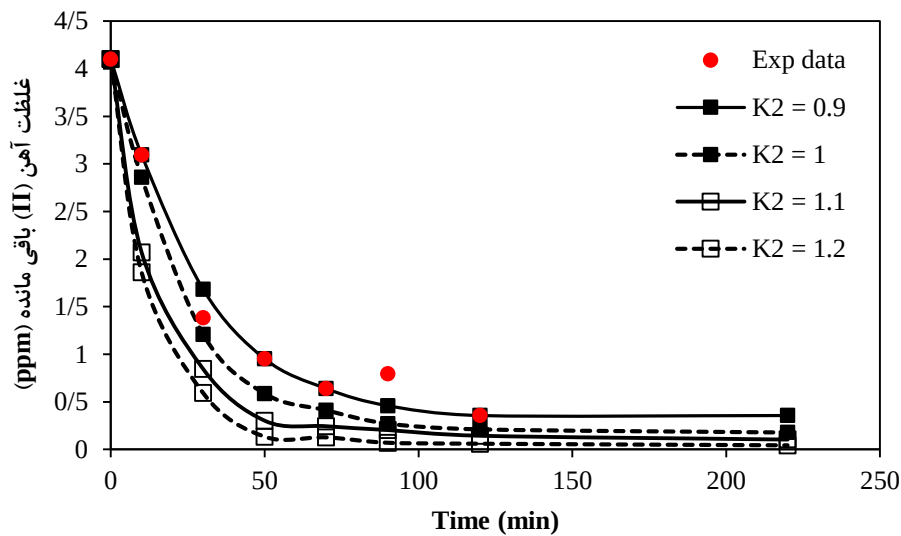
برای حذف یون آهن (II) در سیستم ناپیوسته تحلیل حساسیت پارامترهای K_2 ، q_e و K_L توسط نانودیاتومیت و پارامتر Q_0 توسط نانوپرلیت انجام شد. نتایج تحلیل حساسیت در شکل های ۴-۸ تا ۴-۱۱ ارائه شده است.



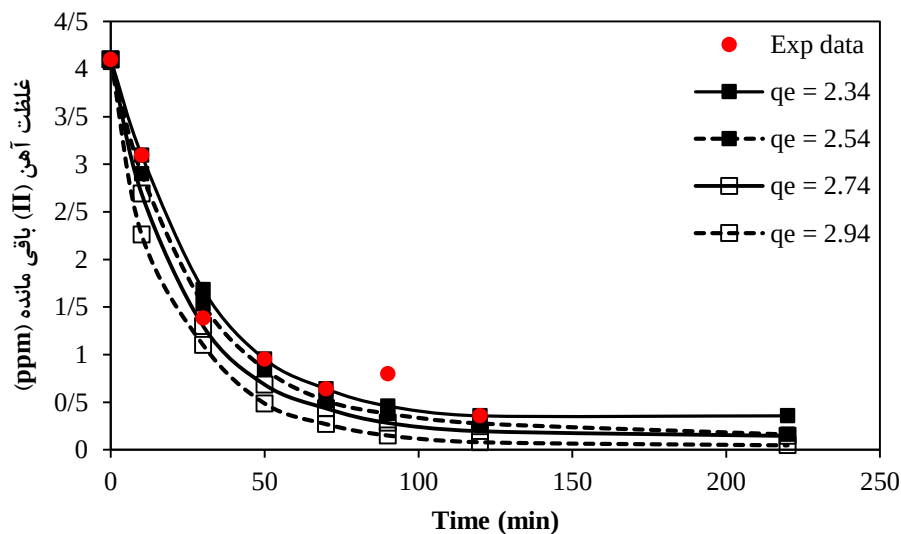
شکل (۴-۸): تحلیل حساسیت مدل به پارامتر Q_0 در سیستم ناپیوسته برای حذف یون آهن (II) توسط نانوپرلیت (داده‌های آزمایشگاهی $\approx$ ●).



شکل (۴-۹): تحلیل حساسیت مدل به پارامتر K_L در سیستم ناپیوسته برای حذف یون آهن (II) توسط نانودیاتومیت (داده‌های آزمایشگاهی $\approx$ ●).



شکل (۴-۱۰): تحلیل حساسیت مدل به پارامتر K_2 در سیستم ناپیوسته برای حذف یون آهن (II) توسط نانودیاتومیت (داده های آزمایشگاهی $\approx$ ●).

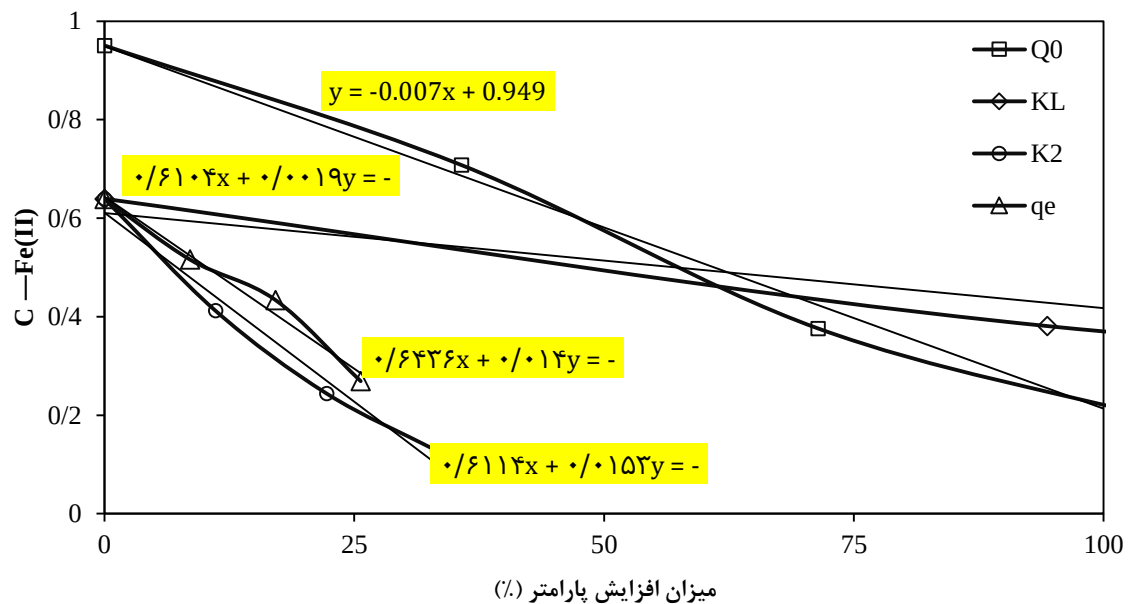


شکل (۴-۱۱): تحلیل حساسیت مدل به پارامتر q_e در سیستم ناپیوسته برای حذف یون آهن (II) توسط نانودیاتومیت (داده های آزمایشگاهی $\approx$ ●).

شکل های ۴-۸ تا ۴-۱۱ نشان می دهد که با افزایش پارامترهای K_2 ، q_e و K_L و Q_0 بازده

فرآیند جذب یون آهن (II) توسط نانوجاذب های دیاتومیت و پرلیت از زهاب اسیدی مورد بررسی

افزایش می‌یابد. در واقع میزان حساسیت مدل ناپیوسته نسبت به پارامترهای K_2 ، q_e و K_L و Q_0 برای جذب یون آهن (II) توسط نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت از زهاب اسیدی معدن با استفاده از شکل ۴-۱۲ و شیب خط برازش مربوط به نمودار درصد افزایش پارامتر در مقابل غلظت به صورت کمی قابل اندازه‌گیری است.



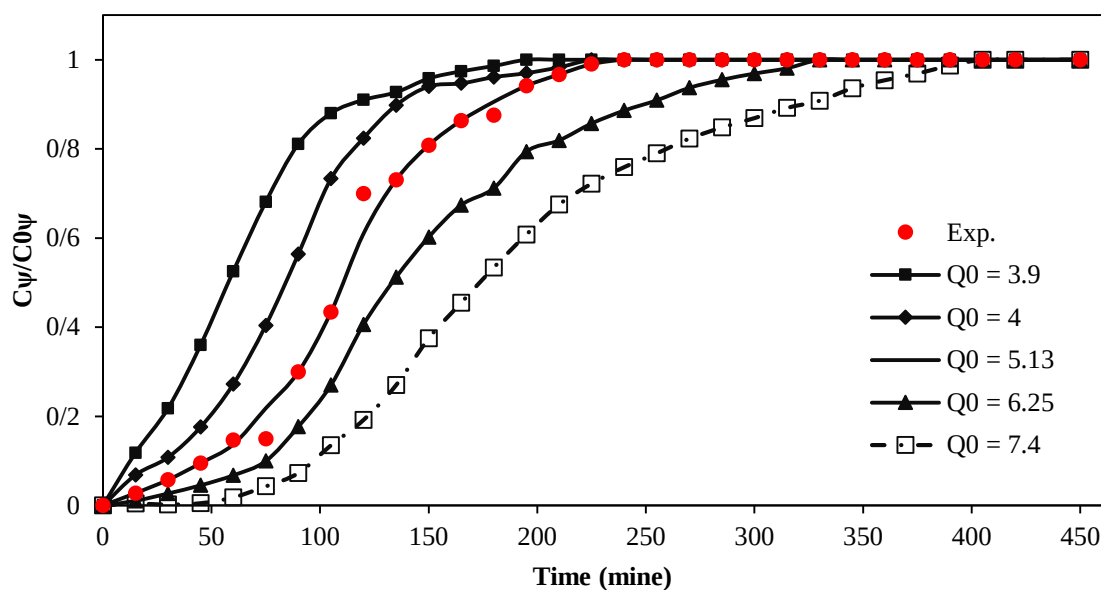
شکل (۴-۱۲): نمودار درصد افزایش پارامتر در مقابل غلظت در مدل ناپیوسته.

در شکل ۴-۱۲ می‌توان از شیب برازشی به داده‌ها که در زمان ۷۰ دقیقه رسم شده است به عنوان ملاکی برای اولویت‌بندی تأثیر پارامترها و میزان حساسیت مدل ناپیوسته به پارامترهای مختلف استفاده کرد. همانطور که از شکل ۴-۱۲ مشخص است، اولویت‌بندی حساسیت مدل ناپیوسته به پارامترهای مختلف به صورت زیر است:

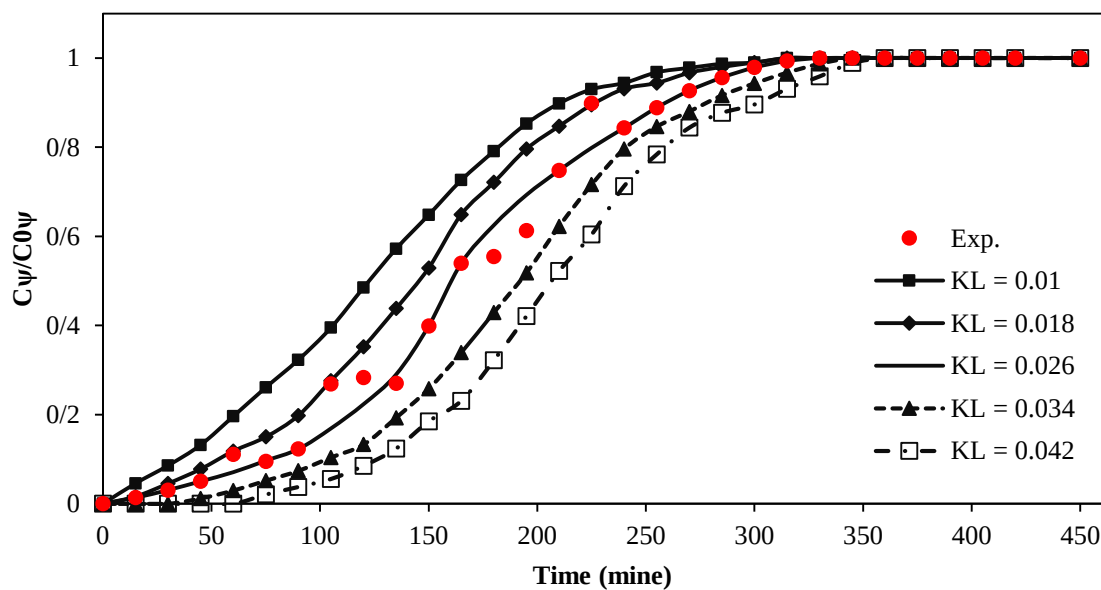
$$K_2 > q_e > Q_0 > K_L$$

۴-۶-۲- تحلیل حساسیت پارامترهای مؤثر بر مدل - سیستم پیوسته

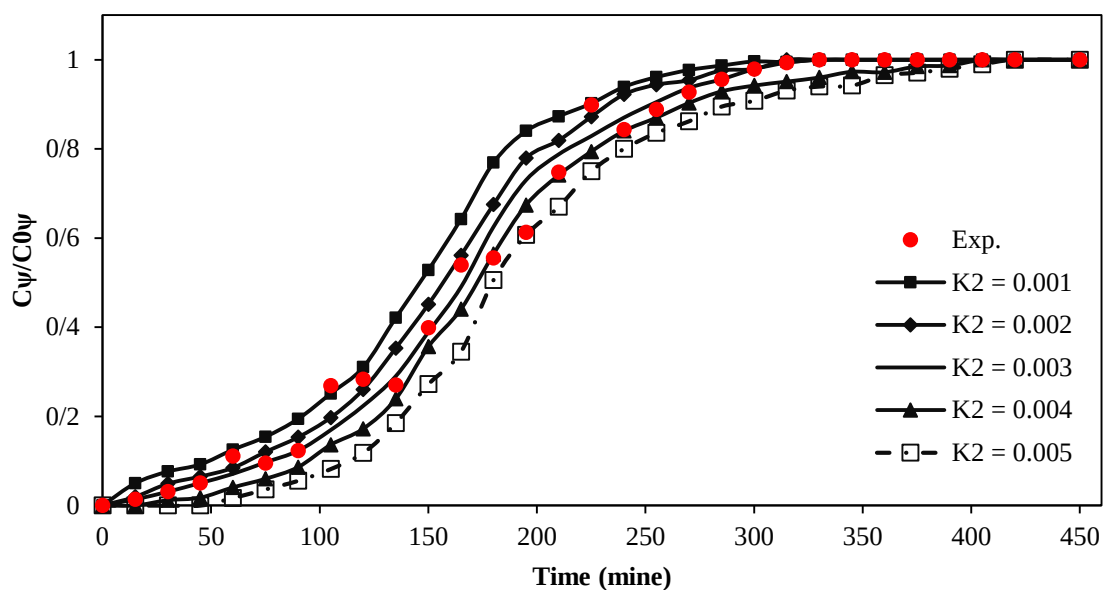
در سیستم پیوسته تحلیل حساسیت پارامترهای $Q_{0,\psi}$ ، $K_{int,\psi}$ ، $K_{L,\psi}$ ، $q_{e,\psi}$ ، $K_{2,\psi}$ و ν انجام شد. نتایج تحلیل حساسیت در شکل‌های ۴-۱۳ تا ۴-۱۸ ارائه شده است.



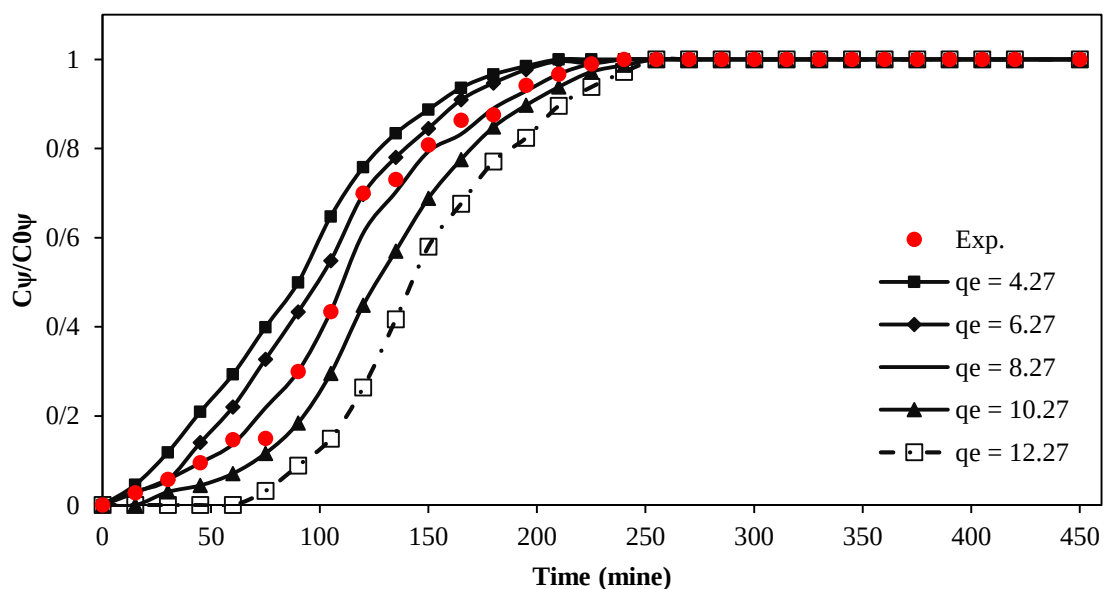
شکل (۴-۱۳): تحلیل حساسیت مدل به پارامتر $Q_{0,\psi}$ در سیستم پیوسته برای حذف یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانوپرلیت (دبی زهاب $\approx 3 \text{ ml/min}$ ، داده های آزمایشگاهی $\approx \bullet$).



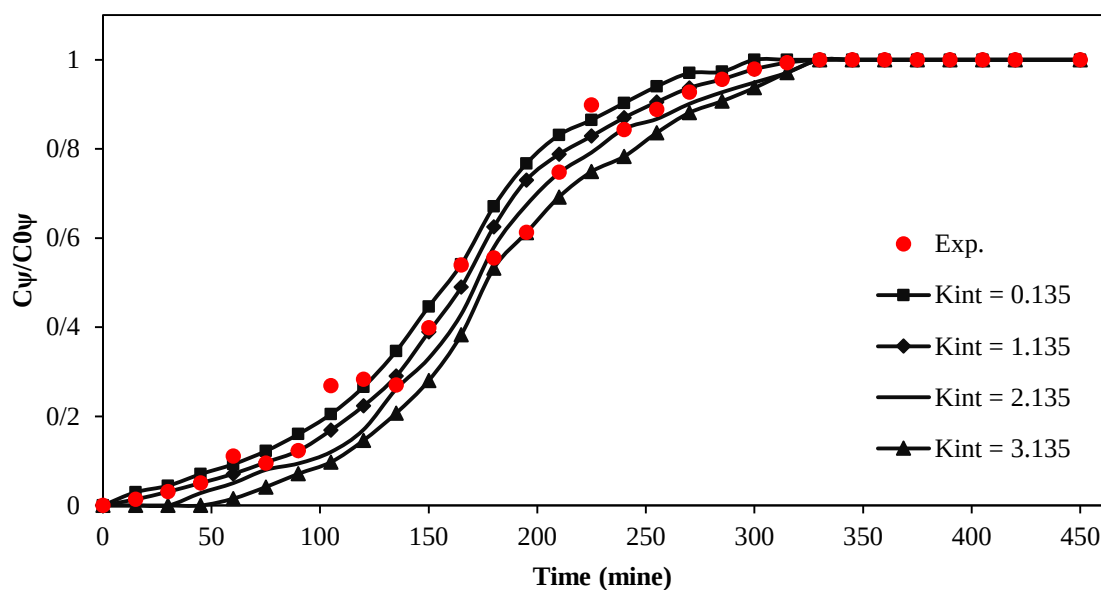
شکل (۴-۱۴): تحلیل حساسیت مدل به پارامتر $K_{L,\psi}$ در سیستم پیوسته برای حذف یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانودیاتومیت (دبی زهاب $\approx 3 \text{ ml/min}$ ، داده های آزمایشگاهی $\approx \bullet$).



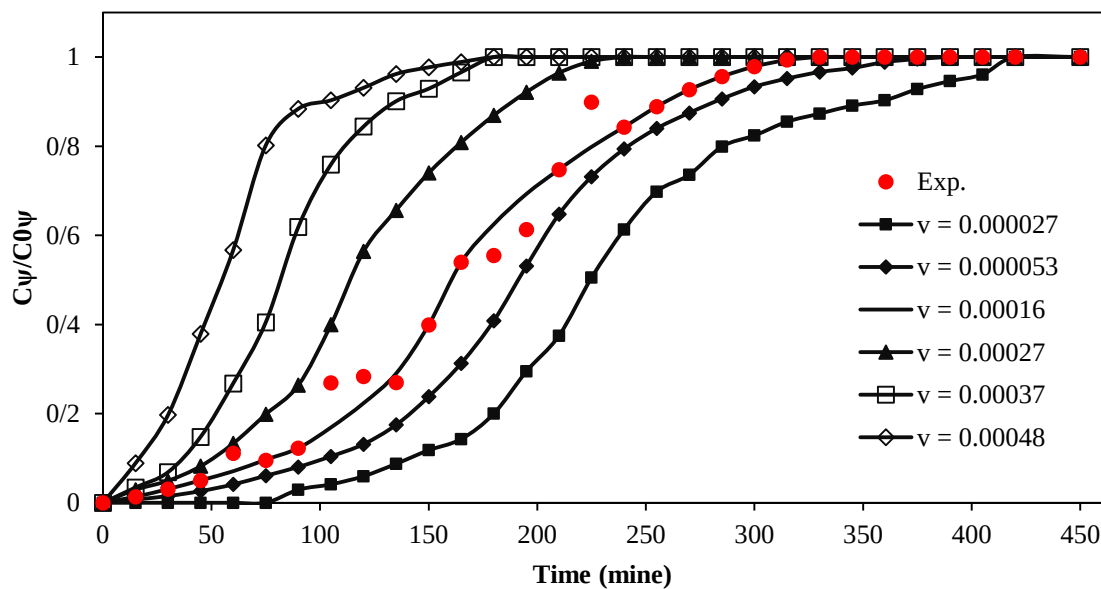
شکل (۴-۱۵): تحلیل حساسیت مدل به پارامتر $K_{2,\psi}$ در سیستم پیوسته برای حذف یون‌های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانودیاتومیت (دبی زهاب ≈ 3 ml/min، داده‌های آزمایشگاهی $\approx \bullet$).



شکل (۴-۱۶): تحلیل حساسیت مدل به پارامتر $q_{e,\psi}$ در سیستم پیوسته برای حذف یون‌های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانوپرلیت (دبی زهاب ≈ 3 ml/min، داده‌های آزمایشگاهی $\approx \bullet$).



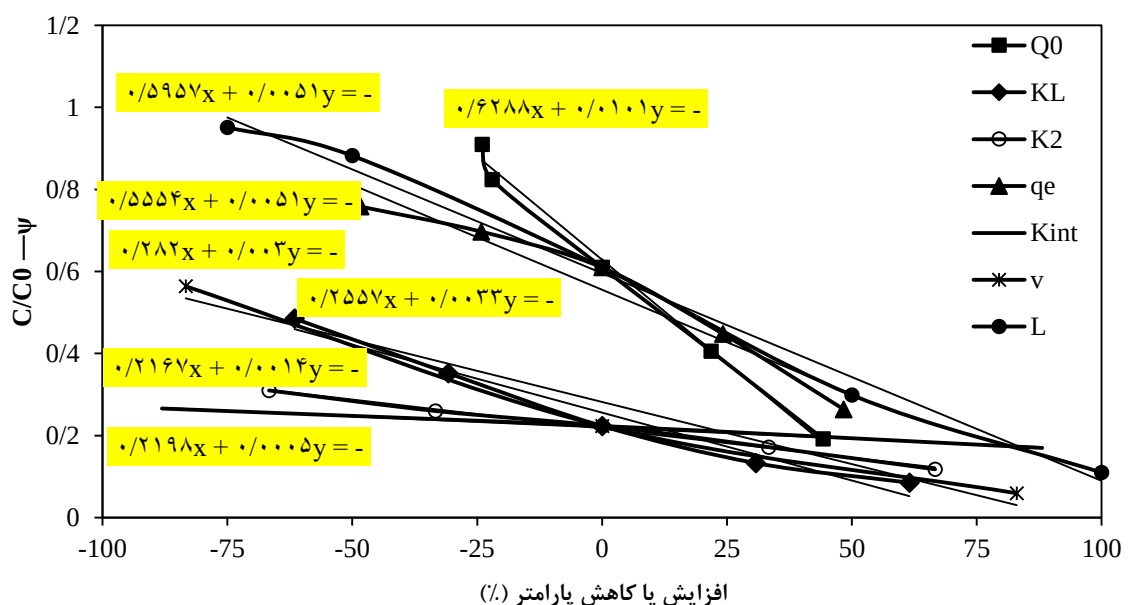
شکل (۴-۱۷): تحلیل حساسیت مدل به پارامتر $K_{i,\psi}$ در سیستم پیوسته برای حذف یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانودیاتومیت (دبی زهاب ≈ 3 ml/min، داده های آزمایشگاهی $\approx$ ●).



شکل (۴-۱۸): تحلیل حساسیت مدل به پارامتر سرعت (v بر حسب m/s) در سیستم پیوسته برای حذف یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانودیاتومیت (داده های آزمایشگاهی $\approx$ ●).

شکل‌های ۴-۱۳ تا ۴-۱۸ نشان می‌دهد که با افزایش پارامترهای $K_{int,\psi}$ ، $K_{L,\psi}$ ، $q_{e,\psi}$ ، $K_{2,\psi}$ و $Q_{0,\psi}$ و ν بازده فرآیند جذب یون‌های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت از زهاب اسیدی مورد نظر افزایش می‌یابد.

در واقع میزان حساسیت مدل پیوسته نسبت به پارامترهای $Q_{0,\psi}$ ، $K_{int,\psi}$ ، $K_{L,\psi}$ ، $q_{e,\psi}$ ، $K_{2,\psi}$ و ν برای جذب یون‌های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت از زهاب اسیدی معدن با استفاده از شکل ۴-۱۹ و شیب خط برازش مربوط به نمودار درصد افزایش پارامتر در مقابل غلظت نسبی C/C_0 به صورت کمی قابل اندازه‌گیری است.



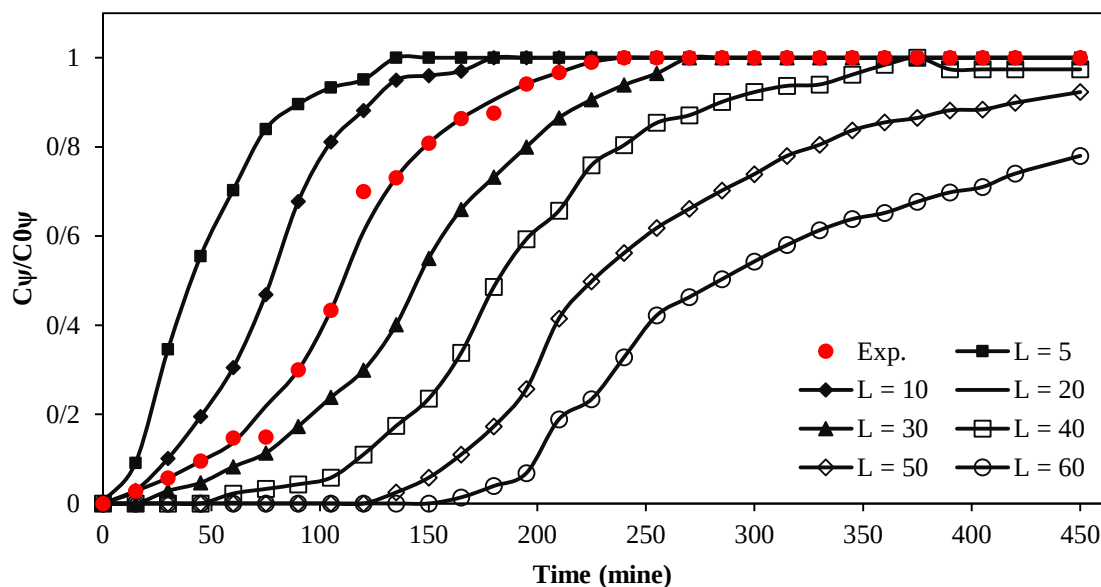
شکل (۴-۱۹): نمودار درصد افزایش یا کاهش پارامتر در مقابل غلظت نسبی در مدل پیوسته.

در شکل ۴-۱۹ می‌توان از شیب برازشی به داده‌ها که در زمان ۱۲۰ دقیقه رسم شده است به عنوان معیاری برای اولویت‌بندی تأثیر پارامترها و میزان حساسیت مدل پیوسته به پارامترهای مختلف استفاده کرد. همانطور که از شکل ۴-۱۹ مشخص است، اولویت‌بندی حساسیت مدل پیوسته به پارامترهای مختلف به صورت زیر است:

$$Q_{0,\psi} > q_{e,\psi} > \nu = K_{L,\psi} > K_{2,\psi} > K_{int,\psi}$$

۴-۶-۳- تحلیل حساسیت خصوصیات هندسی مدل

طول مدل از خصوصیات هندسی مدل است. در مدل سیستم ناپیوسته تغییر طول مدل، تغییری در فرآیند جذب به وجود نمی آورد. در مدل سیستم پیوسته تغییر طول مدل باعث تغییر در فرآیند جذب می شود. نتایج تحلیل حساسیت تغییر طول مدل در مدل سیستم پیوسته در شکل ۴-۲۰ ارائه شده است.



شکل ۴-۲۰: تحلیل حساسیت مدل به پارامتر طول (L) در سیستم پیوسته برای حذف یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانوپرلیت (دبی زهاب $\approx 3 \text{ ml/min}$ ، داده های آزمایشگاهی $\approx \bullet$).

با توجه به شکل ۴-۲۰ مشخص است که با افزایش طول مدل در سیستم پیوسته منحنی نقطه شکست به سمت زمان های بیشتر شیفست پیدا می کند. این رفتار ستون جذب طبیعی است، زیرا با افزایش طول ستون مقدار جاذب بیشتری در ستون قرار گرفته و در نتیجه جاذب دیرتر اشباع شده و همچنین منحنی دیرتر به سقف می رسد.

همان طور که از شکل ۴-۱۹ به وضوح دیده می شود، میزان حساسیت مدل به پارامتر طول برابر با میزان حساسیت مدل به پارامتر q_e است.

۷-۴- نتیجه گیری

در این فصل، نتایج حاصل از مدل سازی عددی با نتایج به دست آمده از تحقیقات در مقیاس آزمایشگاهی جهت جذب یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) از زهاب اسیدی معدن با استفاده از نانوذرات پرلیت و دیاتومیت در رآکتورهای ناپیوسته و پیوسته مقایسه و با استفاده از داده های آزمایشگاهی کالیبره شد.

نتایج اندازه گیری پارامتر RMSE نشان می دهد که مدل سازی در سیستم های پیوسته و ناپیوسته معتبر بوده و مدل قابل تعمیم است. هرچند که خطای مدل پیوسته کمتر از مدل ناپیوسته است. تحلیل حساسیت پارامترهای مؤثر در سیستم های پیوسته و ناپیوسته انجام شد. نتایج تحلیل حساسیت در مدل ناپیوسته به پارامترهای مختلف به صورت زیر است:

$$K_2 \gg q_e \gg Q_0 \gg K_L$$

همچنین نتایج تحلیل حساسیت در مدل پیوسته به پارامترهای مختلف به صورت زیر است:

$$Q_{0,\psi} \gg q_{e,\psi} \gg \frac{K_{L,\psi}}{V} \gg K_{2,\psi} \gg K_{int,\psi}$$

فصل پنجم

نتیجه‌گیری، جمع‌بندی و پیشنهادها

بسیاری از مطالعات انجام شده ثابت می‌کند که سمیت منابع آبی به علت وارد شدن زهاب‌های صنعتی، یک مشکل عمده جهانی است. زهاب‌های معدنی اغلب دارای مقادیر قابل توجهی یون‌های فلزی است که می‌توانند سلامت عمومی و محیط زیست را به خطر بیندازند. این رساله در زمینه حذف و کاهش اثرات زیان‌بار زهاب اسیدی معدن بر محیط زیست معدن در دو بخش انجام و نتایج آن نیز در دو بخش زیر ارائه می‌شوند:

۱ - ساخت و آماده‌سازی نانوجاذب‌های معدنی جدید دیاتومیت و پرلیت و حذف آلاینده‌های فلزی سنگین از زهاب مصنوعی و زهاب اسیدی معدن با استفاده از نانوجاذب‌های معدنی مذکور در سیستم‌های ناپیوسته و پیوسته در مقیاس آزمایشگاهی.

۲ - مدل‌سازی عددی فرآیند جذب یون‌های موجود در زهاب اسیدی معدن با استفاده از تکنیک دینامیک سیالات محاسباتی و نرم افزار PHOENICS در سیستم‌های ناپیوسته و پیوسته و تحلیل حساسیت پارامترهای مؤثر بر مدل و مؤثر در فرآیند جذب سطحی یون‌های فلزی.

۵-۱- نتایج به دست آمده از مطالعات آزمایشگاهی

در این رساله به دلیل آنکه نانوجاذب‌های مورد نیاز جهت انجام آزمایش‌های لازم چه در داخل کشور و چه در خارج کشور موجود نبود، لذا نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت در آزمایشگاه از ماده خام تهیه گردید (فصل ۳).

ساختار شیمیایی و ویژگی‌های فیزیکی نانوجاذب‌های دیاتومیت، پرلیت و کامپوزیت ۵۰ درصد پرلیت/دیاتومیت ابتدا با استفاده از آنالیزهای SEM، TEM، AFM، IR، XRF، XRD و BET بررسی و مطالعه شد. نتایج به دست آمده از آنالیزهای مذکور عبارتند از:

- با توجه به آنالیزهای SEM، TEM و AFM

○ ذرات نانودیاتومیت به صورت ریز، کروی و یکنواخت می‌باشند.

○ ذرات نانوپرلیت به صورت دانه‌ای و ناهموار می‌باشند.

○ ذرات نانوکامپوزیت به صورت حدواسط ذرات نانودیاتومیت و ذرات نانوپرلیت می‌باشند.

- با توجه به تجزیه XRF

○ سیلیس جزء اصلی تشکیل دهنده نانوجاذب های پرلیت، دیاتومیت و کامپوزیت است و حدوداً بیش از ۶۰ درصد این جاذب ها را تشکیل می دهد. پس می توان سیلیس را عامل اصلی جذب آلاینده ها دانست.

- با توجه به تجزیه IR

○ تنها گروه عاملی نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت که آلاینده های محلول را جذب می کند، گروه عاملی SI-OH است که در باند B_5 (شکل ۳-۷) قرار دارد.

- با توجه به تجزیه XRD و رابطه شرر

○ اندازه ذرات در حد نانو و کمتر از ۱۰۰ نانومتر است.

- با توجه به تجزیه BET

○ مقایسه تخلخل (n) و مساحت ویژه (S) جاذب ها به صورت زیر است:

پرلیت	>	S	(دیاتومیت	>	S	(نانوپرلیت)	>	S	(نانوکامپوزیت)	>	S	(نانودیاتومیت)
خام			خام									
پرلیت	>	n	(دیاتومیت	>	n	(نانوپرلیت)	>	n	(نانوکامپوزیت)	>	n	(نانودیاتومیت)
خام			خام									

۵-۱-۱- مطالعات آزمایشگاهی در سیستم ناپیوسته - زهاب مصنوعی

در سیستم ناپیوسته تأثیر پارامترهای pH، مقدار جاذب (g)، غلظت محلول حاوی آلاینده (ppm) و زمان تماس (min) و دما ($^{\circ}C$) در فرآیند جذب سطحی فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شد.

برای جذب یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) توسط نانوذرات دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت، مقدار بهینه پارامتر pH به ترتیب ۳/۲، ۴، ۴/۴۵، ۴ و ۶ تعیین شده است.

با افزایش مقدار نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت مقدار جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) روند صعودی دارد.

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت، میزان جذب یون‌ها کاهش می‌یابد. این مسئله با افزایش همزمان یا جداگانه هر دو عامل جرم جاذب و زمان قابل افزایش است. افزایش دما باعث افزایش میزان جذب سطحی یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) بر روی نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت می‌شود.

در ادامه فرآیند جذب به صورت تعادلی و سینتیکی بررسی شد. در حالت تعادلی نتایج نشان می‌دهد که فرآیند جذب سطحی یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) با نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند، زیرا بیشترین همبستگی را با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

در حالت سینتیکی نتایج نشان می‌دهد که فرآیند جذب سطحی یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) برای نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند، زیرا بیشترین همبستگی را با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

همچنین با توجه به نمودار بوید می‌توان به صراحت گفت که فرآیند جذب توسط مرحله نفوذ در فیلم کنترل می‌شود و نفوذ آلاینده‌های فلزی به درون ذرات نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت خیلی مهم‌تر از نفوذ این آلاینده‌ها به داخل یک ذره منفرد بوده و سهم عمده‌تری در فرآیند جذب دارد.

براساس مطالعات ترمودینامیکی، مقادیر منفی انرژی گیبس نشان می‌دهد که جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) با استفاده از نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت به صورت خود به خودی می‌باشد.

تغییر مقادیر آنتالپی به صورت مثبت نشان می‌دهد که فرآیند جذب سطحی یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) با استفاده از نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت

و پرلیت یک واکنش گرماگیر است. به طوری که جذب تمام یون ها با افزایش دما افزایش می یابد. جذب همه یون ها نیازمند یک فرآیند نفوذ است، پس افزایش دما یک عامل مطلوب برای انتقال یون ها به درون ذرات نانوجاذب دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت است. شکستن یک پیوند یک فرآیند گرماگیر است. آنتالپی جذب سطحی یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) به ترتیب با استفاده از نانوجاذب های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت به صورت زیر است:

$$\Delta H^{\circ}_{Ni(II)} > \Delta H^{\circ}_{Cr(III)} > \Delta H^{\circ}_{Cd(II)} > \Delta H^{\circ}_{Mn(II)} > \Delta H^{\circ}_{Fe(II)} > \Delta H^{\circ}_{Cu(II)}$$

$$\Delta H^{\circ}_{Ni(II)} > \Delta H^{\circ}_{Cr(III)} > \Delta H^{\circ}_{Fe(II)} > \Delta H^{\circ}_{Mn(II)} > \Delta H^{\circ}_{Cd(II)} > \Delta H^{\circ}_{Cu(II)}$$

$$\Delta H^{\circ}_{Ni(II)} > \Delta H^{\circ}_{Cr(III)} > \Delta H^{\circ}_{Fe(II)} > \Delta H^{\circ}_{Cd(II)} > \Delta H^{\circ}_{Mn(II)} > \Delta H^{\circ}_{Cu(II)}$$

که دلالت بر مهم تر بودن نقش دما در جذب یون های نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III)، منگنز (II)، آهن (II) و مس (II) دارد.

مقادیر مثبت و کوچک آنتروپی نشان دهنده تأثیر جزئی فصل مشترک تصادفی نانوجاذب/محلول در طول فرآیند جذب یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) است. از آنجا که $\Delta H > 0$ و $\Delta S > 0$ ، لذا پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی و آنتروپی به ترتیب به صورت نامطلوب و مطلوب در فرآیند جذب سطحی یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و کرم (III) عمل می کنند. پس می توان استنباط کرد که تغییرات مثبت آنتروپی در جهت افزایش جذب سطحی یون ها عمل می کند و تغییرات مثبت آنتالپی در جهت کاهش جذب سطحی یون ها رفتار می کند. بنابراین فرآیند جذب به صورت واکنشی دوطرفه و خود به خودی است. همچنین در واکنش هایی که دو عامل آنتالپی و آنتروپی در جهت عکس هم عمل می کنند، دما عامل تأثیرگذار است، بنابراین در دماهای بالاتر آنتروپی عامل غالب و در دماهای پایین تر آنتالپی عامل غالب است.

۵-۱-۲- مطالعات آزمایشگاهی در سیستم پیوسته - زهاب مصنوعی

در منحنی‌های نقطه شکست مربوط به سیستم پیوسته و ستون جذب، زمان اشباع هر یک از جاذب‌های نانودیاتومیت، نانوکامپوزیت و نانوپرلیت برای یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، نیکل(II)، کادمیم(II) و کرم(III) آورده شد.

شستشوی یون‌های فلزی به همان کیفیتی که در محیط ناپیوسته صورت می‌گیرد، در محیط پیوسته صورت نمی‌گیرد. در واقع نتایج نشان می‌دهد که میزان تمایل جذب آلاینده‌ها در زهاب تابع پایداری پیوند یون OH^- است.

با چهار بار استفاده مجدد از نانوجاذب‌های دیاتومیت، کامپوزیت و پرلیت برای حذف یون‌های آهن(II)، منگنز(II)، مس(II)، کادمیم(II)، نیکل(II) و کرم(III) به تدریج مقدار راندمان جذب کاهش می‌یابد. در واقع دلیل این موضوع کاهش سطح نانوجاذب از یک طرف و انباشته شدن ذرات نانوجاذب از طرف دیگر می‌باشد، که نشان دهنده کاهش سایت‌های جذب نسبت به قبل است.

در واقع بر اساس نتایج به‌دست آمده در سیستم‌های پیوسته و ناپیوسته و زهاب مصنوعی می‌توان گفت که کارایی نانو جاذب‌ها به صورت نانودیاتومیت < نانوکامپوزیت < نانوپرلیت است و میزان جذب یون‌های فلزی هم به صورت مس(II) < آهن(II) < منگنز(II) < کرم(III) < کادمیم(II) < نیکل(II) است.

۵-۱-۳- مطالعات آزمایشگاهی در سیستم ناپیوسته - زهاب اسیدی معدن

در سیستم ناپیوسته تأثیر پارامترهای مقدار جاذب (g) و دما ($^{\circ}\text{C}$) در فرآیند جذب سطحی فلزات سنگین آهن(II)، مس(II) و منگنز(II) به ترتیب با غلظت ۴/۱، ۱۰/۵ و ۸/۳ موجود در زهاب واقعی معدن با pH ۵/۱ مورد بررسی قرار گرفت و میزان حذف یون‌های فلزی بعد از گذشت زمان ۲ ساعت ارائه شد.

واضح است که با افزایش مقدار جاذب، غلظت یون های محلول موجود در زهاب کاهش می یابد، به طوری که برای جاذب نانودیاتومیت با جرم ۰/۰۴ و برای جاذب نانوپرلیت با جرم ۰/۰۷، مقدار جذب یون های فلزی آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) به ترتیب ۸۷/۰۶، ۸۲/۰۷، ۹۴/۱۲ و ۷۹/۸۰، ۷۲/۷۷، ۸۵/۱۸ درصد می باشد.

تأثیر تغییر پارامتر دما بر میزان جذب سطحی یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) موجود در زهاب اسیدی مورد بررسی توسط نانوجاذب های دیاتومیت با جرم ۰/۰۴ گرم و پرلیت با جرم ۰/۰۷ گرم بررسی شد. افزایش دما به میزان ۴۰ °C باعث افزایش جذب یون های آهن (II)، مس (II) و منگنز (II) توسط نانوجاذب های دیاتومیت و پرلیت تا بیش از ۵ درصد می شود.

فرآیند جذب به صورت تعادلی و سینتیکی بررسی شد. نتایج فرآیند جذب به صورت تعادلی نشان می دهد که در سیستم ۳ یونی فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند، زیرا بیشترین همبستگی را با داده های آزمایشگاهی نشان می دهد.

نتایج مطالعه جذب به صورت سینتیکی نشان می دهد که در سیستم ۳ یونی فرآیند جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند، زیرا بیشترین همبستگی را با داده های آزمایشگاهی نشان می دهد. همچنین ممکن است در حین تبادل یا اشتراک گذاری الکترون بین جاذب و جذب شونده، عامل محدود کننده فرآیند جذب شیمیایی باشد.

براساس مطالعات ترمودینامیکی، مقادیر منفی انرژی گیبس نشان می دهد که جذب یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II) با استفاده از نانوجاذب های دیاتومیت و پرلیت از پساب اسیدی معدن به صورت خود به خودی می باشد.

تغییر مقادیر آنتالپی به صورت مثبت نشان می دهد که فرآیند جذب سطحی یون های آهن (II)، منگنز (II)، مس (II) با استفاده از نانوجاذب های دیاتومیت و پرلیت از پساب اسیدی معدن یک واکنش گرماگیر است. به طوری که جذب تمام یون ها در زهاب مورد نظر با افزایش دما افزایش می یابد. جذب همه یون ها نیازمند یک فرآیند نفوذ است، پس افزایش دما یک عامل مطلوب برای انتقال یون ها به

درون ذرات نانوجاذب دیاتومیت و پرلیت است. شکستن یک پیوند فرآیندی گرماگیر است. مقایسه آنتالپی جذب سطحی یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) با استفاده از نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت به صورت زیر است:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{nanoperlite}} > \Delta H^{\circ}_{\text{nanodiatomite}}$$

که دلالت بر مهم‌تر بودن نقش دما در جذب یون‌های منگنز(II)، آهن(II) و مس(II) دارد. مقادیر مثبت و کوچک آنتروپی نشان‌دهنده تأثیر جزئی فصل مشترک تصادفی نانوجاذب/محلول در طول فرآیند جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) است. از آنجا که $\Delta H > 0$ و $\Delta S > 0$ ، لذا پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی و آنتروپی به ترتیب به صورت نامطلوب و مطلوب در فرآیند جذب سطحی یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) عمل می‌کنند. پس می‌توان استنباط کرد که تغییرات مثبت آنتروپی در جهت افزایش جذب سطحی یون‌ها عمل می‌کند و تغییرات مثبت آنتالپی در جهت کاهش جذب سطحی یون‌ها عمل می‌کند. بنابراین فرآیند جذب به صورت واکنشی دو طرفه و خود به خودی است. همچنین در واکنش‌هایی که دو عامل آنتالپی و آنتروپی در جهت عکس هم عمل می‌کنند، دما عامل تأثیرگذار است، بنابراین در دماهای بالاتر آنتروپی عامل غالب و در دماهای پایین‌تر آنتالپی عامل غالب است.

۵-۱-۴- مطالعات آزمایشگاهی در سیستم پیوسته - زهاب اسیدی معدن

در منحنی‌های نقطه شکست زمان اشباع هر یک از جاذب‌های نانودیاتومیت و نانوپرلیت برای جذب یون‌های آهن(II)، منگنز(II) و مس(II) به صورت میانگین و ۳ یونی ارائه شده است. در واقع بر اساس نتایج به‌دست آمده در سیستم‌های پیوسته و ناپیوسته برای تصفیه زهاب اسیدی معدن می‌توان گفت که کارایی نانودیاتومیت بیشتر از نانوپرلیت است. با توجه به کارهای آزمایشگاهی انجام شده به صراحت می‌توان گفت که این نانوجاذب‌های معدنی ارزان می‌توانند جایگزین‌های مناسبی برای جاذب‌هایی مثل کربن فعال باشد.

۵-۲- نتایج به دست آمده از مدل سازی عددی دینامیک سیالات محاسباتی

برای مدل سازی فرآیند جذب یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) در سیستم های پیوسته و ناپیوسته ابتدا مدل مفهومی و معادلات حاکم بر مسئله مدل سازی بررسی و بیان شد و سپس با استفاده از داده های آزمایشگاهی مدل کالیبره و براساس RMSE اعتبارسنجی شد. در انتهای مدل سازی فرآیند جذب یون های فلزی، تحلیل حساسیت پارامترهای $K_{in\psi}$ ، $K_{L,\psi}$ ، $q_{e,\psi}$ ، $K_{2,\psi}$ ، $Q_{0,\psi}$ در هر دو سیستم و پارامترهای V (سرعت زهاب) و طول مدل در سیستم پیوسته انجام شد.

۵-۲-۱- مدل سازی عددی دینامیک سیالات محاسباتی در سیستم ناپیوسته - زهاب

اسیدی معدن

در سیستم ناپیوسته در حالتی که تنها فرآیند حاکم جذب سطحی است، معادله حاکم بر مسئله مدل سازی در حالت جذب غیرخطی از تلفیق ایزوترم لانگمویر، سینتیک شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره های بدست آمد و به صورت رابطه ۴-۶ (الف، ب، ج) بیان شد. نتایج مدل سازی در سیستم ناپیوسته در فصل ۴ انجام و ارائه شد. نتایج پارامتر RMSE برای اندازه گیری خطای مدل سازی فرآیند جذب یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) موجود در زهاب اسیدی معدن در سیستم ناپیوسته توسط نانوذرات دیاتومیت و پرلیت نشان می دهد که خطای مدل سازی برای جذب خطی بسیار زیاد است، در حالی که خطای مدل سازی با در نظر گرفتن جذب غیرخطی، خطای قابل قبولی (حدوداً ۱۰ درصد) دارد.

۵-۲-۲- مدل سازی عددی دینامیک سیالات محاسباتی در سیستم پیوسته - زهاب

اسیدی معدن

در سیستم پیوسته معادله حاکم به صورت معادله ۴-۱۰ شامل ایزوترم لانگمویر و معادله ۴-۱۱ شامل سینتیک شبه مرتبه دوم - نفوذ درون ذره های برای جذب یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانوذرات دیاتومیت و پرلیت در نظر گرفته شد.

بر اساس نتایج به دست آمده از محاسبه RMSE، در سیستم پیوسته خطای مدل سازی کمتر از ۱۰ درصد است و مدل معتبر است.

خطای مدل سازی در سیستم پیوسته کمتر از سیستم ناپیوسته است.

۵-۲-۳- تحلیل حساسیت پارامترهای حاکم بر مدل - سیستم های پیوسته و ناپیوسته

نتایج تحلیل حساسیت نشان می دهد:

- میزان حساسیت مدل ناپیوسته نسبت به پارامترهای K_2 ، q_e و K_L و Q_0 برای جذب یون آهن (II) توسط نانوجاذب های دیاتومیت و پرلیت از زهاب اسیدی مورد بررسی به صورت زیر است:

$$K_2 > q_e > Q_0 > K_L$$

- میزان حساسیت مدل پیوسته نسبت به پارامترهای $K_{2,\psi}$ ، $q_{e,\psi}$ ، $K_{L,\psi}$ ، $K_{int,\psi}$ و $Q_{0,\psi}$ برای جذب یون های آهن (II)، منگنز (II) و مس (II) توسط نانوجاذب های دیاتومیت و پرلیت از زهاب اسیدی دمپ مورد بررسی به صورت زیر است:

$$Q_{0,\psi} > q_{e,\psi} = L > v = K_{L,\psi} > K_{2,\psi} > K_{int,\psi}$$

۵-۳- جمع بندی

با توجه به کارهای انجام شده در مقیاس آزمایشگاهی، ثابت شد که نانوجاذب های پرلیت و دیاتومیت می توانند جاذب هایی با بازده بالا و هزینه کم جهت تصفیه آب های آلوده به خصوص زهاب اسیدی معدن باشند. در واقع هزینه تهیه، آماده سازی و ساخت نانوجاذب های پرلیت و دیاتومیت، با توجه به وجود معادن زیاد این دو کانی در کشور پایین است.

پایین بودن هزینه خود مزیتی بزرگ برای توسعه بیشتر این نانوجاذب ها برای مصارف صنعتی با دبی زهاب بالا است. همچنین می توان فلزات سنگین جذب شده را به آسانی از نانوجاذب های پرلیت و دیاتومیت جدا کرد و در صورت بالا بودن غلظت یون های فلزی در پساب ارزش اقتصادی هم پیدا می کنند.

درست است که مطالعات آزمایشگاهی دقیق است، اما این مطالعات در شرایط خاص و مشخص درست بوده و به صورت گسسته می باشد، که آن هم نیازمند صرف هزینه است. اما مدل سازی عددی اگر چه خطایی تا ۱۰٪ را نشان می دهد که آن هم با افزایش تعداد داده های آزمایشگاهی کاملاً قابل کاهش و حذف است، اما با چشم پوشی از این ۱۰٪ خطا می توان بدون صرف هزینه قابل توجهی و تنها با صرف زمان کمی رفتار سیستم تصفیه را در حالات مختلف با تغییر پارامترهای مختلف مؤثر بر مدل و رتبه بندی پارامترهای مؤثرتر نسبت به پارامترهای کمتر مؤثر کاملاً درک و تحلیل کرد. در نتیجه اگر در مقیاس صنعتی هزینه ای هم شود، این هزینه در جهت تقویت پارامترهای افزایش دهنده راندمان تصفیه زهاب و تضعیف پارامترهای کاهش دهنده راندمان تصفیه زهاب می باشد.

۵-۴- پیشنهادها

در این رساله پیشنهادهای زیر ارائه می شوند:

- با توجه به اهمیت مسئله محیط زیست و با توجه به نیاز روز افزون به جاذب های ارزان و در دسترس، پیشنهاد می شود که از نانوجاذب های پرلیت و دیاتومیت در مقیاس صنعتی و نیمه صنعتی برای تصفیه زهاب های معدنی استفاده شود.
- پیشنهاد می شود که با توسعه روش و انجام مطالعات بیشتر، پتانسیل جایگزینی کربن فعال توسط نانوجاذب های پرلیت و دیاتومیت بررسی شود.
- پیشنهاد می شود که قابلیت رنگبری نانوجاذب های پرلیت و دیاتومیت در مقیاس صنعتی بررسی شود.
- می توان نانوجاذب های مغناطیسی پرلیت و دیاتومیت را تهیه کرده و خواص کاتالیستی آنها را برای تسریع فرآیند تخریب آلاینده های آلی بررسی نمود.
- بررسی کارایی نانوجاذب های پرلیت و دیاتومیت در حذف آلاینده های فلزی دیگر به صورت منفرد و یا مخلوط با یکدیگر.
- تولید نانوجاذب های معدنی دیگر و بررسی خواص جذبی آنها.

منابع:

اورندی، س، (۱۳۸۵)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "تاثیر دمپ‌های باطله بر تولید زهاب اسیدی معدن مس سرچشمه"، دانشگاه تربیت معلم تهران، دانشکده علوم، گروه زمین شناسی.

خراسانی‌پور، م، (۱۳۹۰)، رساله دکتری: "تعیین گونه پذیری عناصر کمیاب در خاک و رسوبات اطراف مجتمع مس سرچشمه، رهیافتی بر پایش زیست محیطی"، بخش علوم زمین، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز.

دولتی اردجانی، ف. شفائی‌تنکابنی، ض. بدیعی، خ و میرحبیبی، ع. ر، (۱۳۸۴)، "بیوتکنولوژی، ژئوشیمی زیست محیطی و مدیریت پساب‌ها، جلد اول: پساب های معدنی"، تهران، پژوهشکده صنایع رنگ ایران، ص ۲۲۵-۱۹۱، چاپ اول.

دولتی‌اردجانی، ف. و شفائی‌تنکابنی، ض.، (۱۳۸۸)، "مدل‌سازی زمین‌زیست‌محیطی"، شاهرود، دانشگاه صنعتی شاهرود، ص ۲۷۵-۲۷۴، چاپ اول.

علی‌زادگان ع، (۱۳۸۹)، پایان‌نامه کارشناسی ارشد: "بررسی ویژگی‌های ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی کپه‌های باطله با دیدگاه اقتصادی و زیست‌محیطی در معدن مس سرچشمه کرمان"، زون ارومیه - دختر، ایران، دانشکده زمین شناسی، پردیس علوم دانشگاه تهران.

Abdel-Halim E. S., Abou-Okeil A., and Hashem A. (2006) "Adsorption of Cr (VI) oxyanions onto modified wood pulp" **Polym. Plast. Tech. Engin.**, 45, pp. 71.

Ahmaruzzaman M. (2010) "a review on the utilization of fly ash" **Prog. Energ. Combust. Scie.**, 36, 3, pp 327.

Ahmed M. J. and Dhedan S. K. (2012) "Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons" **Fluid. Phase. Equilibria.**, 317, pp 9.

Ajmal M, Rao R. A. K., Ahmad R., Ahmad J. and Rao L. A. K. (2001) "Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent" **J. Haz. Mat.**, B.87, pp 127.

Akkaya R. (2012) "Synthesis and characterization of a new low-cost composite for the adsorption of rare earth ions from aqueous solutions" **Chem. Engin. J.**, 200-202, pp 186.

Akkaya R. (2013) "Removal of radioactive elements from aqueous solutions by adsorption onto polyacrylamide-expanded perlite: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic study" **Desalin.**, 321, pp 3.

Almeida C.A.P., Dos Santos A., Jaerger S., Debacher N.A. and Hankins N.P. (2010) "Mineral waste from coal mining for removal of astrazon red dye from aqueous solutions" **Desalin.**, **264**, pp **181**.

Al-Mashaikie S.Z.A.K and Al-Hawbanie A.M. (2010) "Petrography and Geochemical Study of the Perlite Rocks from Bait Al-Qeyarie, Kawlan Area, Yemen" **JAKU: Earth. Science.**, **21**, **2**, pp **195**.

Amin N. K. (2009) "Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics" **J. Haz. Mat.**, **165**, pp **52**.

Anirudhan T. S. and Suchithra P. S. (2010) "Heavy metals uptake from aqueous solutions and industrial wastewaters by humic acid-immobilized polymer/bentonite composite: Kinetics and equilibrium modeling" **Chem. Engin. J.**, **156**, pp **146**.

Badii Kh., Doulati Ardejani F., Aziz Saberi M., Yousefi Limaee N. and Shafaei S. Z. (2010) "Adsorption of Acid blue 25 dye on diatomite in aqueous solutions" **Indian. J. Chem. Tech.**, **17**, pp **7**.

Badii Kh., Amini F. L. and Rasoli Ahari S. S. (2011) "Effect of surface morphology of macro-scale perlite particles on adsorption process of Malachite Green dye" **Desalin. Water. Treat.**, **28**, pp **12**.

Bauer W., Berneth H., Clausen T., Engel A., Filosa M., Gregory P., Griffiths J., Hamprecht R., Heid C., Kaschig J., Kunde K., Leube H., Mennicke W., Miederer P., Pedrazzi R., Püntener A.G. and Ross E. S., (2003) "**Industrial Dyes: Chemistry, Properties, and Applications**" Published by WILEY-VCH, pp. **685**.

Bhasker C. (2011) "Flow simulation in Electro-Static-Precipitator (ESP) ducts with turning vanes" **Advanc. Engin. Softw.**, **42**, pp **501**.

Borai E.H., Harjula R., Malinen L. and Paajanen A. (2009) "Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals" **J. Haz. Mat.**, **172**, pp **416**.

Bouhent M. M., Derriche Z., Denoyel R., Prevot V. and Forano C. (2011) "Thermodynamical and structural insights of orange II adsorption by MgRAINO₃ layered double hydroxides" **J. Solid. State. Chemist.**, **184**, pp **1016**.

Caliskan N., Kul A. R., Alkan S., Sogut E. G. and Alacabey I. (2011) "Adsorption of Zinc(II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study" **J. Haz. Mat.**, **193**, pp **27**.

CHAM, (2013), **The PHOENICS On-Line information system:**
www.cham.co.uk/phoenics/d_polis/polis.htm

Choy K. K. H., Porter John F. and McKay G. (2004) "Film-pore diffusion models analytical and numerical solutions" **Chem. Engin. Scie.**, **59**, pp **501**.

Choy K. K. H. and McKay G. (2005) "Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model" **Chemosphere.**, **60**, pp **1141**.

Chu H. C. and Chen K. M. (2002) "Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass" **Process. Biochem.**, **37**, pp **595**.

Corbetta M., Manenti F. and Visconti C.G. (2014) "Catalytic-Post Process (CAT-PP): A new methodology for the CFD-based simulation of highly diluted reactive heterogeneous" **Computer. Chem. Engin.**, **60**, pp **76**.

Darshane S.L., Suryavanshi S.S. and Mulla I.S. (2009) "Nanostructured nickel ferrite: A liquid petroleum gas sensor" **Ceramic. Internat.**, **35**, pp **1793**.

De La Rosa G., Gardea-Torresdey J. L., Peralta-Videa J. R., Herrera, I., and Contreras, C. (2003) "Use of silica-immobilized humin for heavy metal removal from aqueous solution under flow conditions" **Bioresour. Tech.**, **90**, pp **11**.

Demirbas A. (2008) "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review" **J. Haz. Mat.**, **157**, pp **220**.

Deniz F. and Saygideger S.D. (2010) "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by Paulownia tomentosa Steud Leaf powder as a low-cost natural biosorbent" **Bioresour. Tech.**, **101**, pp **5137**.

Doulati Ardejani F. (2003) "Hydro-geological investigation of backfilled Surface of Coal Mine Site" PHD Thesis, University of Wollongong, Australia, pp **435**.

Doulati Ardejani F., Sing R. N., Baafi E. Y. (2004a) "Use of PHOENICS for solving one dimensional mine pollution problems" **J. PHOENICS: Computat. Fluid. Dyna. Applic.**, **16**, CHAM, UK, pp **23**.

Doulati Ardejani, F., Singh R. N. and Baafi E.Y. (2004b) "Numerical modeling of ion-exchanging solute transport in groundwater systems, **J. PHOENICS: Computat. Fluid. Dyna. Applic.**, **16**, CHAM, UK, pp **18**.

Doulati Ardejani F., Badii Kh., Yousefi Limaee N., Mahmoodi N. M., Arami M., Shafaei S. Z. and Mirhabibi A. R. (2007) "Numerical modeling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent" **Dye. Pig.**, **73**, pp **178**.

Doulati Ardejani F., Badii Kh., Yousefi Limaee N., Shafaei S.Z. and Mirhabibi A.R. (2008) "Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution on to almond shell : Effect of pH, initial concentration and shell type" **J. Haz. Mat.**, **151**, 2-3, pp **730**.

Doulati Ardejani F., Baafi E., Seifpanahi K., Singh R.N. and Shokri B. J. (2011) "**Application of Computational Fluid Dynamics (CFD) for Simulation of Acid Mine Drainage Generation and Subsequent Pollutants Transportation through**

Groundwater Flow Systems and Rivers” ALTECH Publisher, Chapter Book, 5, pp. 38.

Doulati Ardejani F., Badii Kh., Farhadi F., Aziz Saberi M. and Jodeiri Shokri B. (2012) “A Computational Fluid Dynamic Model for Prediction of Organic Dyes Adsorption from Aqueous Solutions” **Environ. Model. Assess.**, **17**, pp 505.

Equeenuddin Sk. Md., Tripathy S., Sahoo P.K. and Panigrahi M.K. (2009) “Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage pollution at Makum Coalfield India, Accepted Manuscript” **Geochem. Explo.**, **4**, pp 1.

Erdem E., Çölgeçen G. and Donat R. (2005) “The removal of textile dyes by diatomite earth” **J. Collo. Interface. Scie.**, **282**, pp 314.

Escudero C., Poch J. and Villaescusa I. (2013) “Modelling of breakthrough curves of single and binary mixtures of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) sorption onto grape stalks waste” **Chem. Engin. J.**, **217**, pp 129.

Ghaemi A., Torab-Mostaedi M. and Ghannadi-Maragheh M. (2011) “Characterizations of strontium(II) and barium(II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder” **J. Haz. Mat.**, **190**, pp 916.

Ghosh S. and Mujumdar P.P. (2006) “Risk minimization in water quality control problems of a river system” **Advanc. Water. Resourc.**, **29**, pp 458.

Greenlee L., Lawler D. and Freeman B. (2009) “Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges” **J. Water. Resea.**, **43**, **9**, pp 2317.

Guru M., Venedik D. and Murathan A. (2008) “Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite” **J. Haz. Mat.**, **160**, pp 318.

Hadjara H., Hamdi B. and Ania C.O. (2011) “Adsorption of p-cresol on novel diatomite/carbon composites” **J. Haz. Mat.**, **188**, pp 304.

Hashem A., Abdel-Halim E. S., El-Tahlawy Kh. F. and Hebeish A. A. (2005) “Enhancement of Co (II) and Ni (II) adsorption from aqueous solutions onto peanut hull through esterification using citric acid” **Adsorp. Scie. Tech.**, **23**, pp 367.

Ho Y. S. (2004) “Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions” **Scientometrics.**, **59**, **1**, pp 171.

Ijagbemi Ch. O., Baek M. H. and Kim D. S. (2009) “Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions” **J. Haz. Mat.**, **166**, pp 538.

Irani M., Amjadi M. and Mousavian M.A. (2011) “Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite” **Chem. Engin. J.**, **178**, pp 317.

Jiang J., Graham N., André C., Kelsall G. and Brandon N. (2002) "Laboratory Study of Electro-Coagulation-Flotation For Water Treatment" **J. Water. Resea.**, **36**, **16**, pp 4064.

Johnson D. B. and Hallberg K. B. (2005) "Acid mine drainage remediation options: a review" **Scie. Total. Environ.**, **338**, pp 3.

Karapanagioti H. K., Gossard Ch. M., Strevett K. A., Kolar R. L. and Sabatini D. A. (2001) "Model coupling intraparticle diffusion sorption, nonlinear sorption and biodegradation processes" **J. Contaminant. Hydro.**, **48**, pp 1.

Khajeh M., Laurent S. and Dastafkan K. (2013) "Nanoadsorbents: Classification, Preparation, and Applications (with Emphasis on Aqueous Media)" **Chem. Review.**, **113**, pp 7728.

Kimberlie A.G. and Charles V.P. (1998) "Heavy Metal Toxicity, Part II: Lead and Metal Fume Fever" **J. Emerg. Medic.**, **16**, **2**, pp 171.

Ko D. C. K., Porter J. F. and McKay G. (2001) "Film-Pore Diffusion Model For The Fixed-Bed Sorption Of Copper And Cadmium Ions Onto Bone Char" **J. Water. Resea.**, **35**, **16**, pp 3876.

Ko D. C. K., Porter J. F., and McKay G. (2003) "Mass Transport Model for the Fixed Bed Sorption of Metal Ions on Bone Char" **Indust. Engin. Chem. Resea.**, **42**, **14**, pp 458.

Ko D. C. K., Porter J. F., and McKay G. (2004) "Multicomponent Mass Transport Model for the Sorption of Metal Ions on Bone Char" **AIChE. J.**, **50**, **9**, pp 2130.

Ko D. C. K., Porter J. F., and McKay G. (2005) "Application of the concentration-dependent surface diffusion model on the multicomponent fixed-bed adsorption systems" **Chem. Engin. Scie.**, **60**, pp 5472.

Li Hong and Tomozawa M. (1994) "Mechanical strength increase of abraded silica glass by high pressure water vapor treatment" **J. Non-Crys. Solid.**, **168**, pp 287.

Liangqi L., Cian S., Xiangli X., Yanhong L. and Fei W. (2010) "Acid mine drainage and heavy metal contamination in groundwater of metal sulfide mine at arid territory (BS mine, Western Australia)" **Trans. Nonferrous Met. Soc. China.**, **20**, pp 1488.

Limousin G., Charlet L. and Szenknect S. (2007) "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement" **Appl. Geochem.**, **22**, pp 249.

Lin J. and Wang L. (2009) "Comparison between linear and non-linear forms of pseudo first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon" **Front. Environ. Sci. Engin. China.**, **3**, **3**, pp 320.

Liu J., Ma Y., Xu T. and Shao, G. (2010) "Preparation of zwitterionic hybrid polymer and its application for the removal of heavy metal ions from water" **J. Haz. Mat.**, **178**, pp 1021.

Martins A., Mata T.M., Gallios G.P., Václavíková M. and Stefusova K. (2010) "Modeling and Simulation of Heavy Metals Removal from Drinking Water by Magnetic Zeolite, Water Treatment Technologies for the Removal of High-Toxicity Pollutants" **project No. APVT-51-017104**, pp. 24.

Mesquita M. E. and Silva J. M. V. (2002) "Preliminary study of pH effect in the application of Langmuir and Freundlich isotherms to Cu-Zn competitive adsorption" **Geoderma.**, 106, pp 219.

Mirmohammadi M., Gholamnejad J., Fattahpour V., Seyedsadri P. and Ghorbani Y. (2009) "Designing of an environmental assessment algorithm for surface mining projects" **J. Environ. Manag.**, 90, pp 2422.

Moon J. Y., Jeon Y. T., Chang Y. and Lee G. H. (2008) "Characterization of superlattices of monodisperse Fe₃O₄ nano particles in a polystyrene matrix with TEM and XRD" **Superlat. Microstruc.**, 43, pp 141.

Mostafa M.G., Chen Y.H., Jean J.Sh., Liu Ch.Ch. and Lee Y.Ch. (2011) "Kinetics and mechanism of arsenate removal by nano sized iron oxide-coated perlite" **J. Haz. Mat.**, 187, pp 89.

Mrkva M. (1983) "Evaluation of correlations between absorbance at 254 nm and COD of river waters" **J. Water. Resea.**, 17, 2, pp 231.

Pengthamkeerati P., Satapanajaru T., Chatsatapattayakul N., Chairattanamanokorn P. and Sananwai N. (2010) "Alkaline treatment of biomass fly ash for reactive dye removal from aqueous solution" **Desalin.**, 261, pp 34.

Potgieter J. H., Potgieter V. S. S., and Kalibantonga P. D. (2006) "Heavy metals removal from solution by palygorskite clay" **Mineral. Engin.**, 19, pp 463.

Rashad A.M. (2014) "A comprehensive overview about the effect of nano-SiO₂ on some properties of traditional cementitious materials and alkali-activated fly ash" **Construc. Build. Mat.**, 52, pp 437.

Rashid M.A., Abustan I. and Hamzah M.O. (2012) "Infiltration Characteristic Modeling Using Flow3D within a Modular Pavement" **Procedia Engineering.**, 50, pp 658.

Razmkhah H., Abrishamchi A. and Torkian A. (2010) "Evaluation of spatial and temporal variation in water quality by pattern recognition techniques: A case study on Jajrood River (Tehran, Iran)" **J. Environ. Manag.**, 91, pp 852.

Reddi L.N. and Inyang H.I. (2000) "**Geoenvironmental engineering, principles and applications**" Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 494.

Roulia M., Chassapis K., Kapoutsis J.A., Kamitsos E.I. and Savvidis T. (2006) "Influence of thermal treatment on the water release and the glassy structure of perlite" **J. Mat. Scie.**, 41, pp 5870.

Rubio R. F. and Lorca D. F. (1993) "Mine water drainage" **J. Mine. Water. Environ.**, **12**, pp 107.

Sanghi R. and Bhattacharya B. (2002) "Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents" **Society. Dye. Colorist.**, **118**, 5, pp 256.

Savage N., Diallo M., Duncan J., Street A. and Sustich R. (2009) "**Nanotechnology Applications for Clean Water**" William Andrew Inc, pp. 634.

Seifpanahi K., Doulati Ardejani F., Badii Kh and Olya M.E. (2013) "Preparation and characterization of novel nano-mineral for the removal of several heavy metals from aqueous solution: Batch and continuous systems" **Arab. J. Chem.**, Article in Press, pp e1.

Shukla N., Liu C., Jones P. M. and Weller D. (2003) "FTIR study of surfactant bonding to Fe-Pt nano particles" **J. Magnetism. Magnetic. Mat.**, **266**, pp 178.

Siitonen J. and Sainio T. (2011) "Explicit equations for the height and position of the first component shock for binary mixtures with competitive Langmuir isotherms under ideal conditions" **J. Chromatography. A.**, **12**, **18**, pp 6379.

Singer P.C. and Stumm W. (1970) "Acidic Mine Drainage: The rate determining step" **Scie.**, **167**, pp 1121.

Singh T. S. and Pant K. K. (2006) "Experimental and modeling studies on fixed bed adsorption of As (III) ions from aqueous solution" **Sep. Pur. Tech.**, **48**, pp 288.

Sodeyama K., Sakka Y. and Kamino Y. (1999) "Preparation of fine expanded perlite" **J. Haz. Mat.**, **34**, pp 2461.

Sohrabnezhad Sh. and Pourahmad A. (2010) "Comparison absorption of new methylene blue dye in zeolite and nanocrystal zeolite" **Desalin.**, **256**, pp 84.

Sud D., Mahajan G. and Kaur M. P. (2008) "Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions (A review)" **Bioreso. Tech.**, **99**, pp 6017.

Swain S. and Mohanty S. (2013) "A 3-dimensional Eulerian–Eulerian CFD simulation of a hydrocyclone" **Appl. Mathemat. Model.**, **37**, pp 2921.

Tovar Gómez R., Rivera-Ramírez D. A., Hernández-Montoya V., Bonilla-Petriciolet A., Durán-Valle C. J. and Montes-Morán M.A. (2011) "Synergic adsorption in the simultaneous removal of acid blue 25 and heavy metals from water using a Ca(PO₃)₂-modified carbon" **J. Haz. Mat.**, Article In Press, pp 11.

Tsai S. Ch., Wang T. H., Wei Y. Y., Yeh W. Ch., Jan Y. L. and Teng Sh. P. (2008) "Kinetics of Cs adsorption/desorption on granite by a pseudo first order reaction model" **J. Radioanalyt. Nucl. Chem.**, **275**, 3, pp 555.

Vaishya R. Ch. And Gupta S. K. (2005) "Modeling Arsenic (V) Removal from Water by Sulfate Modified Iron-Oxide Coated Sand (SMIOCS)" **Sep. Scie. Tech.**, **39**, 3, pp 645.

Varuzhanyan Av.A., Varuzhanyan Ar.A., Varuzhanyan H.A. (2006) "A Mechanism of Perlite Expansion" **Inorg. Mat.**, **42**, 9, pp 1140.

Versteeg H.K. and Malasekera W. (1995) "An introduction to computational fluid dynamics the finite volume method" pp. 257.

Wang J. and Chen C. (2009) "Biosorbents for heavy metals removal and their future" **Biotech. Advan.**, **27**, pp 195.

Wang S., Boyjoo Y. and Choueib A. (2005) "Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud" **J. Water. Resea.**, **39**, 1, pp 129.

Weber W. J. Jr. and Smith E. H. (1986) "Removing dissolved organic contaminants from water" **Environ. Scie. Tech.**, **20**, 10, pp 970.

Weber W. J. Jr. and Smith E. H. (1987) "Shdation and design models for adsorption processes" **Environ. Scie. Tech.**, **21**, 11, pp. 1040.

Williams R.E., Baldwin J. and Ralston D.R. (1979) "Coping with mine drainage regulations" **proceeding of the First International Mine Drainage Symposium**, Denver Colorado, pp 184.

Yakun H., Wenming D., Xia H., Jingnian X. and Menghua Z. (2011) Fluoride Removal by Lanthanum Alginate Bead: Adsorbent Characterization and Adsorption Mechanism" **Chin. J. Chem. Engin.**, **19**, 3, pp 365.

Yuan P., Liu D., Fan M., Yang D., Zhu R., Ge F., Zhu J. and He H. (2010) "Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles" **J. Haz. Mat.**, **173**, pp 614.

Zhang J. and Bond A. M. (2007) "Theoretical studies of large amplitude alternating current voltammetry for a reversible surface-confined electron transfer process coupled to a pseudo first-order electrocatalytic process" **J. Electroanal. Chem.**, **600**, pp 23.

Zhang J., Ping Q., Niu M., Shi H. and Li Na. (2013) "Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide" **Appl. Clay. Scie.**, **83-84**, pp 12.

Abstract

In this research mineral materials consisting of diatomite, perlite and perlite-diatomite composite were used as nanoadsorbents to remove heavy metals from acid mine drainage (AMD). Firstly, diatomite, diatomite/perlite composite and perlite nanoadsorbents were prepared from natural sources. XRD, XRF, BET, SEM, TEM, AFM and IR analyses were carried out to investigate adsorbents physical and chemical characteristics. The results show that diatomite nanoparticles are tiny and spherical with a smooth morphology. Perlite nanoparticles have a granular and ragged morphology and composite nanoparticles are characterized with a mediocre morphology according to SEM, TEM and AFM analyses. The XRD analysis shows that SiO_2 is the major compound with more than 60 %. According to IR analysis, hydroxyl (OH) is a singular functional group of the adsorbents which is located at $3595\text{-}3615\text{cm}^{-1}$. SEM, TEM, AFM, XRD analyses and Scherrer equation revealed particles size of less than 100 nm. According to BET analysis, the specific area and porosity of the adsorbents are as follows from highest to lowest: nanoditomite, nanocomposite, nanoperlite, raw diatomite and raw perlite. The nanoadsorbents were used to remove Iron (II), Manganese (II), Copper (II), Cadmium (II), Nickel (II) and chromium (III) ions from synthetic aqueous solutions in both batch and continuous systems. The influence of pH, adsorbent dosage, metal concentration, temperature and time on adsorption process was investigated in a batch system. The results show that diatomite, diatomite/perlite composite and perlite nanoadsorbents have a suitable efficiency for metal removal and their efficiency is sorted as: nanoditomite > nanocomposite > nanoperlite. Furthermore, the order of adsorption of heavy metal ions for the same adsorbent changes as: Copper (II) > Iron (II) > Manganese (II) > chromium (III) > Cadmium (II) > Nickel (II). Equilibrium adsorption isotherms and kinetics were investigated. The equilibrium adsorption results are fitted better with the Langmuir isotherm. In addition, the kinetic data follow pseudo-second-order model. Nanoadsorbents were packed inside in a column (a length of 0.2 m and a diameter of 0.02 m) as a continuous system and the wastewater was passed with specific flow rates at optimal pH. Breakthrough curve and column saturation time were obtained for each metal ion.

Amongst the drainages of the waste dumps at the Sarcheshmeh porphyry copper mine, the acidic drainage of dump No. 31 with a pH of 5.1 was chemically analyzed by ICP method. The concentrations of Iron (II), Manganese (II) and Copper (II) ions were 4.1,

8.3 and 10.5 ppm (above their standard values). Therefore, in the next stage, the adsorption of these three metal ions was investigated in both batch and continuous systems using perlite and diatomite nanoparticles. Kinetic and equilibrium studies show that the adsorption of metal ions follows the Langmuir isotherm and pseudo-second-order Kinetics models. Moreover, nanodiatomite was more efficient than nanoperlite. A numerical finite volume model is also presented to simulate adsorption of Iron (II), Manganese (II) and Copper (II) ions from the drainage of waste dump No. 31 in both batch and contiguous systems. A multi-purpose computational fluid dynamics software called PHOENICS was modified to solve model governing equation and provide codes in FORTRAN 99 and the software input (PIL) languages in order to include the extra terms in model that are not standard for PHONICS governing equation. The error values calculated using RMSE parameter were less than 10%; describing that the model is valid. The error associated with the continuous model was less than that of batch model. A sensitivity analysis was conducted to determine the effect of model parameters variability on the results of model. The sensitivity of the model to changes in the K_2 , q_e , Q_0 and K_L (batch system) $K_{int,\psi}$, K_2 , q_e , Q_0 , K_L , L and V (continuous system) on the adsorption process were examined by performing several simulations. It was found that the model is more sensitive to changes in K_2 , q_e , Q_0 and K_L . The results obtained from this research can be used to design an appropriate pollution control and waste water treatment plan in a mining scale to decrease the harmful effects of metallic pollutants.

Keywords: Adsorption, Nanoadsorbent, Diatomite, Perlite, Sarchechemeh porphyry copper mine, Acid mine drainage, Heavy metals, Computational Fluid Dynamic.



Shahrood University of Technology
Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics
Mining Exploration Department

Ph.D. Thesis:

**Experimental Studies and Numerical Modeling of Heavy Metals Removal from Acid
Mine Drainage by Perlite and Diatomite Nanoparticles**

By:

K. Seifpanahi Shabani

Supervisors:

Dr. F. Doulati Ardejani

Dr. Kh. Badii

Advisor:

Dr. M.E. Olya

January 2014