



پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان :

مطالعات زیست محیطی جهت حذف فلزات سنگین و رنگزای آلی  
از فاز آبی با استفاده از جاذب گل قرمز

اساتید راهنما :

دکتر فرامرز دولتی ارده‌جانی

دکتر خشایار بدیعی

دانشجو :

شهلا نوروزی

## چکیده

در این تحقیق رنگبری رنگزای اسیدی آبی ۹۲ و حذف فلزات سنگین مس و نیکل توسط جاذب معدنی و ارزان قیمت گل قرمز مورد بررسی قرار گرفت. رفتار عوامل مؤثر مانند pH، زمان تماس، غلظت رنگزا و فلزات، مقدار جاذب و دما در میزان جذب رنگزا و فلزات مذکور مورد بررسی قرار گرفته و نتایج حاصل توسط ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیچ و BET ارزیابی شده است. رفتار سینتیکی جاذب در pH های ۲، ۴، ۶ برای رنگزا و pH های ۲، ۴، ۶ و ۸ برای دو فلز مس و نیکل مورد بررسی قرار گرفته که نتایج حاکی از آن است که: جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۹۲ توسط گل قرمز فعال شده برای pH های مورد آزمایش از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و جذب سطحی دو فلز مس و نیکل از مدل شبه مرتبه اول تبعیت می کند. بیشترین میزان رنگبری برای رنگزا و فلزات مس و نیکل در pH های اسیدی مشاهده گردیده است. تغییر غلظت اولیه رنگزا و فلزات بر فرآیند جذب توسط جاذب گل قرمز فعال شده برای غلظتهای ۲۵، ۵۰، ۷۵،

۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر در دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ، دور سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm،  $\text{pH}=2$  برای رنگزا و  $\text{pH}=6$  برای فلزات مورد بررسی قرار گرفته و نتایج حکایت از آن دارد که با افزایش غلظت، مقدار جذب کاهش می‌یابد. در بررسی وابستگی میزان جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ و فلزات مس و نیکل به غلظت گل قرمز فعال شده (در دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ، دور سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm،  $\text{pH}=2$  و غلظت ۷۵ میلی گرم بر لیتر برای رنگزا و  $\text{pH}=6$  و غلظت ۱۲۵ میلی گرم بر لیتر برای دو فلز مس و نیکل) در وزنهای متفاوتی از گل قرمز برای رنگزا و فلزات، این نتیجه بدست آمده که با افزایش میزان جاذب در حجم ثابتی از غلظت آلاینده‌ها، درصد جذب افزایش می‌یابد. تغییرات دما از ۲۵ تا  $55^{\circ}\text{C}$  بمنظور بررسی اثر تغییرات دما بر جذب سطحی گل قرمز فعال شده برای رنگزای اسیدی آبی ۹۲ و فلزات مس و نیکل بررسی گردید. نتایج نشان دادند که با افزایش دما جذب سطحی افزایش می‌یابد. درصد حذف رنگزای اسیدی آبی ۹۲ و دو فلز مس و نیکل در محلول آبی با استفاده از گل قرمز فعال شده (در دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ، دور سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm،  $\text{pH}=2$  و غلظت ۷۵ میلی گرم بر لیتر برای رنگزا،  $\text{pH}=6$  و غلظت ۱۲۵ میلی گرم بر لیتر برای فلزات مس و نیکل و زمان ۹۰ دقیقه) به ترتیب: ۹۴٪، و ۹۹/۱۴٪ و ۹۹/۱٪ بدست آمده است.

**کلمات کلیدی:** گل قرمز، جذب سطحی، رنگزای اسیدی آبی ۹۲، فلزات سنگین مس و نیکل،

حذف رنگزای آلی، حذف فلزات سنگین، تصفیه پساب

## عنوان مطالب

## شماره صفحه

## فصل اول : کلیات

۱-۱- مقدمه ..... ۱

۲-۱- اهداف پایان نامه ..... ۷

۳-۱- سازمان دهی پایان نامه ..... ۹

## فصل دوم : مروری بر جاذبهها

۱-۲- انواع جاذبهها ..... ۱۲

۱-۱-۲- کرین فعال ..... ۱۳

۲-۱-۲- الکهای مولکولی ..... ۱۴

۳-۱-۲- لیگنین ..... ۱۵

۴-۱-۲- پوست درختان و سایر مواد غنی از جوهر مازو ..... ۱۵

۵-۱-۲- خاک اره ..... ۱۶

۶-۱-۲- چیتوسان و پسمانده فرآیندهای آماده سازی غذاهای دریایی ..... ۱۷

۷-۱-۲- ژانتات ..... ۱۹

۸-۱-۲- زئولیتها ..... ۲۰

۹-۱-۲- شلتوک برنج و اجزاء آلی مرده ..... ۲۰

۱۰-۱-۲- علفهای دریایی ..... ۲۱

۱۱-۱-۲- رسها ..... ۲۱

۱۲-۱-۲- خاکستر ..... ۲۳

۱۳-۱-۲- تورب ..... ۲۳

۱۴-۱-۲- تفاله زیتون ..... ۲۴

۱۵-۱-۲- سیدریت ..... ۲۵

۱۶-۱-۲- پیریت و سولفید آهن سنتزی ..... ۲۵

۱۷-۱-۲- گل قرمز ..... ۲۶

## فصل سوم : تئوری جذب سطحی

۱-۳- مبانی شیمی سطح و کلوئیدها ..... ۲۹

- ۳-۲- سیستم های کلوئیدی ..... ۳۰
- ۳-۳- جذب سطحی ترکیبات محلول در آب ..... ۳۱
- ۳-۴- تئوری جذب سطحی ..... ۳۱
- ۳-۴-۱- جذب سطحی فیزیکی ..... ۳۲
- ۳-۴-۲- جذب سطحی شیمیایی ..... ۳۳
- ۳-۴-۳- جذب سطحی ویژه ..... ۳۳
- ۳-۵- فاکتورهای مؤثر در جذب سطحی ..... ۳۳
- ۳-۵-۱- سرعت هم زدن ..... ۳۵
- ۳-۵-۱- خواص فیزیکی جاذب ..... ۳۵
- ۳-۵-۳- حلالیت ماده جذب شونده ..... ۳۵
- ۳-۵-۴- اندازه مولکولهای جذب شونده ..... ۳۶
- ۳-۵-۵- pH ..... ۳۷
- ۳-۵-۶- دما ..... ۳۷
- ۳-۶- فاکتورهای مؤثر بر ظرفیت جذب ..... ۳۸
- ۳-۶-۱- قطبیت ..... ۳۸
- ۳-۶-۲- بار ..... ۳۸
- ۳-۶-۳- وزن ملکولی ..... ۳۹
- ۳-۶-۴- دما ..... ۳۹
- ۳-۶-۵- مساحت سطح ..... ۳۹
- ۳-۶-۶- توزیع حفره ها ..... ۴۰
- ۳-۷- ایزوترم جذب ..... ۴۰
- ۳-۷-۱- ایزوترمهای تک جزئی ..... ۴۲
- ۳-۷-۱-۱- معادله لانگمویر ..... ۴۲

- ۴۴ ..... ۳-۷-۱-۲- معادله فروندلیچ
- ۴۶ ..... ۳-۷-۱-۳- دیگر معادلات ایزوترم با یک ماده حل شونده
- ۴۷ ..... ۳-۷-۲- ایزوترمهای چند جزئی
- ۵۰ ..... ۳-۷-۳- جذب سطحی چند لایه
- ۵۲ ..... ۳-۷-۴- پیش بینی ایزوترم
- ۵۳ ..... ۳-۷-۵- سینتیک جذب
- ۵۴ ..... ۳-۸- مدل سینتیکی
- ۵۷ ..... ۳-۹- پارامترهای ترمودینامیک

### فصل چهارم : مشخصات جاذب معدنی گل قرمز

- ۵۹ ..... ۴-۱- مقدمه
- ۶۰ ..... ۴-۲- روش فعال سازی
- ۶۱ ..... ۴-۳- آنالیز نمونه های گل قرمز
- ۶۱ ..... ۴-۳-۱- آنالیز FTIR
- ۶۳ ..... ۴-۳-۲- آنالیز SEM
- ۷۰ ..... ۴-۳-۳- آنالیز XRD
- ۷۲ ..... ۴-۳-۴- آنالیز BET

### فصل پنجم : بررسی جذب سطحی رنگزای اسیدی توسط گل قرمز

- ۷۵ ..... ۵-۱- مقدمه
- ۷۶ ..... ۵-۲- آزمایش
- ۷۶ ..... ۵-۲-۱- مواد و وسایل
- ۷۷ ..... ۵-۲-۲- روش آزمایش
- ۷۹ ..... ۵-۲-۳- نتایج و بحث

- ۷۹ ..... تأثیر اندازه ذرات جاذب ..... ۱-۳-۲-۵
- ۸۰ ..... تأثیر غلظت جاذب و زمان تماس ..... ۲-۳-۲-۵
- ۸۱ ..... تأثیر غلظت رنگزا ..... ۳-۳-۲-۵
- ۸۲ ..... تأثیر pH ..... ۴-۳-۲-۵
- ۸۳ ..... تأثیر دما ..... ۵-۳-۲-۵
- ۸۴ ..... سینتیک جذب ..... ۶-۳-۲-۵
- ۸۶ ..... ایزوترم جذب ..... ۷-۳-۲-۵
- ۸۸ ..... مطالعه واجذب ..... ۸-۳-۲-۵

### فصل ششم : بررسی جذب سطحی فلزات سنگین توسط گل قرمز

- ۹۰ ..... مقدمه ..... ۱-۶
- ۹۱ ..... آزمایش ..... ۲-۶
- ۹۱ ..... مواد و وسایل ..... ۱-۲-۶
- ۹۱ ..... روش آزمایش ..... ۲-۲-۶
- ۹۴ ..... نتایج و بحث ..... ۳-۲-۶
- ۹۴ ..... تأثیر اندازه ذرات جاذب ..... ۱-۳-۲-۶
- ۹۵ ..... تأثیر غلظت جاذب و زمان تماس ..... ۲-۳-۲-۶
- ۹۶ ..... تأثیر غلظت فلز ..... ۳-۳-۲-۶
- ۹۷ ..... تأثیر pH ..... ۴-۳-۲-۶
- ۹۸ ..... تأثیر دما ..... ۵-۳-۲-۶
- ۹۹ ..... سینتیک جذب ..... ۶-۳-۲-۶
- ۱۰۳ ..... ایزوترم جذب ..... ۷-۳-۲-۶

### فصل هفتم : نتیجه گیری و پیشنهادات

۷-۱- نتیجه گیری..... ۱۰۶

۷-۲- پیشنهادات..... ۱۱۱

منابع..... ۱۱۲

## کلیات

### ۱-۱- مقدمه

هر جنبه‌ای از فعالیتهای بشر ارتباط نزدیکی با محیط زیست دارد و هر روز بر محیط اطراف خود تأثیر می‌گذارد. پیشرفت سریع تکنولوژی، توانایی بشر را در تولید محصولات افزایش داده است. این پیشرفت صنعتی آلودگی محیط زیست را به همراه داشته است. بنابراین، بهبود کیفیت زندگی از طریق فناوریهای جدید سبب تأثیرات منفی در محیط زیست شده است.



برای حفظ تعادل بین توسعه تکنولوژی و محیط زیست، باید فناوریهای مناسبی مورد استفاده قرار گیرند، که اهداف زیست محیطی را در اولویت کار خود قرار دهند، بنابراین باید فعالیتهای مناسبی برای بهبود کیفی آبهای زیرزمینی، آبهای آشامیدنی، خاک و هوا توسعه یابند. همچنین تغییرات زیست محیطی بر سلامتی بشر، گیاهان و جانداران تأثیر می گذارند. بخش اعظم ترکیبات حتی در مقادیر کم برای زندگی بشر مضر هستند و در همه محیط اطراف ما وجود دارند، لذا مجبوریم تلاشهای ویژه ای برای حفظ محیط زیست انجام دهیم. آب یکی از مهمترین ترکیبات محیط اطراف ما می باشد، شکی نیست که منشاء و علت چنین آلودگی هایی که عمدتاً ناشی از فعالیتهای بشری است، متعدد می باشد. یکی از مهمترین مشکلاتی که با آن مواجه هستیم، افزایش مقدار مواد مقوی همچون نیتратها و فسفاتها در آبهای سطحی است که وجود آنها سبب کاهش کیفیت آب بسیاری از رودخانه ها، دریاچه ها و دیگر مخازن آب شیرین شده است [۱].

مهمترین منابع آلودگی آب عبارتند از [۲]:

- فاضلابهای تصفیه نشده
- زباله های خانگی
- آبهایی که از مراکز صنعتی در طبیعت تخلیه می شوند
- مواد باطله جامد صنعتی
- باطله های کشاورزی
- بازمانده های هسته ای
- نشتی های حاصل در لوله های نفت، مخازن گازوئیل و...

در مناطق معدنی مشکلاتی از قبیل پسابهای اسیدی معدن و آلودگی توسط فلزات سنگین بعنوان مشکلات عمده آلودگی آبها شناخته شده‌اند.

فعالیت‌های استخراجی معادن مهمترین عامل آلودگی آبهای سطحی و زیر زمینی به شمار می روند. معادن سبب کاهش کیفیت آب شده و بسیاری از مشکلات زیست محیطی را سبب می گردند. از مشکلات مرتبط با عملیات معدنی، پسابهای اسیدی معدن اهمیت اساسی دارند. اثرات زیست محیطی که از پسابهای اسیدی معدن نتیجه می شوند، به دلیل مدیریت ضعیف در طول طراحی، توسعه، عملیات و بسته شدن کارهای معدنی و همچنین به دلیل فهم نادرست از پسابهای اسیدی معدن در گذشته بوده است [۳،۴]. پسابهای اسیدی معدن با خصوصیات هم چون غلظت بالای آهن و سولفات و در pH پایین مشخص می گردند، که علاوه بر آهن و سولفات، یونهای فلزی دیگری همچون آلومینیم، منگنز و جامدات محلول نیز حضور دارند. با توجه به وضعیت زمین شناسی کانسنگ‌ها و همچنین مواد و سنگهایی که در تماس با آنها هستند، تعداد زیادی از فلزات با غلظتهای بالا ممکن است حضور داشته باشند. این فلزات به سمت منابع آبهای سطحی حرکت کرده و سبب آلودگی آنها می شوند [۵،۶].

اثرات زیست محیطی پسابهای اسیدی به شرح ذیل است [۷،۸،۹،۱۰]:

- کاهش کیفیت آب معدن
- خوردگی تأسیسات و تجهیزات معدن
- آلودگی سفره آبهای زیرزمینی
- خطرات سلامتی برای انسان و سایر موجودات
- مرگ و میر اکثر ماهیها

- کاهش تعداد ارگانیزم های آبی شناور

فلزات سنگین و پایه آنهایی هستند که دانسیته بزرگتر از ۵ دارند و مجموعاً شامل ۳۸ عنصر هستند. در مناطق معدنی ممکن است همه این عناصر یافت نشوند. برخی از این عناصر که حضور آنها موجب نگرانی است عبارتند از: روی، مس، سرب، کادمیم، نیکل و جیوه. برخی از فلزات حتی در غلظت کم اگر بطور منظم مصرف شوند، کشنده هستند. فلزات سنگین برای آبزیان سمی بوده و زندگی آنها را به خطر می اندازد [۱۱]. بسیاری از فلزات سنگین با غلظتهای بالا بر رشد گیاهان اثرات نامطلوب دارند. در شرایط معدنی خاص ممکن است تنها تعدادی از فلزات در غلظتهای بالا و خطرناک یافت شوند که در صورت تولید پسابهای اسیدی معدن این فلزات در محیط زیست اطراف انتشار می یابند. برخی از کاتیونهای فلزی مهم که از نظر زیست محیطی حائز اهمیت هستند شامل: آرسنیک، کادمیم، جیوه، سرب، نیکل و منگنز از ترکیباتی هستند که برای انسان و حیات وحش خطرناک هستند. کاتیونهای آهن، آلومینیم و روی سبب مسمومیت گیاهی می گردند. مسمومیت فلزات سنگین در آبهای خالص علاوه بر غلظت فلزات به عوامل دیگری نیز بستگی دارد که عبارتند از: pH، سختی آب، حضور سایر فلزات و نقش عوامل جذب و کمپلکس ساز. آلودگی ناشی از

فلزات سنگین اغلب از پسابهای معدن نتیجه می شود. غلظت فلزات سنگین در آب معمولاً بر حسب  $mg/l$  (میلی گرم بر لیتر) اندازه گیری می شود [۱۲]. حذف فلزات سنگین از محلولهای آبی از مسائل مهم زیست محیطی می باشد.

اتمسفر زمین که در تماس با آب است، از دیگر اجزاء مهم محیط ما است. یکی از موارد اساسی آلودگی هوا این است که تولیدکنندگان برای کاهش قیمت کالاهای تولیدی از مواد خام آلوده کننده بدون تصفیه قبل از کاربرد آنها استفاده می کنند.

فشار بر روی صنایع برای کاهش نشر آلاینده های مختلف در محیط زیست در حال افزایش است. روشهای بسیاری برای کنترل و حذف آلاینده های طبیعی، شهری، زراعی و... به وجود آمده است. قیمت تکنولوژی جذب نسبت به عملکرد آن در مقایسه با فناوریهای دیگر مناسبتر است. این فناوری ها از طریق جلوگیری از گرم شدن کره زمین و بزرگ شدن سوراخ لایه ازن، نقش مهمی را در کنترل سلامتی بشر و محیط زیست ایفا می کنند [۱۳، ۱۴].

از مباحث زیست محیطی دیگر بررسی آئروسول های جامد صنعتی است، که محصول احتراق ناقص می باشد. سطح آنها توانایی جذب بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی سمی را دارد. واکنشهای گرمایی و فوتوشیمیایی گونه های جذب سطحی شده (به طور فیزیکی و یا شیمیایی)، ممکن است سبب تبدیل آنها به فرمهای بسیار سمیتری گردد که از طریق استنشاق و یا آب آشامیدنی وارد ارگانیسم های بدن می گردند.

فرار آئروسول های جامد به محیط هایی با انواع دیگری از آلاینده های آلی و معدنی می توانند ترکیبات ناخواسته ای از مواد شیمیایی در اتمسفر ایجاد کند. بررسی جذب سطحی و واکنش آلاینده های آلی بر روی سطوح آئروسول های صنعتی معضل زیست محیطی مهمی را نشان می دهد [۱۵].

در سالهای اخیر چندین فرآیند رنگبری فیزیکوشیمیایی مانند: جداسازی غشایی [۱۶]، الکتروشیمیایی [۱۷]، انعقاد-لخته زایی [۱۸]، فوتو کاتالیز [۱۹]، تصفیه بیولوژیکی [۲۰] و... توسعه یافته است. در هر حال این روشها گران هستند و نیاز به زیر بنای اقتصادی خاصی دارند. در میان فرآیندهای فیزیکوشیمیایی، تکنولوژی جذب بعنوان یک روش مؤثر و کارا، کاربردهای وسیعی در تصفیه آب و پساب دارد [۲۱، ۲۲].

عبارت جذب، کلیه فرآیندهای جذب سطحی، جذب داخلی و تبادل یونی را شامل می شود. در فرآیند جذب داخلی، آلاینده ها به داخل جامدات و در فرآیند جذب سطحی، آلاینده ها توسط سطوح کانی ها جذب می شوند. در فرآیند تبادل کاتیونی، یکسری از کاتیونهای فاز محلول جانشین کاتیون ها در جامدات می گردند و باعث ورود آنها به فاز محلول می شوند. جذب بر روی این سطوح به علت نیروهای جذب کننده اتمها و مولکولهایی که سطوح را ساخته اند، اتفاق می افتد. زمانی که ناخالصی ها (آلاینده ها) از یک مایع بر روی یک سطح جامد جذب می شوند، فرآیند جذب سطحی در تماس دو فاز جامد-مایع اتفاق می افتد و پدیده هایی که در این رویارویی رخ می دهد سرعت و مقدار جذب سطحی را تعیین می کند. بسیاری از فلزات سنگین بلافاصله جذب سطوح جامدات شده و یا در اثر فرآیند تبادل یونی یا کاتیونی توسط کانی های رسی محصور شده و از فاز محلول خارج می شوند.

امروزه علاوه بر حذف فلزات سنگین، حساسیت قابل ملاحظه ای بر تخلیه پسابهای رنگی حاصل از صنایع نساجی، کاغذسازی، چرم سازی، فرش و چاپ در آبراهه ها وجود دارد. با توجه به اینکه رنگزاها سمیت را

منتقل کرده و از نفوذ نور جلوگیری می کنند، در نتیجه بر فعالیت فتوسنتز گیاهان آبی تأثیر می گذارند. برای حفظ تعادل اکولوژیکی، حذف رنگزا و سایر مواد آلاینده سمی از خروجی پساب نساجی ضروری می باشند. رنگزاها بعلا ساختار پیچیده مولکولی که دارند در مقابل نور، گرما و تجزیه بیولوژیکی پایدار هستند، بنابراین فلزات سنگین و رنگزاها با روشهای معمول تصفیه پساب به آسانی حذف نمی شوند [۲۳، ۲۴].

#### ۱-۲- اهداف پایان نامه

در قرن اخیر بروز مشکلات اقتصادی در کشورهای مختلف دنیا به ویژه کشورهای جهان سوم و کشورهای در حال توسعه، این کشورها را بر آن داشت تا بدنبال راه حلی برای این مشکل باشند. در این میان بسیاری از این کشورها به این نتیجه رسیدند که یکی از کارهای مؤثر در این راستا، توسعه صنایع، از جمله صنعت معدنکاری است. کشورهایی که دارای ذخایر معدنی کافی بودند، برای توسعه صنایع معدنی خود شروع به فعالیت در این زمینه کردند. کشورهایی هم که فاقد این ذخایر بودند اقدام به تولید تکنولوژیهای لازم در این زمینه کردند و این تحول باعث شد تا معدنکاری در دنیا از شکل سنتی خود خارج شده و به شیوه صنعتی امروزه تبدیل شود.

پیشرفت سریع این صنعت باعث تولید فزاینده محصولات معدنی و در نتیجه گسترش کارخانجات مرتبط از جمله کارخانجات تغلیظ و فرآوری مواد معدنی گردیده است. اما از آنجایی که عملکرد هر صنعتی با بروز عوارض زیست محیطی همراه است، صنعت معدنکاری نیز از این قاعده مستثنی نگردیده است و این

کشورها را با مشکل جدیدی مواجه نموده است. در نتیجه این کشورها به جستجوی راهی برای حل این مشکل پرداختند تا بتوانند آلودگی زیست محیطی ناشی از فعالیتهای صنعتی را تحت کنترل در آورند. رنگزاهای آلی به ویژه نوع اسیدی آن بیشتر به منظور رنگرزی پشم توسعه یافتند و با توجه به قابلیت شان برای رنگرزی الیاف دیگر، جایگاه ویژه ای را در صنایع نساجی پیدا کرده اند. رنگهای اسیدی همانطور که برای رنگرزی و چاپ الیاف نایلون استفاده می شوند، به منظور رنگرزی چرم، کاغذ و چوب نیز بکار می روند. این رنگزاهای وقتی به صورت پساب وارد سیستمهای آبی می شوند، همانند فلزات سنگین در دراز مدت بر روی محیط زیست اثرات نامطلوبی باقی می گذارند.

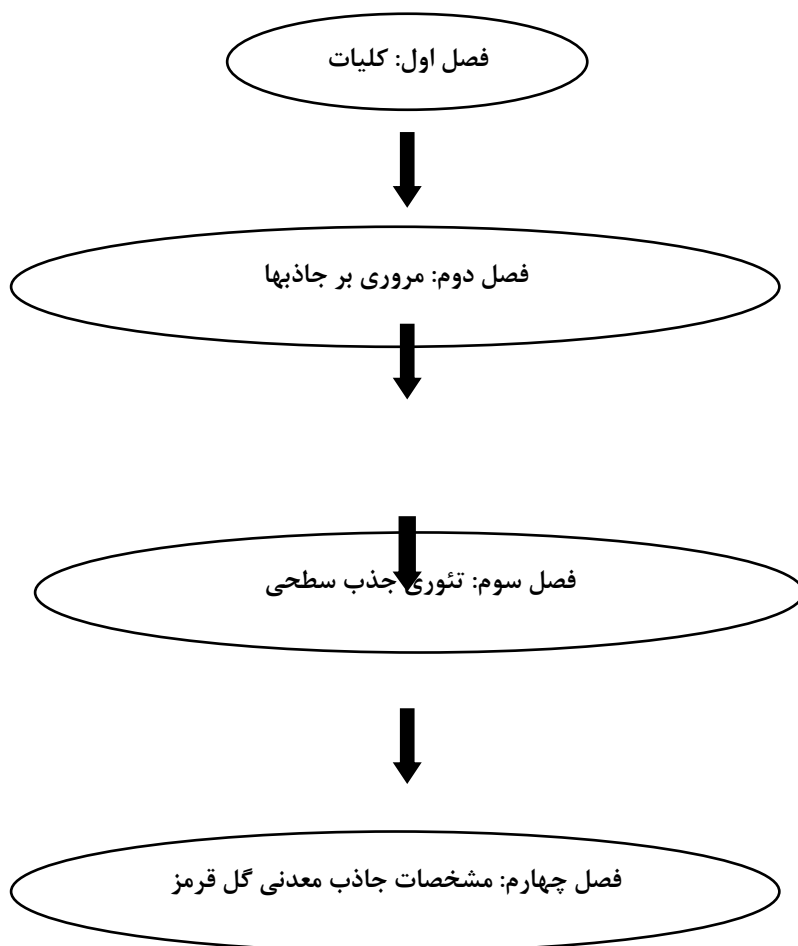
روشهای مختلفی برای تصفیه آلایندههای معدنی و رنگزاهای مورد آزمایش و بررسی قرار گرفته که در این میان روش جذب سطحی با توجه به بازدهی قابل قبول در جذب آلایندهها و هزینه پایین تر نسبت به سایر روشها، بیشتر مورد توجه محققین قرار گرفته و استفاده از آن، در دنیا در حال افزایش است. در کشور ما نیز با توجه به وجود معادن متعدد و صنایع معدنی وابسته به آن حذف آلایندههای معدنی، بویژه فلزات سنگین و همچنین رنگزاهای از ذخایر آبی احساس گردیده است.

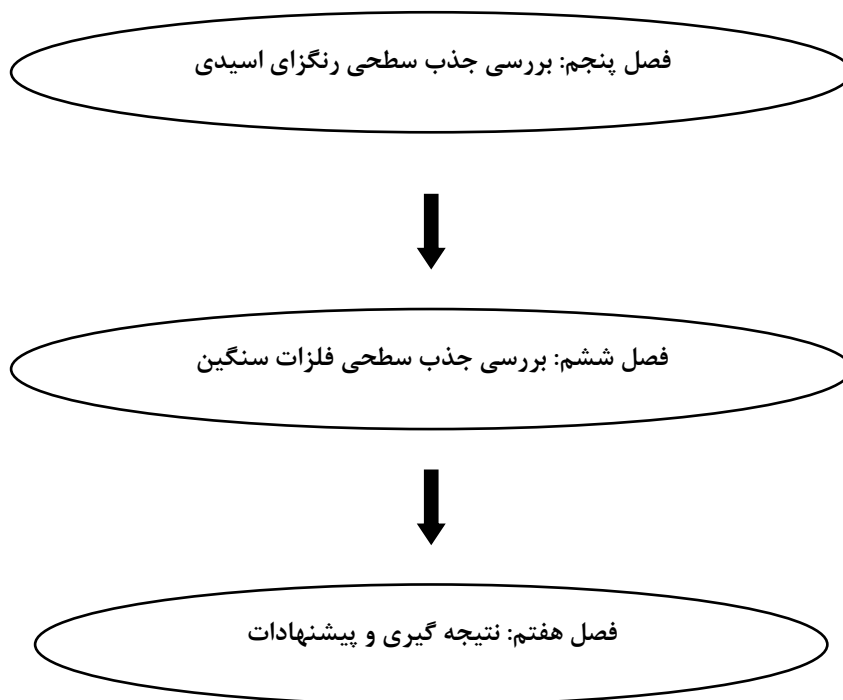
هدف از این مطالعه بررسی رفتارهای جذب سطحی جاذب گل قرمز است تا در صورت مطلوب بودن نتایج حاصله از این تحقیق، از این جاذب ارزان قیمت و سازگار با محیط زیست، جهت تصفیه پسابهای معدنی و صنعتی استفاده شود.

### ۱-۳- سازماندهی پایان نامه

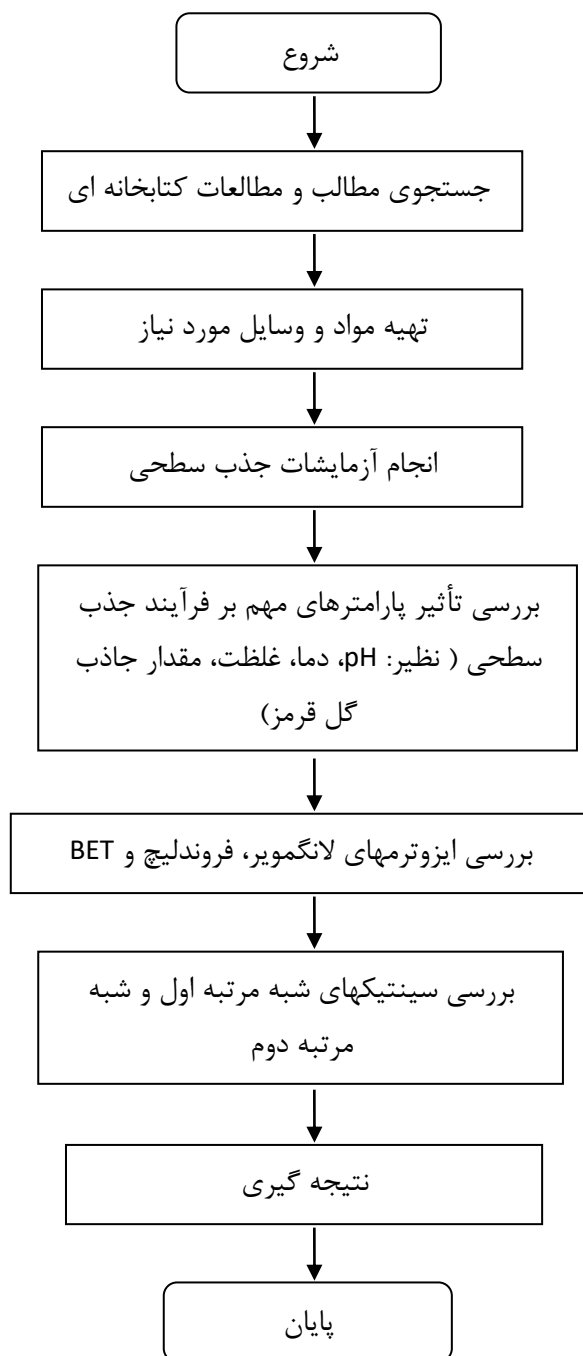
پایان نامه حاضر شامل هفت فصل می باشد. فصل اول تحت عنوان کلیات، شامل: مقدمه، اهداف پایان نامه، سازمان دهی پایان نامه، فلوچارت مراحل کار می گردد. فصل دوم مروری بر کارهای انجام شده و جاذبههای مختلف مورد استفاده است. فصل سوم تئوری جذب سطحی است که فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی رخ دهنده در فرآیند جذب و عوامل مؤثر بر آنها مورد مطالعه و بررسی قرار می گیرند. فصل چهارم مشخصات جاذب معدنی گل قرمز است. فصل پنجم آزمایشات جذب سطحی برای رنگزای اسیدی آبی ۹۲ مورد بررسی قرار می گیرد. فصل ششم آزمایشات جذب سطحی برای فلزات مس و نیکل بر روی گل قرمز در فرم فعال شده مورد مطالعه قرار می گیرد. در فصل هفتم نتایج بدست آمده مورد بررسی دقیقتر قرار خواهد گرفت و با توجه به مطلوب بودن نتایج حاصله پیشنهاداتی مبنی بر استفاده در مقیاس وسیع گل قرمز برای حذف آلایندههای معدنی و صنعتی ارائه گردید. شکل ۱-۱ مراحل فوق را نشان می دهد. شکل ۱-۲ مراحل انجام کار را بصورت نمودار نشان می دهد.







شکل ۱-۱ سازماندهی پایان نامه



شکل ۱-۲ نمودار جریان انجام مراحل کار

## ۲-۱- انواع جاذبها

جاذبها در بسیاری از صنایع و فرآیندهای کنترل آلودگی، کاربرد دارند. از جاذبهای جامد که بیشترین استفاده را در صنایع دارند می توان آلومینای فعال، سیلیکاژل و کربن فعال را نام برد. در این میان کربن فعال از جمله جاذبهایی است که بطور وسیع برای حذف فلزات سنگین و رنگها از پساب مورد استفاده قرار گرفته است [۲۵]. از آنجا که کربن فعال گران است و نیاز به احیاء دارد، تلاش بر این است که آنرا با جاذبهای دیگر که از نظر زیستی تجزیه پذیر، ارزان قیمت و در دسترس تر و یا از محصولات فرعی صنایع تهیه می شوند، جایگزین کنند و با توجه به اینکه هزینه، پارامتری مهم در کشورهای در حال توسعه است، تلاش برای یافتن جاذب های ارزان قیمت با قابلیت جذب بالا ادامه دارد. در این راستا جاذبهایی مانند: تورب [۲۶،۲۷،۲۸]، چیتوسان [۲۹،۳۰]، خاکستر<sup>۱</sup> [۳۱]، پوست موز [۳۲،۳۳]، شلتوک برنج [۳۴،۳۵]، خاک اره [۳۶]، زئولیت، رسها، لیگنین، علفهای دریایی و ژانئات<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>-Fly ash<sup>۲</sup>-Xanthate

[۲۸]، دیاتومیت [۱] و غیره مورد مطالعه قرار گرفته است. در ذیل چند جاذب به تفصیل بررسی شده است.

## ۲-۱-۱-۲- کربن فعال<sup>۱</sup>

کربن فعال از مهمترین جاذبهای مورد استفاده است، زیرا مقدار وسیعی از ترکیبات شیمیایی آلی توسط کربن فعال قابل جذب می‌باشند. همچنین از کربن فعال برای بازیابی حلال، کنترل بو و تصفیه جریان گاز استفاده می‌شود. کربن فعال که ظرفیت زیادی در جذب سطحی مولکولهای آلی دارد، از مواد کربن دار تهیه می‌شود. به این ترتیب که در معرض یک سری فرآیندهای تصفیه تحت عنوان آگیری، کربونیزاسیون و فعالسازی قرار می‌گیرد. این فرآیندها ناخالصی‌های موجود در مواد خام را می‌سوزاند و باقیمانده‌ای با تخلخل بالا که دارای سطح بی‌نهایت بزرگی در واحد حجم است ایجاد می‌کند. از آنجا که جذب سطحی یک پدیده سطحی است، نسبت بزرگی سطح به نسبت حجمی کربن فعال، از فاکتورهای اصلی آن بعنوان جاذب است [۱].

کربن فعال از مواد کربنی مختلف مانند تورب، زغالسنگ، چوب و پوسته نارگیل تهیه می‌شود. اولین مرحله شامل آگیری است، توسط گرما دادن مواد در دماهای بالاتر از  $170^{\circ}\text{C}$  انجام می‌گیرد و آب اضافی آن خارج می‌شود. پس از آگیری، گرما دادن در دماهای بیش از  $400^{\circ}\text{C}$  تا  $600^{\circ}\text{C}$  در شرایط عدم حضور آب ادامه می‌یابد. این مرحله با نام، کربونیزاسیون شناخته می‌شود که باعث تجزیه مواد و خروج ناخالصی‌هایی مانند قیر و متانول می‌شود. خروج این مواد سبب ایجاد خلل و فرجهایی در ماده

<sup>1</sup>-Active carbon

شده و محصول ایجاد شده به زغال<sup>۱</sup> معروف است. در طی عمل کربونیزاسیون اگرچه سطح تماس افزایش می یابد، ولی بعلت وجود پس مانده های بی شکل (قیر) تخلخلها پوشانده می شوند که در نتیجه دارای نیروی جذب نسبتاً پایینی هستند. طی عمل فعالسازی که با مخلوط کردن کربن با دی اکسید کربن، هوا و بخار در دماهای ۷۵۰ تا ۹۵۰°C انجام می شود، پسماندهای بی شکل سوزانده شده و تخلخل افزایش می یابد. موادی که تحت عنوان کربن فعال مورد استفاده قرار می گیرند، دارای سطح زیادی در حدود ۳۰۰ تا ۱۵۰۰ m<sup>2</sup>/g می باشند. کربن فعال در چهار فرم وجود دارد: گلوله ای، دانه ای، گرانولی و پودری. نوع گرانولی بیشترین استفاده را در کنترل و تصفیه پساب دارد. در کربن فعال گرانولی (GAC)<sup>۲</sup> قطر ذرات ۰/۱ تا ۲ mm و در کربن فعال پودری (PAC)<sup>۳</sup> قطر ذرات کمتر از ۰/۱ mm می باشد. یکی از خواص کربن فعال، این است که پس از استفاده می توان مجدد آن را فعال کرده و بازیابی نمود، بطوریکه ظرفیت جذب اولیه خود را تقریباً به دست می آورد.

## ۲-۱-۲- الکهای مولکولی<sup>۴</sup>

الکهای مولکولی ساختارهای بلوری دارند. معمولاً الکهای مولکولی از ژلهای آلومینوسیلیکات بدون آب می باشند. از الکهای مولکولی برای حذف بو و مواد آلاینده استفاده می شوند و اغلب با پرمگنات پتاسیم یا مخلوطی از ترکیبات خاص دیگر اشباع می شوند تا خاصیت حذف را افزایش دهند. آلومینوسیلیکاتها در حذف ترکیبات سولفور، الکها و سولفید هیدروژن مؤثر هستند. سطح تماس آنها تا ۱۲۰۰ m<sup>2</sup>/g می رسد. الکهای مولکولی را می توان با یک فرآیند گرمایی یا فرآیند فشاری

<sup>۱</sup>-Char

<sup>۲</sup>-Granule Active Carbon

<sup>۳</sup>-Powder Active Carbon

<sup>۴</sup>-Molecular Sieves

دوباره تولید کرد. برای این منظور اغلب فرایندهای گرمایی با عبور گاز گرم از میان بستر جاذب در یک مسیر جریان ناهمسو<sup>۱</sup> استفاده می‌شود [۱].

## ۲-۱-۳- لیگنین<sup>۲</sup>

لیگنین ماده‌ای است که از لیکور سیاه رنگ پساب صنایع کاغذسازی، استخراج می‌شود. پساب لیکور سیاه رنگ به قیمت  $1 \text{ \$/ton}$  در دسترس است. فرآیند آماده‌سازی آن با هزینه  $60 \text{ \$/ton}$  انجام می‌شود که در مقایسه با کربن فعال که با قیمت متوسط  $100 \text{ \$/ton}$  تهیه می‌شود کاملاً اقتصادی به نظر می‌رسد. از این جاذب برای جذب فلزات سرب و مس استفاده گردیده است. بعنوان مثال در دمای  $30^\circ\text{C}$  ظرفیت جذب لیگنین برای سرب  $1587 \text{ mg/g}$  و برای مس  $73 \text{ mg/g}$  و در دمای  $40^\circ\text{C}$  این مقادیر به  $1865 \text{ mg/g}$  و  $95 \text{ mg/g}$ ، به ترتیب افزایش می‌یابد. تبادل یونی می‌تواند نقش مهمی را در جذب فلزات توسط لیگنین ایفا کند [۳۷].

## ۲-۱-۴- پوست درختان و سایر مواد غنی از جوهر مازو<sup>۳</sup>

پوست درخت محصول جانبی در صنایع چوب است. پوست درخت به دلیل مقدار بالای ذخیره جوهر مازو قابلیت جذب خوبی دارد. گروههای پل هیدروکسیل و پل فنول در جوهر مازو بعنوان محل‌های فعال در فرآیند جذب شناخته می‌شوند. وجود کاتیونهای فلزی در کنار گروههای

<sup>1</sup> -Counter-Current

<sup>2</sup> -Lignin

<sup>3</sup> -Tannin

هیدروکسیل فنول باعث انجام تبادل یونی می شود و تشکیل چیل<sup>۱</sup> را می دهد. از این جاذب برای حذف فلزات سنگین مانند: مس، کادمیم، جیوه و سرب استفاده شده که نتایج امید بخشی گزارش شده است. مشکل اصلی در مواد حاوی جوهر مازو عدم رنگبری آب از فنولهای محلول است که آماده سازی شیمیایی پوست درخت قبل از فرآیند می تواند این مشکل را حل کند. برخی پیش آماده سازیها مانند فرمالدئید اسیدی شده و اسید، باز و فرمالدئید نشان داده که می تواند ترکیبات رنگی را حذف کند بدون آنکه بر قابلیت جذب آن اثر گذارد. این آماده سازیها باعث افزایش هزینه می شود، ولی در برخی موارد برای کنترل رنگ لازم است. سایر محصولات جانبی کشاورزی حاوی جوهر مازو نیز بعنوان جاذب مورد بررسی قرار گرفته اند. در مقایسه با پوست درختان، پوست نخود، پوست گردو و پوست نارگیل هم قابلیت جذب خوبی نشان داده شده اند. مطالعاتی که بر روی پوست گردو، تفاله چای و قهوه نسبت به کربن فعال انجام شده، نشان می دهد که مواد حاوی جوهر مازو تنها قدری از کربن فعال ضعیف تر هستند [۲۸].

## ۲-۱-۵- خاک اره<sup>۲</sup>

خاک اره محصول دیگر صنایع چوب است. به عبارت دیگر بعنوان باطله صنایع چوب به منظور جاذب فلزات سنگین مورد توجه قرار گرفته است. آزمایشات نشان می دهد که جذب مس و کروم توسط خاک اره چوب قرمز نسبت به جاذبهایی مانند لیگنین و جوهر مازو که دارای بنیان سلولزی

<sup>۱</sup> -Chilot

<sup>۲</sup> - Saw dust



هستند، بهتر صورت می‌گیرد [۲۸]. همچنین از این جاذب برای حذف فلز نیکل از محلولهای آبی استفاده شده است.

در جذب فلز نیکل بر روی خاک اره چهار مرحله رخ می‌دهد:

۱- انتقال جرم حل شونده از محلول به مرز فیلم

۲- انتقال یونهای فلزی از مرز فیلم به سطح جاذب

۳- جذب یونها روی محل‌های جذب

۴- پدیده نفوذ داخلی حل شونده

جذب نیکل با افزایش زمان، زیاد می‌شود. بیشترین درصد حذف نیکل از محلولهای آبی توسط این جاذب ۷۰٪ تخمین زده شده است [۳۶]. اما پوست درختان نسبت به خاک اره جاذب بهتری هستند زیرا علاوه بر قیمت پایین تر و دسترسی بیشتر به آن، نتایج بهتری در جذب فلزات بصورت اقتصادی نشان داده است [۲۸].

## ۲-۱-۶- چیتوسان<sup>۱</sup> و پسمانده فرآورده‌های آماده سازی غذاهای دریایی

ماده دیگری که می‌تواند بعنوان جاذب فلزات سنگین بکار رود چیتین<sup>۲</sup> است. چیتین ماده ای است سلولزی که به مقدار فراوان در طبیعت یافت می‌شود و آنرا می‌توان در پوست خرچنگها، میگوها و سایر بندپایان و یا دیواره های سلولی انواع قارچها یافت. چیتین همچنین بعنوان تفاله خوراک

<sup>۱</sup> -Chitosan

<sup>۲</sup> -Chitin

خرچنگ و میگو، در صنعت کنسرو سازی به دست می‌آید. بررسیها نشان می‌دهند که یونهای فلزات سنگین می‌توانند به سطح پوست این سخت پوستان بچسبند. اهمیت چیتین بیشتر به دلیل مشتقات دی استیله شدن آن مانند گلوکز آمین و چیتوسان است. چیتوسان را می‌توان به صورت شیمیایی از چیتین بدست آورد و همچنین بصورت طبیعی در دیواره سلولی برخی قارچها یافت. تخمین زده شده که می‌توان ۱ تا ۴ میلیون پوند چیتوسان را در بازار به قیمت ۱ تا ۲ pound/ton تهیه کرد. چیتوسان نه تنها ارزان و فراوان است، بلکه بعلت وجود حلقه های کلیت<sup>۱</sup> در آن می‌توان از آن بعنوان یک جاذب قوی برای حذف فلزات سنگین به خصوص نیکل و مس استفاده نمود. توانایی چسبیدن کاتیونهای فلزی بعلت وجود گروههای آمینوی آزاد ( $-NH_2$ ) موجود در چیتوسان می‌باشد، که می‌تواند سایتهای مناسبی برای جذب فلزات باشد. به همین دلیل قابلیت جذب فلز توسط چیتوسان ۵ تا ۶ برابر بیشتر از چیتین است. روش دی استیله شدن برای تبدیل چیتین به چیتوسان به این صورت است که، پوست جانور سخت پوست با آب شسته می‌شود، با آب مقطر بعد از شستشو به خوبی آبکشی می‌شود و در دمای  $60^{\circ}C$  خشک می‌گردد. پوست خشک شده در آسیاب خرد شده تا به اندازه ذرات با محدوده ۱-۵ mm برسد. سپس این ذرات را در اسیدکلریدریک ۵٪ برای ۱ ساعت در دمای اتاق قرار می‌دهند، تا کلسیم از پوست جدا شود که این مرحله به دی کلسینه شدن معروف است. مجدداً این ذرات را با آب مقطر شستشو می‌دهند، مقداری از این ذرات در محلول هیدروکسید سدیم ۵۰٪ ریخته می‌شود و برای مدت ۱ ساعت در دمای  $90^{\circ}C$  همزده می‌شود. در انتها با آب مقطر شسته و در حرارت  $60^{\circ}C$  خشک می‌شود. این مراحل را دی استیله شدن می‌نامند. نتایج نشان داده‌اند که

---

<sup>1</sup>-Chelate

مقدار جذب فلز با پوست دی استیله شده بهتر از دی کلسینه شده است [۳۰]. قابلیت جذب چیتوسان با پوست درخت و لجن‌های دریایی فعال مقایسه شد، نتایج نشان داد که چیتوسان برای اغلب فلزات قابلیت جذب بیشتر از ۱ mmol/gr را دارد. قابلیت جذب چیتوسان با درجه تبلور آن، قدرت جذب آب، درصد دی استیله شدن و میزان گروه‌های آمینوی آزاد در آن تغییر می کند.

چیتوسانهایی که ۵۰٪ دی استیله شده اند، قابلیت حلالیت پذیری بالایی در آب دارند. برای نامحلول کردن این نوع از چیتوسان می توان توسط گلوترالدئیدها پیوند پلیمری آنرا ضعیف کرد. دانه‌های چیتوسان توسط گلوترالدئیدها بهم متصل می‌شوند و علاوه بر آن خاصیت مغناطیسی نیز باعث پیوند دانه می شود. دانه چیتوسان مزیت دیگری نسبت به سایر حالت‌های آن دارد که عبارت از سینتیک سریعتر و سهولت بیشتر در انجام واکنش است. اما دو عیب بزرگ چیتوسان، یکی حلالیت در محلول‌های اسیدی و دیگری غیر متخلخل بودن آن است [۳۸].

فرآیند ان-اسیلیشن<sup>۱</sup> می تواند تخلخل چیتوسان را افزایش دهد. آنالیز سطوح داخلی دانه‌ها نشان داده که در این حالت چیتوسان دارای سطح مخصوص بیشتری ( $192/4 \text{ m}^2/\text{gr}$ ) نسبت به سطح مخصوص دانه‌های استیله نشده  $42/6 \text{ m}^2/\text{gr}$  دارد. بعنوان مثال این فرآیند باعث افزایش جذب فلز کادمیم از ۱۶۹ به ۲۱۶ mgr/gr می‌شود [۲۸، ۲۹، ۳۰].

## ۲-۱-۷- ژانتات<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>- N-Acylation

<sup>۲</sup>-Xanthat

جاذبهایی که حاوی گروههای سولفوری هستند برای جذب فلزات سنگین مناسب می‌باشند. ژانتاتها از واکنش مواد آلی حاوی هیدروکسیل با دی سولفید کربن بدست می‌آیند. ژانتات کم هزینه، قابل دسترس و بسیار نا محلول است. قابلیت جذب ژانتات با افزایش عمرآن کاهش می یابد (۱۸٪ در ۴۷ روز). اگرچه ژانتاتها در جذب فلزات بصورت انتخابی عمل می‌کنند ولی غلظت بالای فلزات سبک قابلیت جذب برای فلزات سنگین را کاهش می دهد. برای کاتیونهای  $Mn^{2+}$ ،  $Co^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$ ،  $Hg^{2+}$ ،  $Pb^{2+}$  و  $Ag^{2+}$  قابلیت جذب بین ۰/۳ تا ۰/۴ تغییر می‌کند [۲۸،۳۹].

## ۲-۱-۸- ژئولیتها

ژئولیتها به ویژه کلینوپتیلولیت<sup>۱</sup> بعنوان یک جاذب قوی خصوصاً برای فلزات سنگین شناخته شده‌اند. ژئولیتها به صورت طبیعی بعنوان کانیهای سیلیکاته در دسترس می‌باشند (که البته به صورت مصنوعی هم قابل تولید می‌باشند). کانی کلینوپتیلولیت به تنهایی ۴۰٪ از خانواده ژئولیتها را تشکیل می‌دهد. قابلیت جذب بالای ژئولیتها ناشی از قابلیت آنها در تبادل یونی است. ساختار سه بعدی ژئولیت، کانالهای فراوانی را برای این کانی بوجود می‌آورد که حاوی محلهایی با بار منفی ناشی از جایگزینی  $Al^{3+}$  به جای  $Si^{4+}$  در شبکه چهار وجهی آن است. سایر یونهای قابل تبادل مثبت مانند

<sup>۱</sup> - Clinoptilolite

سدیم، کلسیم و پتاسیم این کانالها را اشغال می کنند تا بتوانند در آینده با فلزات سنگین جایگزین شوند. تحقیقات نشان داده است که کانی کلینوپتیلولیت حاوی محل های بسیار فعالی است که قابلیت جذب آنرا افزایش می دهد که به آن محل های پر ظرفیت می گویند. این محل های فعال قابلیت بالای جذب فلز سرب را از خود نشان داده اند. استفاده از زئولیت غیرهوازده برای جذب فلز کروم از پسابها مؤثر می باشد. بنابراین سنگهای غنی از کلینوپتیلولیت جاذب مؤثرتر و کم هزینه تری برای جذب فلزات سنگین نسبت به انواع دیگر زئولیتها به شمار می روند [۲۸].

## ۲-۱-۹- شلتوک برنج<sup>۱</sup> و اجزاء آلی مرده<sup>۲</sup>

مواد آلی مرده قابلیت بالایی در جذب یونهای فلزات سنگین مانند کادمیم دارند. سلولهای مرده به مقدار برابر یا حتی بیشتر از سلولهای زنده، فلزات را در خود انباشته می کنند. سطوح سلول باکتریها به دلیل وجود گروههای یونیزه شده در پلیمرهای دیواره سلولی، بصورت آنیونی می باشند که باعث می شود سلول کاتیونهای فلزی را جذب کنند. مقدار بسیاری از این مواد میکروبی آلی در صنایع گوناگون مانند تولید پنی سیلین یا بیوسنتز اسید سیتریک به وجود می آید. آزمایشهای جذب فلزات سنگین توسط مواد آلی مانند جلبکهای سبز<sup>۳</sup> و چلتوک برنج نشان داده است که قدرت جذب چلتوک برنج برای فلزات کروم و سرب مانند جلبک است، ولی برای کادمیم دو برابر آن است [۲۸،۴۰].

## ۲-۱-۱۰- علفهای دریایی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> -Rice hull  
<sup>۲</sup> -Dead biomass  
<sup>۳</sup> -Green algae  
<sup>۴</sup> -Sea weed

علف دریایی بعنوان یک منبع فراوان از مواد آلی در جذب فلزات سنگین محسوب می شود. برخی از علفهای دریایی به دلیل وجود پلی ساکارید در ترکیباتشان قابلیت تبادل یونی از خود نشان می دهند. این ویژگی بخصوص در علفهای دریایی قهوه ای به مقدار بارزی ظاهر می شود. نتایج نشان داد که علفهای دریایی قهوه ای قابلیت جذب برابری نسبت به علفهای دریایی سبز و جلبک سبز تک سلولی در جذب دو فلز جیوه و کادمیم نشان می دهد. اگرچه علفهای دریایی قابلیت بالای دارند ولی به دلیل تمایل مواد آلی به ترکیب یا تجزیه، مؤثر بودن آنها را تحت تأثیر قرار می دهد [۲۸].

## ۲-۱-۱۱- رسها<sup>۱</sup>

مانند زئولیت، قابلیت جذب رس نیز بدلیل وجود بار منفی، همچنین ساختار ریز دانه انواع کانیهای سیلیکاته و سطح مخصوص بالای آن است. این بار منفی با جذب اجزاء با بارهای مثبت، خنثی می شود و باعث می شود که رس خاصیت جذب بالایی برای کاتیونها از خود نشان دهد. رسها، دارای سطح مخصوص بالایی هستند ( $800 \text{ m}^2/\text{gr}$ ) که قابلیت جذب بالای آنها را سبب می گردد. سه خانواده اصلی برای رسها شناخته شده است که عبارت از: کائولینیت<sup>۲</sup>، میکاها<sup>۳</sup> و اسمکتیت<sup>۴</sup> هستند. از این سه خانواده، کانی مونتموریلونیت<sup>۵</sup> (یا بنتونیت) که متعلق به خانواده اسمکتیت است، دارای کوچکترین بلور است که باعث افزایش سطح مخصوص آن می شود و قابلیت تبادل کاتیونی آن را حداکثر می کند، بنابراین انتظار می رود که رسهای مونتموریلونیت، بیشترین قابلیت جذب را داشته باشند که آزمایشات

<sup>۱</sup>-Clays

<sup>۲</sup>- Kaolinite

<sup>۳</sup>- Vermiculite

<sup>۴</sup>- Smectite

<sup>۵</sup>- Montmorillonite

انجام شده توسط محققین مختلف گویای این مطلب است. بعنوان مثال، تحقیقی که در سال ۱۹۷۷ توسط گریفین<sup>۱</sup> انجام شد نشان داد که قابلیت جذب جیوه توسط مونتموریلونیت پنج برابر کائولینیت است [۱]. همچنین تحقیق دیگری در سال ۱۹۹۰ توسط کادنا<sup>۲</sup> بر روی رس بنتونیت انجام شد. وی از بنتونیتی استفاده کرد که کاتیونهای تبادلی آن توسط کاتیون ارگانوفیلیک (آلی دوست) تترا متیل آمونیوم ( $TMA^{2+}$ ) به هم متصل شده بودند. وی از این جاذب برای حذف دو فلز سرب و کروم استفاده کرد. تترا متیل آمونیوم سطح رس را هیدروفوب می کند، که باعث افزایش قابلیت جذب سرب شده، ولی جذب کروم را تنها به مقدار کمی تغییر می دهد. رسها در هر دو فرم طبیعی و چسبانده شده به دلیل قیمت پایین، فراوانی زیاد و قابلیت جذب بالا جایگزین مناسبی برای کربن فعال در جذب فلزات سنگین به شمار می روند [۲۸].

## ۲-۱-۱۲- خاکستر<sup>۳</sup>

خاکستر بعنوان باطله و یک ماده قلیایی قوی از نیروگاه حرارتی به دست می آید. این ماده حاوی کربن، اکسیدهای سیلیسیم، آلومینیم و آهن می باشد. ویژگیهای خاکستر تا حدود زیادی متغیر است و قابلیت جذب آن با تغییر میزان آهک تغییر می کند، بطوریکه با افزایش کربن میزان جذب بالا می رود. سطح مخصوص خاکستر از ۱ تا  $6 \text{ m}^2/\text{gr}$  تغییر می کند، ولی مزیت خاکستر در این است که بعد از اینکه عمل جذب انجام گرفت به راحتی به فاز جامد تبدیل می شود. تحقیقات نشان می دهد که

<sup>۱</sup> - Girifin

<sup>۲</sup> - Cadena

<sup>۳</sup> - Fly ash

سطح خاکستر در pH های بالا بطور منفی باردار می‌شود، بنابراین نیروهای الکتروستاتیکی بطور مطلوب جذب یون فلز را با افزایش pH، بالا می‌برند. بعنوان مثال میزان جذب فلز روی در  $pH=6$  ( $70\%$ ) و در  $pH=8$  این مقدار به  $95\%$  می‌رسد. همچنین میزان جذب فلز کروم در  $pH=2$  به  $80\%$  می‌رسد [28, 41, 43, 50]. لازم به ذکر است که خاکستر خود می‌تواند حاوی فلزات سنگین و مقدار اندکی عناصر رادیو اکتیو باشد که در هنگام استفاده از آن باید به میزان این مواد در آن توجه کرد [1].

## ۲-۱-۱۳- تورب<sup>۱</sup>

تورب به عنوان یک جاذب ارزان قیمت به مقدار فراوان در دسترس است، این ماده دارای قابلیت‌های گوناگونی برای جذب می‌باشد. تورب یک ماده خاکی آلی است که در مراحل مختلف تحت فرآیندهای تجزیه قرار گرفته است. این ماده حاوی لیگنین و سلولز است که ترکیبات اصلی تورب می‌باشند. این ترکیبات، بخصوص لیگنین دارای گروه‌های عامل قطبی مانند: الکلها، اسیدها، هیدروکسیدهای فنولی و اترها می‌باشد، که این گروه‌ها می‌توانند تشکیل پیوندهای شیمیایی بدهند. به دلیل دارا بودن این ویژگی‌ها تورب دارای قابلیت بالای تبادل کاتیونی می‌باشد و بعنوان جاذب قوی شناخته می‌شود. همچنین توربها قابلیت جذب بالایی برای فلزات دارند. مطالعه‌ای که در سال ۱۹۹۳ توسط شارما و فورستر<sup>۲</sup> انجام گرفت، نشان داد که تورب به میزان شش برابر بیشتر از کربن توانایی جذب کروم را دارا است [44]. توربها دارای سطح مخصوص و تخلخل بالایی هستند (بیشتر از  $200 \text{ m}^2/\text{gr}$ ). چن و همکارانش<sup>۳</sup> در سال ۱۹۹۰ نشان دادند که جذب فلز مس بر روی تورب به دلیل تشکیل کمپلکس و

<sup>1</sup> -Peat moss

<sup>2</sup> -Sharma and Forster

<sup>3</sup> -Chen et al



تبادل یونی بین آنهاست. وقتی غلظت محلول بالا است، تشکیل کمپلکس به میزان ده برابر مؤثرتر از تبادل یونی عمل خواهد کرد. ویرارا قاوان و رائو<sup>۱</sup> در سال ۱۹۹۳ بیان کردند که توربهای که تحت عمل آماده سازی با اسید قرار گرفتند، قابلیت جذب بالایی برای دو فلز کادمیم و کروم نشان دادند. در نتیجه بعثت هزینه پایین، در دسترس بودن و قابلیت جذب فلزات، آنرا می توان بعنوان جاذبی مناسب برای فلزات سنگین معرفی کرد [۲۸،۴۴].

## ۲-۱-۱۴- تفاله زیتون<sup>۲</sup>

تفاله زیتون بعنوان باطله کارخانه کنسرو زیتون است که معمولاً برای گرم کردن، حاصلخیز کردن زمینهای کشاورزی و پرورش مواد استفاده می شود. ساختار تفاله زیتون شامل ترکیبات ارگانیک مانند مواد لیگنوسلولز (مواد سلولزی متشکل از بافت های چوبی)، پلی فنولها، آمینو اسیدها، پروتئینها، روغنها و جوهر مازو است [۴۵]. از تفاله زیتون بعنوان جاذب قوی فلزات سنگین استفاده می شود، ولی برای اینکه بعنوان جاذب استفاده شود باید ابتدا تفاله با هگزان استخراج شود، با آب مقطر شسته شود و در انتها در دمای اتاق خشک گردد. زیتون یک حلقه آروماتیک دارد که شامل تعداد زیادی باندهای هیدروژن، ترکیبات فنولیک و گروههای متوکسی است [۴۶]. pH محلول در جذب فلزات سنگین توسط زیتون نقش مهمی دارد. بعنوان مثال در pH=۶ جذب فلز سرب بیشترین مقدار را دارد (۹۶/۵٪) و در مورد فلز کادمیم بیشترین مقدار جذب در pH=۴/۵ (۸۲/۵٪) رخ می دهد [۴۷].

## ۲-۱-۱۵- سیدریت<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> -Viraraghavan and Rao

<sup>۲</sup> -Olive cake

<sup>۳</sup> -Siderite

سیدریت بعنوان یک جاذب ارزان قیمت و فراوان است که دارای قابلیت جذب بالایی است. ترکیبات سیدریت شامل: آهن، منگنز، کلسیم و منیزیم بعنوان عناصر اصلی و آلومینیم، روی، سیلیسیم و گوگرد بعنوان عناصر فرعی می باشد. طبیعت جذب فلزات بر روی سیدریت بصورت شیمیایی است. فضای سطح سیدریت کوچک است و ظرفیت جذب بالای سیدریت می تواند به دو دلیل: جذب روی ذرات سیدریت و رسوب فلز بصورت کربنات باشد. بعنوان مثال سیدریت جاذب خوبی برای یونهای سرب است، بطوریکه نتایج نشان داد حدود ۹۹/۶٪ جذب سرب بر روی سیدریت رخ داد [۴۸].

## ۲-۱-۱۶- پیریت<sup>۱</sup> و سولفید آهن سنتزی<sup>۲</sup>

پیریت و سولفید آهن سنتزی (SIS) بعنوان جاذبهای ارزان قیمت برای جذب فلزات سنگین می باشند. پیریت یک محصول فرعی تولید مس است که شامل: آهن، گوگرد، سیلیسیم، کلسیم و آلومینیم بعنوان عناصر اصلی و مس، کبالت، نیکل، منگنز و روی بعنوان عناصر فرعی می باشد. ترکیبات سولفید آهن سنتزی شامل: آهن و گوگرد است. نمونه های پیریت بصورت ذرات درشت و نمونه های SIS بصورت پلت (گلوله ای) می باشند که بطور مجزاء در آسیاب تا رسیدن به اندازه های کمتر از  $53 \mu m$  خرد می شوند و در دمای  $60^{\circ}C$  برای ۶ ساعت خشک می شوند و در انتها از این ذرات خشک شده بعنوان جاذب استفاده می شود. بعنوان مثال برای جذب سه یون فلزی  $Cu^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Pb^{2+}$  این مواد تحت آزمایش قرار گرفتند و نتایج نشان داد که جذب این سه فلز تابع pH محلول می باشد، بطوریکه بیشترین جذب  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  بر روی پیریت در  $pH=5$  و  $Cu^{2+}$  در  $pH=6$  رخ می دهد. در مورد جاذب

<sup>۱</sup> -Pyrite

<sup>۲</sup> -Synthetic iron sulphide

SIS بیشترین مقدار جذب این سه فلز در pH کمتر از ۳ اتفاق می افتد و بطور کلی مقدار جذب توسط این دو جاذب برای سه فلز ذکر شده به ترتیب  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$  می باشد [۴۹].

## ۲-۱-۱۷- گل قرمز<sup>۱</sup>

گل قرمز باطله کارخانه آلومینیم می باشد که در طول فرآیند کانی بوکسیت صنعتی به دست می آید. گل قرمز بعنوان یک جاذب ارزان قیمت و فراوان می باشد. ترکیبات شیمیایی گل قرمز شامل: هماتیت، روتیل، سیلیس، اکسید آلومینیم، اکسید سدیم و مقدار کمی مواد قابل اشتعال می باشد [۲۲]. از گل قرمز در دو فرم اصلی و فعال شده در حذف فلزات سنگین و در فرم اصلی در حذف رنگرها از محلولهای آبی استفاده می شود. جذب رنگزای مستقیم کنگوی قرمز بر روی گل قرمز مورد تحقیق قرار گرفت. در این بررسی ابتدا گل قرمز با آب شسته شد و در حرارت  $60^{\circ}C$  به مدت ۵ ساعت خشک شد. پودر حاصله بعنوان جاذب رنگزا بکار برده شد. نتایج نشان داد که بیشترین مقدار جذب در  $pH=6$  (۹۸٪) اتفاق می افتد [۲۴].

جذب فلورید بر روی این جاذب از موارد دیگر است. فلورید و ترکیب آن با ارزش هستند و بطور وسیع در صنعت استفاده می شوند. از جنبه دیگر فلورید یک عامل اساسی در غذای بشر شناخته شده است. مقدار غلظت استاندارد فلورید بر حسب  $mg/l$  (میلی گرم بر لیتر) در رژیم غذایی از مشکلات دندان و استخوان جلوگیری می کند. بیش از این مقدار مشکلات عمده ای را از نظر سلامتی برای انسان ایجاد می کند. بنابراین اگر غلظت فلورید در آب زیاد شود باید به طریقی آنرا کاهش داد که

<sup>۱</sup> -Red mud

برای این منظور از جاذب گل قرمز در دو فرم اصلی و فعال شده استفاده می شود. ظرفیت جذب فلورید در فرم فعال شده گل قرمز بیشتر از فرم اصلی است. بیشترین مقدار جذب فلورید بر روی این جاذب در  $pH=5/5$  (٪۷۵) می باشد. جذب فلورید بر روی مواد معدنی کم هزینه و ریز دانه مانند زغالسنگ (٪۰.۶-٪۰.۸)، گل کائولینیت (٪۰.۱۸/۲) و بنتونیت (٪۰.۳۸-٪۰.۴۶) گزارش شده است. طبق این نتایج گل قرمز با ٪۷۵ جذب، جاذب مناسبتری تشخیص داده شد [۵۱].

سوخته‌های فسیلی، ذوب کانه‌های سولفیدی منبع‌های مهم آلودگی ناشی از فلز سرب هستند. سرب در استخوانها، مغز، کلیه و ماهیچه‌ها جمع شده و مشکلاتی نظیر کم خونی، ناراحتی‌های عصبی و حتی مرگ را سبب می شود. فلز کروم در رنگها، ورقه‌های صنعتی، باطله‌های آب نقره کاری و... وجود دارد. همچنین برای جلوگیری از فساد تدریجی به آب‌ها اضافه می شود. افرادی که در تماس مستقیم با کروم یا گرد و غبار کروم می باشند دچار حساسیتهای پوستی و تنفسی می شوند. در نتیجه باید غلظت این فلزات را در آب کاهش داد، که برای حذف این فلزات از آب از جاذب گل قرمز استفاده شده است و نتایج نشان داد که بیشترین مقدار جذب سرب در  $pH=4$  (٪۹۶) و برای کروم در  $pH=2$  (٪۶۰) رخ می‌دهد. در مورد فلز سرب با افزایش  $pH$  تا ۴، بار منفی روی سطح جاذب افزایش می‌یابد که باعث افزایش ناگهانی جذب فلز می شود و کاهش جذب کروم در  $pH$  های بالاتر از ۲ به دلیل فراوانی یونهای  $OH^-$  است که می تواند به دلیل شرایط ترکیب گل قرمز باشد. بطور کلی گل قرمز یک جاذب مناسب برای حذف سرب و کروم از آب می باشد [۲۲].



## ۳-۱- مبانی شیمی سطح و کلوئیدها

شیمی سطح مطالعه رابطه بین دو فاز توده ای در تماس با هم است. با توجه به سه حالت ماده، انواع

تماسهای ممکن بصورت زیر می باشد:

- مایع - مایع
- مایع - گاز
- جامد - جامد
- جامد - گاز
- جامد - مایع

از آنجایی که مخلوط گازها همیشه محلولهای حقیقی تشکیل می دهند و از طرفی بین دو گاز لایه

جدا کننده وجود ندارد، می توان از شیمی سطح برای توضیح و پیش بینی رفتار بسیاری از سیستم های

تماسی استفاده کرد. پخش یک قطره روغن روی آب و تبخیر از سطح یک مایع مثالهایی از تماس دو فاز

مایع - مایع و گاز - مایع می باشند. چسبندگی دو ماده جامد، باعث تماس دو فاز جامد - جامد می شود و

جذب سطحی یک گاز روی یک جامد در تماس دو فاز جامد - گاز اتفاق می افتد. تماس بین دو فاز جامد و مایع، اولین نوع تماسی بود که مورد توجه مهندسان محیط زیست قرار گرفت. این نوع تماس نقش اساسی را در پایداری آلودگی های کلوئیدی موجود در آب و پساب بازی می کند. دانش شیمی سطح، برای فهم مکانیزم هایی که از طریق آنها چنین سیستم هایی تخریب می شوند، ضروری است. همچنین شیمی سطح زمانی که حذف ناخالصی های حل شده توسط جذب سطحی بر روی جاذب مطرح است، مورد توجه می باشد [۵۲].

### ۳-۲- سیستم های کلوئیدی

سیستم های کلوئیدی به عنوان سیستمی تعریف می شوند که در آن ذرات در یک محیط پیوسته پخش شده اند. ذرات، فاز پخش شده و محیطی که در آن وجود دارند، فاز پخش کننده<sup>40</sup> نامیده می شود. در این تماس انتقال واضحی بین یک توده و فاز دیگر وجود ندارد، اما یک ناحیه انتقال موجود است که خواص متفاوتی از هر دو فاز توده ای نشان می دهد. سطح انتقال خیلی کوچک است اما نقش مهمی در تخمین رفتار هر سیستم بازی می کند. ذرات کلوئیدی به گروه ویژه ای از مواد محدود نبوده و بر اساس اندازه تعریف می شوند. عموماً محدوده اندازه کلوئیدها از یک نانومتر (nm) تا یک میکرومتر ( $\mu$ m) می باشد. سیستم کلوئیدی که در مهندسی محیط زیست اغلب با آن مواجه هستیم پخش جامد در مایع است که توسط ذرات خاک رس موجود در آبهای سطحی تشکیل می شود. سیستمهای کلوئیدی را می توان بر اساس تمایل فاز پخش شده به محیط پخش شونده طبقه بندی کرد. سیستم ها تحت عنوان سیستم های هیدروفوب (آب گریز) زمانی که تمایل ضعیف وجود دارد و سیستم های هیدروفیل (آب دوست) زمانی که تمایل قوی وجود

<sup>40</sup> -Dispersing phase

دارد، بیان می شود. این عناوین زمانی استفاده می شود که آب، محیط پخش شونده است. کلوئیدهای آب گریز شامل موادی همچون رس، طلا و دیگر فلزات است، در حالیکه کلوئیدهای آب دوست توسط پروتئین ها، صابونها و شوینده های سنتزی ایجاد می شوند [۵۲].

### ۳-۳- جذب سطحی ترکیبات محلول در آب

یکی از تکنیکهای معروف برای کنترل و از بین بردن ترکیبات آلی، جذب سطحی می باشد. اگرچه جذب سطحی برای کاهش ترکیبات آلی به کار می رود، در بعضی موارد برای کاهش فلزات از پساب نیز استفاده شده است. جذب سطحی یک فرآیند انتقال جرم است که بطور کلی بعنوان تراکم مواد در هنگام تماس دو فاز تعریف می شود. مواد که ترکیبات شیمیایی روی آن جذب گردد، به عنوان جاذبهای سطحی و ترکیباتی که جذب می شوند (مانند مواد آلاینده) به مواد جذب شده معروف هستند [۱].

### ۳-۴- تئوری جذب سطحی

جذب سطحی یک سیستم ترمودینامیکی است که ترکیبات مختلف برای رسیدن به تعادل در حال رقابت با یکدیگر هستند. فرآیند جذب سطحی در شرایط حالت پایدار و ناپایدار اتفاق می افتد. نیروهای اولیه مؤثر در جاذبه بین جذب کننده و جذب شونده، نیروهای جاذبه و دافعه الکترواستاتیک بین مولکولهای جذب کننده و جذب شونده می باشد که این نیروهای مؤثر می توانند فیزیکی یا شیمیایی باشند [۱، ۵۲].



## ۳-۴-۱- جذب سطحی فیزیکی

جذب سطحی فیزیکی در نتیجه نیروهای بین مولکولی بین جاذب و جذب شونده ایجاد می شود. این نیروهای الکترواستاتیک فیزیکی شامل نیروی واندروالس است که به خاطر جاذبه و دافعه ضعیف بر همکنش های دوقطبی - دوقطبی، برهمکنش های تفرق و پیوند هیدروژنی می باشد. برهمکنش های دوقطبی - دوقطبی در اثر جهت گیری ترکیبات قطبی بر اساس بارهایشان حاصل می شود که در نتیجه آن انرژی آزاد ترکیب کمتر خواهد بود. بر همکنش تفرق، به علت نیروهای جاذبه بین الکترون ها و پروتون ها در سیستم های مولکولی ایجاد می شود. اگر مولکول ها خیلی به هم نزدیک شوند نیروهای دافعه، مولکول ها را از هم دور می کنند. پیوند هیدروژنی یک مورد ویژه از برهمکنش های دوقطبی - دوقطبی می باشد و در آن اتم هیدروژن در مولکول خود که دارای بار مثبت جزئی است، اتم ها یا مولکول های دیگر را که دارای بار منفی جزئی می باشد، جذب می کند. در سیستم های فاز مایع، نیروی واندروالس، نیروی فیزیکی اولیه مؤثر در جذب سطحی است. جذب فیزیکی یک واکنش به آسانی برگشت پذیر است. از آنجا که جذب فیزیکی، شامل تغییر ساختار الکترونی نیست، دارای انرژی جذب پایین تری خواهد بود و به طور مشخصی معین نمی شود. وقتی که نیروهای بین مولکولی بین یک مولکول شیمیایی در جریان مایع و یک جامد (جاذب) بزرگتر از نیروهای بین مولکول ها در جریان مایع باشد، مواد شیمیایی در سطح جاذب جذب می شوند. بسیاری از فرآیندهای جذب سطحی در تصفیه پساب به طور خالص فرآیندهای فیزیکی یا شیمیایی نبوده و ترکیبی از آن دو هستند. تمایز بین این دو فرآیند مشکل است و خوشبختانه این نوع تمایز برای آنالیز و طراحی فرآیندهای جذب سطحی لازم نمی باشد [۱، ۵۲].

## ۳-۴-۲- جذب سطحی شیمیایی

جذب سطحی شیمیایی همانند جذب فیزیکی بر پایه نیروهای الکترواستاتیک استوار است. مکانیزمهای جذب شیمیایی شبیه جذب فیزیکی است ولی اغلب قویتر هستند. به نظر می‌رسد که این نوع جذب سطحی در جوانب و گوشه‌های میکروکریستال‌های تشکیل دهنده جاذب اتفاق می‌افتد. جذب شیمیایی با انتقال الکترونها و تشکیل پیوندهای شیمیایی بین جاذب و جذب شونده ایجاد می‌گردد. این امکان وجود دارد که واکنشها غیرقابل برگشت بوده و انرژیهای جذب بالایی داشته باشند. گرمای جذب به طور قابل توجهی بیش از جذب فیزیکی می‌باشد. این امر سبب می‌شود که به علت واکنش شیمیایی مواد جذب شونده دچار تغییر شوند. واکنش از طریق گروه‌های عاملی ویژه که وجود دارند، انجام می‌گردد [۵۲، ۱].

### ۳-۴-۳- جذب سطحی ویژه

بعضی از واکنشها انرژیهای جذب بیش از جذب سطحی فیزیکی و کمتر از جذب سطحی شیمیایی دارند، این برهمکنشها به جذب سطحی ویژه معروفند. جذب سطحی ویژه شامل برخورد بین یک گروه عاملی ویژه با سطح جاذب می‌باشد. اما این برخورد باعث تشکیل یک پیوند شیمیایی واقعی نمی‌شود. مهمترین ویژگی جذب سطحی ویژه این است که انرژی جذب آن، بین جذب سطحی شیمیایی (قوی) و فیزیکی (ضعیف) قرار دارد [۵۲].

### ۳-۵- فاکتورهای مؤثر در جذب سطحی

در طول فرآیند جذب سطحی، مولکولهای حل شونده از محلول خارج شده و توسط جاذب، جذب می‌شوند. مقدار بیشتر مولکولها روی مساحت سطح بزرگی از حفرات و خلل و فرج‌های جاذب، جذب شده و به مقدار نسبتاً کمتری روی سطح بیرونی ذره، جذب می‌شوند. انتقال جذب شونده از

محلول بر روی جاذب تا زمانی ادامه پیدا می‌کند که غلظت حل شونده باقیمانده در محلول با غلظت حل شونده جذب شده توسط جاذب در حال تعادل باشد. زمانی که تعادل برقرار شد انتقال جذب شونده متوقف شده و این توزیع را که قابل اندازه گیری است به خوبی می توان تعیین کرد. خاصیت مهم دیگر، سینتیک سیستم است که سرعت برقراری تعادل را بیان می کند. سرعت جذب سطحی، زمان مورد نیاز برای تصفیه را تعیین می کند. سینتیک فرآیند، سرعت انتقال مولکولها از محلول به خلل و فرج های جاذب را شرح می دهد. برای انجام پدیده جذب سطحی سه مرحله مجزاء باید رخ دهد:

۱- مولکولهای جذب شونده باید از فاز محلول به سطح ذره جاذب انتقال یابد. مولکولهای جذب شونده باید از فیلم حلالی که ذره را احاطه کرده عبور کند. این فرآیند را نفوذ در فیلم<sup>41</sup> می‌نامند.

۲- مولکولهای جذب شده باید به محل‌های جاذب که درون خلل و فرجها موجود هستند، انتقال یابند. این فرآیند را نفوذ در تخلخل<sup>42</sup> می‌نامند.

۳- ذره در فاز محلول باید به سطح ماده بچسبد، به عبارت دیگر جذب شود.

سرعت واکنشهای جذب سطحی و مقدار جذب یک ماده ویژه تحت تأثیر فاکتورهای زیادی قرار دارد، که در اینجا مورد بررسی قرار می‌گیرد [۵۲، ۱].

### ۳-۵-۱- سرعت هم زدن

<sup>41</sup> -Film diffusion

<sup>42</sup> -Pore diffusion

سرعت جذب سطحی توسط نفوذ در فیلم و یا توسط نفوذ در حفره‌های جاذب کنترل می‌شود که به زمان و شدت هم زدن در سیستم بستگی دارد. اگر هم زدن به طور نسبتاً آرام بین ذره جاذب و محلول انجام شود، لایه سطحی مایع اطراف ذره ضخیم خواهد بود و احتمالاً مرحله نفوذ در فیلم مرحله تعیین کننده سرعت خواهد بود. اگر هم زدن با سرعت زیادی انجام گیرد، سرعت نفوذ در فیلم افزایش خواهد یافت، تا نقطه‌ای که نفوذ در حفرات جاذب مرحله تعیین کننده سرعت گردد. براساس نظریه وبر<sup>43</sup> عموماً نفوذ در تخلخل در سیستم‌های تماسی نوع ناپیوسته که اغتشاش زیادی در آن ایجاد می‌شود، مرحله تعیین کننده سرعت است. نفوذ در فیلم به احتمال بسیار زیاد مرحله تعیین کننده سرعت در سیستم‌های پیوسته است [۵۲، ۱].

### ۳-۵-۲- خواص فیزیکی جاذب

اندازه ذره و مساحت سطح، دو خاصیت مهم جاذب می‌باشد. اندازه جاذب بر سرعتی که جذب سطحی در آن اتفاق می‌افتد تأثیر می‌گذارد. سرعت جذب سطحی با کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد. بنابراین، سرعت جذب سطحی بر روی جاذب در حالت پودری سریعتر از مقدار آن در فرم دانه‌ای می‌باشد. ظرفیت جذب سطحی کل جاذب به مساحت سطح کل آن بستگی دارد.

### ۳-۵-۳- حلالیت ماده جذب شونده

برای اینکه پدیده جذب سطحی اتفاق بیافتد باید یک مولکول از غشاء یا لایه حلال جدا شده و به سطح جاذب متصل شود. اگر تمایل ماندن ترکیبات محلول در حلال زیاد باشد در نتیجه جذب آنها نسبت به ترکیبات غیرمحلول سخت‌تر است. هر چند، استثنائاتی وجود دارد. تلاشهایی برای پیدا کردن یک نسبت

<sup>43</sup>- Weber

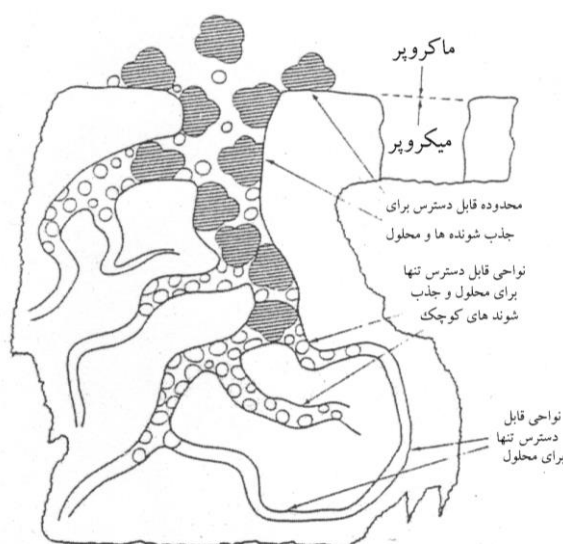
کمی بین قابلیت جذب شدن و قابلیت حل شدن انجام شده است که در این زمینه موفقیت‌های محدودی به دست آمده است [۵۲, ۵۳].

### ۳-۵-۴- اندازه مولکولهای جذب شونده

اندازه مولکولی جذب شونده در جذب سطحی بسیار مؤثر است، به طوریکه مولکولها باید وارد میکروپورهای ذره جذب شده و سپس جذب گردند. اگر اندازه مولکولی به اندازه تخلخلهای جاذب نزدیک باشد نیروهای جاذبه بین جاذب و مولکول جذب شده زیاد است. قویترین جذب سطحی زمانی خواهد بود که خلل و فرجها تا اندازه ای بزرگ بوده که به مولکولها اجازه ورود دهند. اکثر پسابها شامل مخلوطی از ترکیبات می‌باشند که در آن اندازه‌های مختلفی از مولکولها وجود دارند. در این وضعیت مشکل غربال مولکولی<sup>44</sup> به وجود می‌آید. مولکولهای بزرگ تخلخلها را مسدود کرده و از ورود مولکولهای کوچک جلوگیری می‌کنند. به هر حال شکل نامنظم مولکولها و تخلخلها همانند حرکت ثابت مولکولها، از انسداد جلوگیری می‌نماید.

علاوه بر این، تحرک بیشتر مولکولهای کوچک در مقایسه با مولکولهای بزرگ به آنها اجازه می‌دهد که سریعتر نفوذ کرده و وارد تخلخلها شوند. نمایی از موقعیت نسبی اندازه‌های مختلف مولکولی در طول پدیده جذب سطحی در شکل ۳-۱ نشان داده شده است.

<sup>44</sup>- Molecular screening



شکل ۳-۱ مفهوم غرابال مولکولی در میکروپورها [۱]

### ۳-۵-۵- pH

pH هایی که در آن جذب سطحی اتفاق می افتد تأثیر زیادی بر مقدار جذب سطحی دارد. زیرا خود یونهای هیدروژن به مقدار زیاد جذب می شوند. pH به مقدار جزئی بر یونیزاسیون و بنابراین بر جذب سطحی بسیاری از ترکیبات تأثیر می گذارد. اسیدهای آلی بیشترین جذب سطحی را در pH پایین نشان می دهند، در حالیکه جذب سطحی موادی که دارای بازهای آلی هستند، در pH های بالا مطلوب است. pH بهینه برای هر یک از فرایندهای جذب سطحی باید توسط روشهای آزمایشگاهی اندازه گیری شود [۱].

### ۳-۵-۶- دما

دمایی که در آن فرایند جذب رخ می دهد بر سرعت جذب سطحی و مقدار جذب سطحی تأثیر می گذارد. سرعتهای جذب سطحی با افزایش دما افزایش یافته و با کاهش دما، کاهش می یابد. از آنجا که جذب سطحی

یک فرآیند گرمازا است، مقدار جذب سطحی در دماهای پایین کاهش و در دماهای بالا افزایش می‌یابد. جذب سطحی فرآیندی بسیار پیچیده بوده و باید به دقت آنالیز شود تا در نتیجه آن طراحی فرآیندهای بهینه را تضمین کند [۱].

### ۳-۶- فاکتورهای مؤثر بر ظرفیت جذب

به طور کلی، ظرفیت جذب جاذب به مساحت سطح موجود بستگی دارد هر چند فاکتورهای دیگری وجود دارند که بر جذب سطحی تأثیر گذارند. در انتخاب جاذب مناسب برای یک کاربرد مشخص باید چندین عامل در نظر گرفته شود. این عوامل به طور خلاصه در بخشهای ذیل بحث شده است [۵۲].

#### ۳-۶-۱- قطبیت

کربن فعال ترجیحاً ترکیبات شیمیایی غیرقطبی را جذب می‌کند، زیرا این جاذب غیرقطبی است. قطبیت توسط نیروهای فیزیکی و شیمیایی مانند برهمکنش‌های دوقطبی - دوقطبی و برهمکنشهای تفرق و پیوند هیدروژنی تحت تأثیر قرار می‌گیرد. قطبیت یک فاکتور مهم در جاذبهای رزینی است [۱].

#### ۳-۶-۲- بار

جذب سطحی ترکیبات شیمیایی یونی (باردار) به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از جذب سطحی ذرات غیرباردار می‌باشد [۱].

## ۳-۶-۳- وزن مولکولی

بطور کلی مولکولهای بزرگتر بهتر جذب می شوند، مگر اینکه اندازه مولکول بزرگتر از قطر میکروپورهای ذره جاذب باشد [۱].

## ۳-۶-۴- دما

زمانیکه جذب ترکیبات شیمیایی آلی فرار مطرح باشد، دمای سیستم عامل بسیار مهمی می باشد. ظرفیت جذب با دما رابطه عکس دارد. با افزایش دما ظرفیت جذب کاهش می یابد. این اصل بر پایه انرژی آزاد گیبس می باشد. انرژی آزاد گیبس ( $G$ ) مقیاسی از تغییر خود به خودی در یک سیستم است. تغییرات انرژی آزاد گیبس یک سیستم، در دما و فشار ثابت، مقیاسی از قابلیت جذب یک ترکیب می باشد. زمانی که  $\Delta G < 0$  است، سیستم به طور خودبخودی واکنش می دهد و جذب سطحی اتفاق می افتد. ترکیباتی که در دمای داده شده واکنش نمی دهند، یا جذب نمی کنند ( $\Delta G > 0$ )، ممکن است در دماهای پایین تر جذب کنند (اگر  $\Delta G < 0$  شود). در هر حال، زمانی که دما کاهش می یابد، سرعتهای واکنش سینتیکی نیز کم می شوند. جذب سطحی یک فرآیند گرمازا است. وقتی منطقه جذب در بستر جاذب جابجا می شود، دمای بستر افزایش می یابد و گرما به مایع منتقل می گردد. برای برخی از ترکیبات شیمیایی و جاذب، گرمای منتقل شده می تواند قابل توجه باشد. در طول جذب شیمیایی گرمای منتقل شده تقریباً برابر با گرمای واکنش شیمیایی است [۱ و ۵۲].

## ۳-۶-۵- مساحت سطح



خصوصیات فیزیکی در انتخاب مواد جاذب بسیار مهم هستند. یکی از خصوصیات قابل توجه در انتخاب مواد به عنوان جاذب، مساحت سطح آنها است. مواد جاذبی که برای تصفیه مورد استفاده قرار می گیرند، دارای تخلخل زیاد هستند. بزرگی مساحت سطح یک ذره جاذب به ساختار تخلخل آن بستگی دارد. از خواص دیگر مساحت سطح که بر جذب سطحی اثر می گذارد، توزیع اندازه قطر ذرات می باشد. مولکولهای بزرگتر جذب شونده فقط می توانند در قطرهای بزرگتر خلل و فرجها، جذب گردند. دو ذره جاذب با توزیع اندازه ذرات متفاوت دارای جذبههای متفاوتی هستند. مساحت سطح ذره به قطر ذره جاذب بستگی دارد. قطر ذره جاذب بر سرعت جذب مؤثر است [۱].

### ۳-۶-۶- توزیع حفره ها

توزیع حفره ها مقیاسی از درصد فضای یک ذره اشغال شده توسط میکروپرها (قطر تخلخل  $\langle 2A^0 \rangle$ )، مزوپرها (قطر ذرات  $\langle 20A^0 \rangle$  و  $\langle 500A^0 \rangle$ ) و ماکروپرها (قطر ذرات  $\langle 500A^0 \rangle$ ) می باشد. یک مولکول نمی تواند در تخلخلی کوچکتر از قطر مینیمم داده شده رسوخ نماید (بسته به اندازه مولکول). این فرآیند مولکولهای بزرگتر را غربال کرده و مولکولهای کوچکتر اجازه می یابند تا روی ذره جاذب رسوخ نموده و یا وارد حفرات با قطر کوچکتر گردند.

### ۳-۷- ایزوترم جذب

جذب سطحی یک ترکیب بر روی جاذب را می توان از طریق روابط ریاضی توسط یک ایزوترم جذب شرح داد. بطور ساده، مقدار ماده جذب شونده که می تواند بر روی یک جاذب ویژه جذب گردد، تابع غلظت ماده جذب شونده و دما است. ایزوترم ها مقیاسی از ظرفیت یک جاذب بعنوان تابعی از غلظت ماده جذب شونده در پساب هستند. مطالعات انجام شده در زمینه قابلیت تصفیه، دقیق ترین تعریف را برای اندازه گیری

خواص جذب سطحی ویژه یک جریان پساب، برای جاذب مورد نظر ارائه می‌دهند. مقدار آزمایشی را می‌توان بر پایه روش حجم سنجی، وزن سنجی، کروماتوگرافی اندازه‌گیری کرد. بر اساس روش حجم سنجی، جاذب را در معرض چندین غلظت جذب شونده قرار داده و یک تعادل جرمی برای اندازه‌گیری غلظت جذب شونده برقرار می‌گردد. روش حجم سنجی به دلیل هزینه پایین و سادگی روش، متداولترین روش مورد استفاده می‌باشد. در عمومی‌ترین حالت، غلظت تعادلی یک جذب شونده را می‌توان بصورت رابطه (۱-۳) بیان نمود [۱].

$$(1-3) Q^* = f(C_0, T)$$

به طوریکه:

$$Q^* = \text{غلظت تعادلی}$$

$$C_0 = \text{غلظت ورودی}$$

$$T = \text{دمای جذب شونده در جریان خوراک}$$

ایزوترم های جذب برای یک آلاینده معمولاً رابطه بین غلظت جذب شده روی سطوح جامد (q) و غلظت آلاینده در فاز محلول (C) را در حالت تعادل و درجه حرارت ثابت بیان می‌دارند. در مورد آلاینده‌هایی همچون مواد رنگزا که از صنایع مختلف مانند صنایع نساجی ناشی شده است، دانستن توزیع آنها بین جاذبها و محلولهای حاوی مواد رنگزا تحت شرایط تعادلی در تعیین ظرفیت و قابلیت جاذب ها برای فرآیند رنگبری

بسیار مهم می باشد. ایزوترم های جذب در آزمایشگاه ها از آزمایشهای سیستم ناپیوسته<sup>45</sup> حاصل می شوند [۲].

### ۳-۷-۱- ایزوترمهای تک جزئی

چندین ایزوترم برای مدلسازی معادله جذب سطحی پیشنهاد شده است. از متداولترین معادلاتی که برای شرح تعادل بین یک سطح (جاذب) و یک ماده شیمیایی (جذب شونده) مورد استفاده قرار می گیرند معادلات فروندلیچ<sup>46</sup> و لانگمویر<sup>47</sup> می باشند. از معادلات تک جزئی دیگر، می توان به معادلات: BET<sup>48</sup>، فروندلیچ - لانگمویر، توث<sup>49</sup> و انیلان<sup>50</sup> و سه معادله دابینین اشاره نمود. معادلات پیچیده که داده های جذب سطحی را بسیار دقیق مدلسازی می کنند، نیاز به جمع آوری داده های بیشتر دارند و فرآیند های وقت گیر و پرهزینه ای می باشند. در انتخاب یک معادله، طراح باید ساده ترین معادله ای را که می تواند برای شرایط غیر ایده ال مشاهده شده در داده ها دلیل موجه ارائه دهد، انتخاب نماید. در بسیاری موارد معادلات فروندلیچ و لانگمویر کافی هستند.

### ۳-۷-۱-۱- معادله لانگمویر

<sup>45</sup> -Batch

<sup>46</sup> -Freundlich

<sup>47</sup> -Langmuir

<sup>48</sup> -Brunauer - Emmett - Teller

<sup>49</sup> -Toth

<sup>50</sup> -Unilan

معادله لانگمویر به برهمکنش بین جاذب و ماده جذب شونده به عنوان یک واکنش شیمیایی تک لایه، برگشت پذیر و خطی مربوط می شود که توسط لانگمویر در سال ۱۹۱۵ بیان شد. این معادله یک مدل نسبتاً آسان است و فرض می کند که سطح جاذب کاملاً یکنواخت بوده و هر محل جاذب می تواند حداکثر یک مولکول جذب شونده را احاطه نماید و هیچ برهمکنشی بین مولکولهای جذب شونده وجود ندارد. این ایزوترم بر این فرض استوار است که محل های روی سطح جاذب وجود دارد و هر کدام از این محل ها می توانند یک مولکول را جذب کنند. همچنین فرض می شود که همه سایت های جذب تمایل یکسانی برای مولکولهای ماده جذب شونده دارند.

مدل جذب لانگمویر را می توان به فرم زیر بیان کرد:

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2-3)$$

به طوریکه:

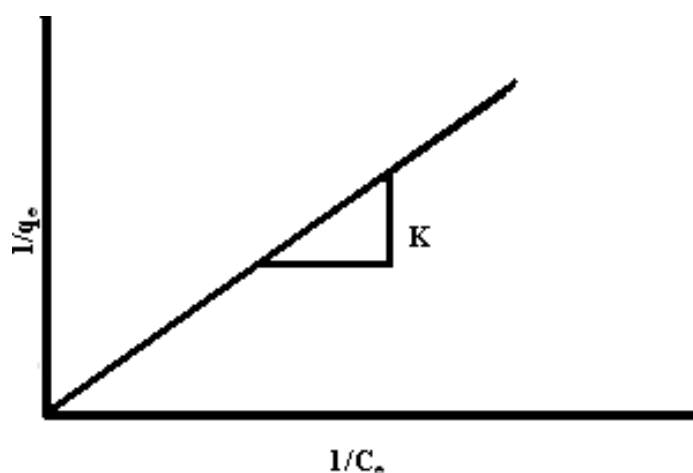
$q_e$  = بار تعادلی روی جاذب (mg/g)

$Q_0$  = ظرفیت جذب نهایی جاذب (mg/g)

$K_L$  = انرژی نسبی جذب سطحی (ثابت تعادلی اندازه گیری شده به روش تجربی (mg/l)) که گاهی تحت عنوان b بیان می شود.

Ce = غلظت تعادلی در سیستم (mg/l)

از مزایای دیگر این معادله، سادگی و کاربرد آن در محدوده وسیعی از داده ها می باشد. محدودیتهای مدل، شامل فرض تک لایه، برگشت پذیری پیوندی و سرعت های جذب ثابت می باشد. نمودار خطی مقادیر آزمایشگاهی برای ایزوترم لانگمویر در شکل (۳-۲) نشان داده شده است.



شکل ۳-۲- نمودار خطی مقادیر آزمایشگاهی برای ایزوترم لانگمویر [۱]

### ۳-۷-۱-۲- معادله فروندلیچ

معادله فروندلیچ معادله ای است که بطور نیمه تجربی از مدل لگاریتمی بدست آمده است و اثرات سطوح انرژی جذب سطحی مختلف را بررسی می کند. معادله فروندلیچ بر پایه این فرض استوار است که جاذب دارای سطح غیر یکنواختی می باشد که از سطوح مختلفی از سایتهای جذب تشکیل شده است و جذب بر روی هر سطح از سایت، از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند. این مدل فرض می کند که تعداد سایتهای شرکت کننده

با یک انرژی آزاد ویژه جذب سطحی، با افزایش سطح انرژی آزاد، بطور نمایی کاهش می یابد. مدل جذب سطحی فروندلیچ را می توان به فرم زیر بیان نمود:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3-3)$$

بطوریکه:

$q_e$  = بار تعادلی روی جاذب (mg/g)

$K_F$  = ظرفیت جذب سطحی در واحد غلظت  $(l/mg)^{1/n}$

$1/n$  = شدت جذب سطحی که به طور تجربی اندازه گیری می شود و گاهی با  $\beta$  (بدون بعد) نشان داده می شود.

$C_e$  = غلظت تعادلی در

سیستم (mg/l)

زمانی که معادله بر اساس  $\log - \log$  رسم شود از خط راست تبعیت می کند. می توان معادله فروندلیچ را به فرم زیر نوشت:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (3-4)$$

و

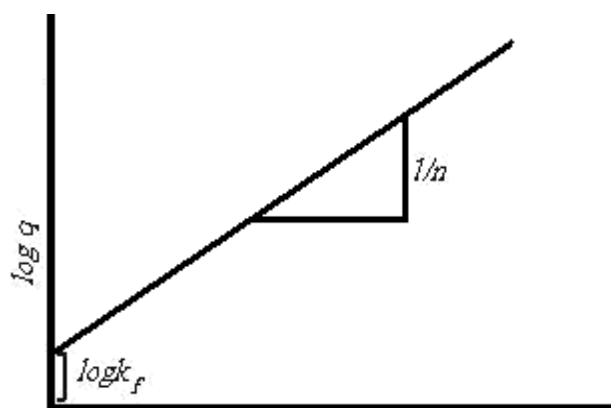
از آن می توان برای اندازه گیری آزمایشی  $K_F$  و  $1/n$  استفاده نمود.

برای مواد شیمیایی جذب شده برگشت ناپذیر  $=0$  (شیب خط)  $1/n$ ، برای مواد شیمیایی که بطور مطلوب

جذب شده اند  $0 < 1/n < 1$  و برای مواد شیمیایی که جذب نشده اند  $1/n$  خیلی بزرگ است. در بسیاری از موارد،

شرایط حد واسط بین ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ مشاهده می شود که در این صورت طراح باید از

معادلات ایزوترم مختلف استفاده کند. نمودار ایزوترم فروندلیچ در شکل ۳-۳ نشان داده شده است [۲۲،۲۴،۴۷،۴۸].



شکل ۳-۳- نمودار خطی مقادیر آزمایشگاهی برای ایزوترم فروندلیچ [۱]

### ۳-۱-۷-۳- دیگر معادلات ایزوترم با یک ماده حل شونده

هر چند معادلات ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ متداول ترین معادلات با یک ماده حل شونده هستند، معادلات دیگری نیز برای یک ماده حل شونده وجود دارند [۱،۳۰]. یکی از آنها معادله لانگمویر - فروندلیچ است.

$$q = \frac{bq_m C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + bC_e^{\frac{1}{n}}} \quad (4-3)$$

این معادله سه پارامتر  $b$ ،  $q_m$  و  $1/n$  دارد. از این معادله معمولاً زمانی استفاده می شود که داده ها با معادله دو پارامتری مطابقت نداشته باشند.

رادکه و پراس نیتز<sup>51</sup> معادله تجربی سه پارامتری زیر را پیشنهاد دادند [۱]:

$$(1/q) = (1/aC) + (1/bC^\beta) \quad (5-3)$$

این معادله زمانی که  $C \rightarrow 0$  باشد به صورت قانون هنری در می آید و زمانی که  $C \rightarrow \infty$  به معادله فروندلیچ و اگر  $\beta = 0$  به معادله لانگمویر تبدیل می گردد. آنها این معادله را برای تطابق داده های جذب سطحی ارائه دادند.

معادله توث، معادله ایزوترم سه پارامتری دیگری است که غالباً برای توصیف جذب سطحی گازها به کار می رود.

$$q = \frac{q_m C_e}{(b + C_e^n)^{1/n}} \quad (6-3)$$

سیستمهای با یک ماده حل شونده اکثراً از معادلات دو پارامتری لانگمویر و فروندلیچ تبعیت می کنند و معادلات سه پارامتری بحث شده در اینجا به ندرت استفاده می شوند [۱].

### ۳-۷-۲- ایزوترمهای چند جزئی

<sup>51</sup> -Radke - Prausnitz



یکی از مدل‌های متداول برای جذب سطحی رقابتی، تئوری محلول شده ایده ال<sup>(52)</sup>IAS می باشد. مدل IAS از ایزوترم‌های هر کدام از تک جزئی‌ها برای پیش بینی رقابت و بنابراین غلظت‌های تعادلی در میان مواد شیمیایی استفاده می کند. فرم عمومی مدل IAS بصورت زیر است [۱]:

$$C_{ei} = \frac{q_i}{\sum_{j=1}^N n_j} \left[ \frac{\sum_{j=1}^N n_j q_j}{n_i K_{Fi}} \right]^{n_i} \quad (Y-3)$$

بطوریکه:

$C_{ei}$  = غلظت تعادلی فاز مایع i امین ماده شیمیایی

$q_i$  = بار تعادلی روی جاذب برای i امین ماده شیمیایی

$K_{Fi}$  = ثابت ظرفیت جذب فروندلیچ برای i امین ماده شیمیایی

$n_i$  = شدت جذب متقابل i امین ماده شیمیایی

$N$  = تعداد اجزاء

محاسبات جذب سطحی چند جزئی به علت پیچیده بودن آن، معمولاً با استفاده از کامپیوتر انجام می شود [۵۳].

برای یک سیستم چند جزئی که از مواد شیمیایی تشکیل شده و به طور ویژه از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند، می توان از معادله زیر برای پیش بینی نسبت تعادل استفاده کرد [۱]:

<sup>52</sup> -Ideal adsorbed solution

$$q_{ei} = \frac{q_{oi} K_{Li} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^{N-1} K_{Lj} C_{ej}} \quad (۸-۳)$$

به طوریکه:

$$q_{ei} = \text{بار تعادلی روی جاذب}$$

$$q_{oi} = \text{ظرفیت جذب نهایی جاذب برای } i \text{ امین ماده شیمیایی}$$

$$K_{Lj} = \text{انرژی نسبی جذب ماده شیمیایی } i \text{ ام است و همچنین به عنوان ثابت تعادل شناخته می شود که}$$

معمولاً به طریقه تجربی اندازه گیری می شود.

$$C_{ei} = \text{غلظت تعادلی ماده شیمیایی } i \text{ ام در جریان پساب}$$

معادلات ایزوترم لانگمویر برای سیستم دارای دو ماده حل شونده بصورت زیر است [۱]:

$$q_1 = \frac{b_1 q_{m1} C_1}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2} \quad (۹-۳)$$

$$q_2 = \frac{b_2 q_{m2} C_2}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2} \quad (۱۰)$$

بطوریکه:

$$q_1: \text{بار تعادلی ماده اول روی جاذب}$$

$q_2$ : بار تعادلی ماده دوم روی جاذب

در این معادلات که معمولاً داده های چند جزئی به خوبی از آنها تبعیت نمی کنند، فرض می شود که این دو ماده حل شونده دقیقاً روی سایتهای یکسانی رقابت می کنند. هرچند که در برخی از سایتهای جذب سطحی رقابتی نیست. بنابراین جاین<sup>53</sup> و سنونیک<sup>54</sup> برای ارزیابی این واقعیت اصلاحاتی بر روی معادلات ایجاد کردند. این معادلات اصلاح شده بر این فرض استوار هستند که ماده حل شونده دارای سایتهای جذب سطحی برابر  $(q_{m1} - q_{m2})$  است که عبارتند از:

$$q_1 = \frac{(q_{m1} - q_{m2})b_1C_1}{1 + b_1C_1} + \frac{q_{m2}b_1C_1}{1 + b_1C_1 + b_2C_2} \quad (11-3)$$

$$q_2 = \frac{q_{m2}b_2C_2}{1 + b_1C_1 + b_2C_2} \quad (12-3)$$

اما درعمل، معادلات لانگمویر چند جزئی علی رغم شکل دقیق آنها مزیت محدودی دارند، چون معادلات لانگمویر با یک ماده حل شونده نیز به خوبی با داده های جذب سطحی فاز مایع مطابقت می کنند.

معادلات فروندلیچ برای سیستم دارای دو ماده حل شونده بصورت زیر است [۱]:

$$q_1 = \frac{a_1C_1^{1/n_1}}{b_1C_1^{1/n_1} + b_2C_2^{1/n_2}} \quad (13-3)$$

$$q_2 = \frac{a_2C_2^{1/n_2}}{b_1C_1^{1/n_1} + b_2C_2^{1/n_2}} \quad (14-3)$$

بطوریکه:

<sup>53</sup> -Jain

<sup>54</sup> -Snoeynik

1/n<sub>1</sub>: شدت جذب سطحی ماده حل شونده اول

1/n<sub>2</sub>: شدت جذب سطحی ماده حل شونده دوم

معادلات لانگمویر - فروندلیچ برای سیستم دارای دو جزء حل شونده عبارتند از:

$$q_1 = \frac{a_1 C_1^{1/n_1}}{1 + b_1 C_1^{1/n_1} + b_2 C_2^{1/n_2}} \quad (15-3)$$

$$q_2 = \frac{a_2 C_2^{1/n_2}}{1 + b_1 C_1^{1/n_1} + b_2 C_2^{1/n_2}} \quad (16-3)$$

چون شش پارامتر وجود دارد داده های چند جزئی به خوبی با این معادلات مطابقت می کنند. اکثر سیستمهای تصفیه عملی یا شامل یک آلاینده غالب (مانند فنول) بوده و معادلات ایزوترم با یک ماده حل شونده لازم دارند یا شامل مقادیر زیادی آلاینده هستند. به ندرت اتفاق می افتد که یک موقعیت چند جزئی شامل تنها دو ماده حل شونده باشد. بنابراین معادلات ایزوترم دو ماده حل شونده ذکر شده به ندرت مورد استفاده قرار می گیرند [۱].

### ۳-۷-۳- جذب سطحی چند لایه

همه موضوعات مورد بحث تاکنون تنها برای جذب سطحی تک لایه استفاده می شوند. در بیشتر سیستمهای واکنش دهنده، واکنش به یک لایه محدود می گردد و بنابراین برای فهم واکنشها، جذب سطحی اولین لایه بررسی می شود. جذب سطحی چند لایه به طور اساسی با جذب سطحی تک لایه متفاوت است. در اولین مقاله در این مورد، در سال ۱۹۳۸ برانر، امت و تیر اولین ایزوترم را برای جذب سطحی چند لایه ارائه دادند. این ایزوترم به معادله BET معروف است.

ایزوترم BET بر این فرض استوار است که مولکولها می توانند بیش از یک لایه ضخامت، بر روی سطح جاذب جذب شوند و سطح جاذب از سایتهای هم شکل تشکیل شده است که جذب سطحی در یک سایت بر جذب سطحی سایتهای مجاور تأثیر نمی گذارد. همچنین فرض می شود که انرژی جذب سطحی، اولین تک لایه را تشکیل می دهد، اما انرژی تراکم ماده جذب شونده مسئول جذب لایه های متوالی است.

معادله BET به فرم زیر بیان می شود [۱]:

$$\frac{x}{m} = \frac{ACX_m}{(C_s - C) \left[ 1 + (A-1) \frac{C}{C_s} \right]} \quad (3-17)$$

بطوریکه:

$x$  = مقدار ماده حل شده‌ای است که جذب شده (mg, moles)

$m$  = وزن جاذب (mg, gr)

$X_m$  = مقدار ماده حل شده‌ای که در تشکیل یک تک لایه کامل جذب شده است (mg/gr, moles/gr)

$C_s$  = غلظت اشباع ماده حل شده (moles/l, mg/l)

$C$  = غلظت ماده حل شده در محلول در لحظه تعادل (moles/l, mg/l)

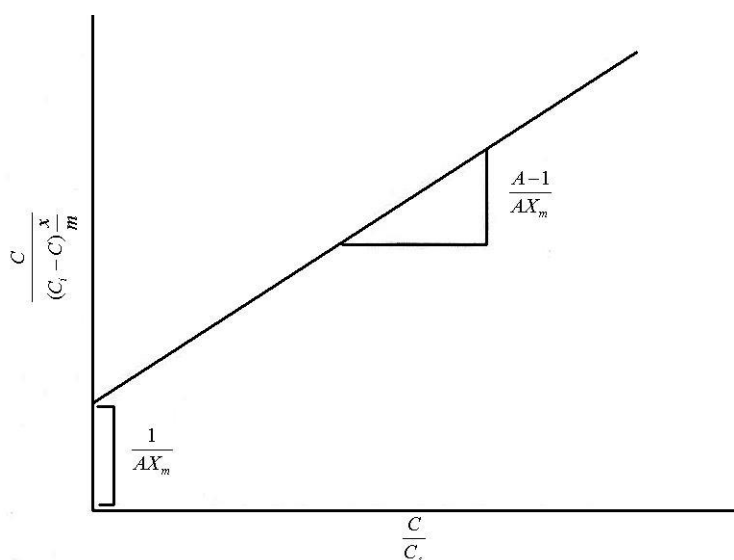
$A$  = ثابتی که انرژی برهمکنش بین ماده حل شده و سطح جاذب را شرح می‌دهد

با جابجا کردن معادله BET رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\frac{C}{(C_s - C) \frac{x}{m}} = \frac{1}{A(X_M)} + \frac{A-1}{AX_m} \left( \frac{C}{C_s} \right) \quad (3-18)$$

در این معادله در صورتیکه  $\frac{C}{(C_s - C) \frac{x}{m}}$  را نسبت به  $C/C_s$  رسم کنیم، یک خط راست بدست می آید که داری

شیب خط  $(A-1)/AX_m$  و عرض از مبدا  $1/AX_m$  می باشد. در شکل (۳-۴) نمونه خطی ایزوترم BET نشان داده شده است.



شکل ۳-۴- نمودار خطی مقادیر آزمایشگاهی BET [۱]

### ۳-۷-۴- پیش بینی ایزوترم:

به دلیل اینکه داده های ایزوترم همیشه به آسانی در دسترس نیست، مدل های مختلفی برای تخمین ظرفیت جذب بدون داده های آزمایشی ارائه گردیده اند. متداولترین مدل مورد استفاده تکنیکهای رابطه فعالیت ساختار کمی (QSAR<sup>55</sup>) می باشد. مانند: تئوری پتانسیل جذب سطحی دابینین - پلانی. تکنیک QSAR

<sup>55</sup> - Quantitative structure activity relationship

بر پایه دو فرض استوار است: با دانستن ایزوترم یک ماده شیمیایی روی یک جاذب، ایزوترم هر ماده شیمیایی دیگر (مشابه) را می توان محاسبه کرد و با دانستن ایزوترم یک ماده شیمیایی در دمای مورد نظر، ایزوترم در دماهای دیگر قابل محاسبه است. زمانی که داده های ایزوترم موجود باشد، تعدادی معادله با داده های تجربی باید رسم و مقدار بهینه بطور آماری اندازه گیری شود. اکثر برنامه های کامپیوتری حاوی برنامه های تجزیه ای هستند که شامل تطبیق خطی و غیر خطی می باشند. مقایسه ضریب همبستگی نمونه بین معادلات جذب سطحی مختلف، ایده خوبی به طراح می دهد که با بیشترین دقت ایزوترم جذب را پیش بینی کند. طراح باید مطمئن باشد که معادله ایزوترم مورد استفاده به خوبی، جذب سطحی را در محدوده شرایط کاربرد، مدل سازی کند [۵۳].

### ۳-۷-۵- سینتیک جذب

مطالعه سینتیک جذب یک پارامتر بسیار مهم در طراحی سیستم های مناسب برای تصفیه که بر اساس جذب کار می کنند، می باشد. جذب آلاینده ها از فاز مایع و انتقال آن به فاز جامد می تواند به خوبی توسط یک واکنش برگشت پذیر و تحت شرایط تعادلی بین دو فاز بیان گردد [۵۴].

به منظور بررسی اثرات سینتیک، معادله شبه درجه اول لاگ گرین<sup>۵۶</sup> می تواند جهت محاسبه ثابتهای سرعت به کار گرفته شود.

فرم معادله بصورت زیر می باشد [۲]:

$$\log(S_e - S_t) = \log S_e - \frac{K_{1.ad}}{2.303}(t) \quad (۱۹-۳)$$

<sup>۵۶</sup> -Lagergren pseudo – first order equation

بطوریکه:

$$S_e = \text{مقدار آلاینده جذب شده در حالت تعادل (mg/g)}$$

$$S_t = \text{مقدار آلاینده جذب شده در زمان } t \text{ (mg/g)}$$

$$t = \text{زمان (min)}$$

$$K_{1,ad} = \text{ثابت سرعت شبه مرتبه اول (min}^{-1}\text{)}$$

در بسیاری حالتها معادله (۳-۱۹) نمی تواند به خوبی و بطور کامل سینتیک فرآیند جذب را تشریح نماید. در این موارد از یک معادله شبه مرتبه دوم بصورت زیر استفاده می شود [۲]:

$$\frac{1}{S_t} = \frac{1}{K_{2,ad} S_e^2 t} + \frac{1}{S_e} \quad (3-20)$$

بطوریکه:

$$K_{2,ad} = \text{ثابت سرعت شبه مرتبه دوم (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$$

### ۳-۸- مدل سینتیکی

اکثر واکنشهای جذب و واجذب (دفع) سطحی را می توان توسط معادله زیر شرح داد [۵۵]:



به طوریکه:

$$K_a: \text{ثابت سرعت جذب سطحی}$$



$K_d$ : ثابت سرعت واجذب سطحی

A: جاذب موجود

C: ماده جذب شونده

A-C: مقدار ماده جذب شونده که بر روی جاذب جذب شده است

لانگمویر سینتیک جذب و واجذب را بصورت زیر بیان کرد:

$$r_a = K_a C(1 - \theta) \quad (22-3)$$

$$r_d = K_d \theta \quad (23-3)$$

بطوریکه  $\theta(Q/Q_0)$  کسر پوششی،  $C(0 \leq \theta \leq 1)$  غلظت تعادلی حل شونده،  $r_d, r_a$  سرعت جذب و واجذب سطحی می باشند.

از آنجا که ثابت تعادلی برای محاسبه ثابتهای سینتیک لازم است، ثابتهای جذب و واجذب را نمی توان بصورت مستقل اندازه گیری کرد. بنابراین در اینجا از روشی که توسط چانگ<sup>57</sup> و همکاران شرح داده شد، برای اندازه گیری ثابتهای جذب و واجذب سطحی بطور جداگانه استفاده شده است [۱].

$$\theta = K_0 t \quad (24-3)$$

$$\theta = \theta_e \quad (25-3)$$

با ترکیب دو معادله بطوریکه  $t_{ie}$  زمان تعادلی اولیه باشد، داریم:

$$t_{ie} = \frac{\theta_e}{K_0} \quad (26-3)$$

با قرار دادن  $\theta$  از معادله ۲۴-۳ در ۲۲-۳ و ۲۳-۳ خواهیم داشت:

$$r_a = K_a C(1 - K_0 t) \quad (27-3)$$

$$r_a = K_d K_0 t \quad (28-3)$$

اگر در هنگام تعادل  $r_d$  و  $r_a$  با هم مساوی باشند داریم:

$$K_a C(1 - K_0 t) = K_d K_0 t \quad (29-3)$$

کسر پوششی تعادلی ( $\theta_e$ ) را می توان به صورت ریاضی بیان کرد:

$$\theta_e = \int_0^{t_{ie}} (r_a - r_d) dt \quad (30-3)$$

با جایگزینی  $r_a$  و  $r_d$  از معادلات ۲۷-۳ و ۲۸-۳ خواهیم داشت:

$$\theta_e = \int_0^{t_{ie}} [K_a C(1 - K_0 t) - K_d K_0 t] dt \quad (31-3)$$

پس از انتگرالگیری معادله را مرتب کرده و با جایگزینی  $K_a C$  از معادله ۲۹-۳ معادله زیر حاصل می شود:

$$\theta_e = \frac{1}{2} K_a C t_{ie} \quad (32-3)$$

$$\theta_e = \frac{1}{2} K_d \frac{K_0 (t_{ie})^2}{1 - K_0 t_{ie}} \quad (33-3)$$

همچنین با ترکیب معادله ۲۶-۳ با ۳۲-۳ و ۳۳-۳،  $K_d$  و  $K_a$  به فرم زیر بیان می شوند:

$$K_a = \frac{2K_0}{C} \quad (34-3)$$

$$K_d = \frac{2(1 - K_0 t_{ie})}{t_{ie}} \quad (35-3)$$

می توان انرژی فعالسازی جذب و واجذب سطحی را جداگانه با استفاده از معادله آرنیوس محاسبه کرد:

$$K_a = Ae^{(-E_a/RT)} \quad (36-3)$$

$$K_d = Ae^{(-E_d/RT)} \quad (37-3)$$

به طوریکه:

$E_a$  و  $E_b$  = انرژی فعالسازی جذب و دفع سطحی است

$A$  = فاکتور فرکانس

$R$  = ثابت عمومی گازها

$T$  = دمای مطلق

### ۳-۹- پارامترهای ترمودینامیک

برای توضیح اثر جذب می توان از پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات در انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ),

آنتالپی استاندارد ( $\Delta H$ ) و آنتروپی ( $\Delta S$ ) استفاده کرد، که طبق روابط زیر محاسبه می شوند:

$$\Delta G = -RT \ln K_{ad} \quad (38-3)$$

بطوریکه:

$K_{ad}$  = ثابت تعادلی جذب سطحی (از مدل لانگمویر)

$T$  = دمای مطلق

$R$  = ثابت عمومی گازها

ارتباط بین  $K_{ad}$  و پارامترهای ترمودینامیک  $\Delta H$  و  $\Delta S$  توسط معادله وانت هوف بیان می شود [۱]:

$$\ln K_{ad} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3-39)$$

مقدار مثبت  $\Delta H$ ، بیانگر طبیعت گرماگیر فرآیند جذب سطحی و مقدار منفی آن طبیعت گرمازای فرآیند را

نشان می دهد. مقدار منفی  $\Delta G$ ، بیانگر خودبخودی بودن فرآیند جذب سطحی و مقدار مثبت  $\Delta S$ ، افزایش

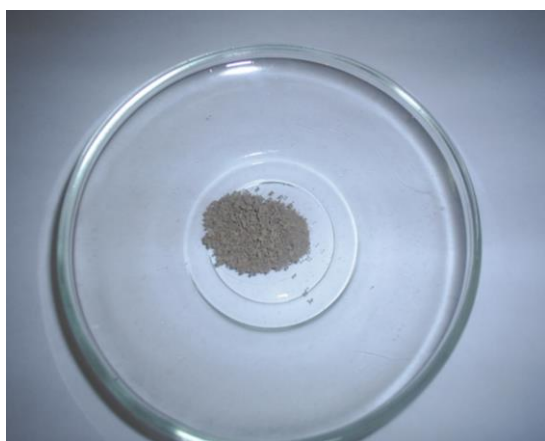
بی نظمی را در رویارویی دو فاز جامد - محلول در طول فرآیند جذب سطحی را نشان می دهد [۱، ۴۹]

در دهه های گذشته کربن فعال رایج ترین و قوی ترین جاذبی بود که برای جذب سطحی آلاینده ها مورد استفاده قرار می گرفت، ولی به دلیل گرانی و مشکلاتی که در تهیه آن وجود داشت، محققان را به آن واداشت که جاذبه های دیگری جایگزین آن کنند که علاوه بر کارایی مناسب، ارزانتر بوده و تهیه آن آسانتر باشد که یکی از این جاذبه ها گل قرمز می باشد. گل قرمز بعنوان باطله، محصول فرعی در فرآیندهای تولید آلومینیم در کارخانجات آلومینیم سازی می باشد. در فرآیند تولید آلومینیم محصول فرعی گل قرمز از استحصال کانه بوکسیت تولید می شود. گل قرمز شامل ترکیبات هماتیت، روتیل، سیلیس، گیبسیت، کلسیت و مقدار کمی مواد قابل اشتعال می باشد. در این تحقیق از گل قرمز تولیدی در کارخانه آلومینا جاجرم استفاده شده است. نفوذ پذیری بالای گل قرمز، ارزانی و حجم تولیدی وسیع، آنرا بعنوان جایگزین مناسبی برای کربن فعال معرفی می کند. به همین دلیل لزوم مطالعات فراوان برای جذب آلاینده ها از پسابهای صنایع مختلف توسط گل قرمز احساس می شود. در این پایان نامه از گل قرمز به عنوان جاذب در فرم فعال شده استفاده شده است.

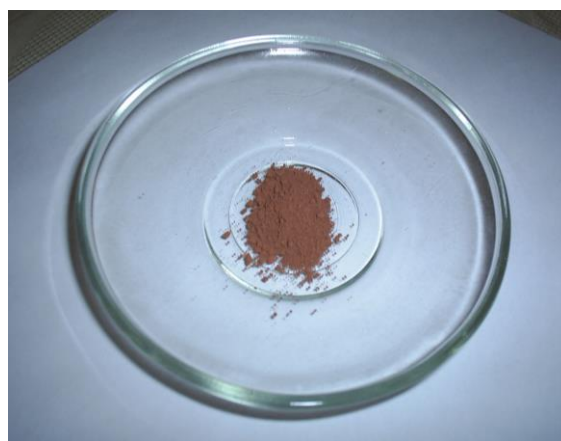
#### ۴-۲- روش فعال سازی

مقدار دو کیلوگرم گل قرمز از باطله های کارخانه آلومینا جاجرم تهیه گردید. این مقدار در دو برابر آب مقطر شستشو داده شد تا کاملاً خنثی شود. در نهایت نمونه به کمک جت و قیف بوختر صاف شده و در آون در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  خشک گردید. نمونه خشک شده با اسید کلریدریک ۲۰٪ مخلوط شده و به مدت ۲۰ دقیقه جوشید. سپس محلول حاوی گل قرمز و اسید به کمک جت و قیف بوختر صاف شد و مجدد با آب به خوبی شسته شد. گل شسته شده دوباره در آون در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت خشک شد و در قوطی های در

بسته قرار گرفت تا برای آزمایشهای جذب استفاده گردد. شکلهای ۱-۴ و ۲-۴ نمونه گل قرمز در فرمهای اولیه و فعال شده را نشان می دهند.



شکل ۲-۴- گل قرمز در فرم فعال شده



شکل ۱-۴- گل قرمز در فرم اولیه

### ۳-۴- آنالیز نمونه های گل قرمز

جهت بررسی مشخصات گل قرمز قبل و بعد از عملیات فعال سازی و مقایسه تغییرات ناشی از این عملیات بر روی نمونه های گل قرمز در این دو حالت، ساختار آنها بوسیله دستگاه های FTIR، SEM، XRD و BET مورد مطالعه قرار گرفت که در ادامه این بخش به بررسی نتایج حاصل از این دستگاه ها خواهیم پرداخت.

### ۴-۳-۱- آنالیز FTIR<sup>58</sup>

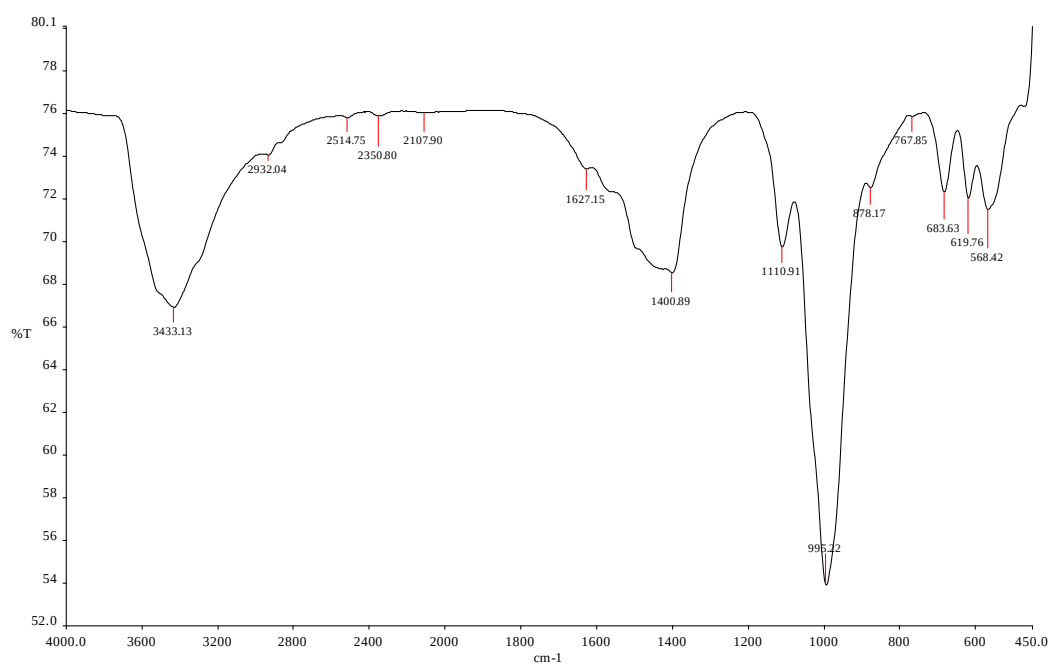
<sup>58</sup> -Fourier Transform Infra Red

آنالیز به روش FTIR به منظور مشخص کردن خصوصیات سطح جاذب در محدوده ۴۵۰ تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  توسط دستگاه Spectrumone انجام گرفت. در شکل‌های ۳-۴ و ۴-۴ طیف FTIR به ترتیب برای گل قرمز در شکل اولیه و شکل فعال شده نشان داده شده است. موقعیتهای پیک برای گل قرمز اولیه در نقاط:

$3433/13$ ،  $1400/89$  و  $995/22\text{ cm}^{-1}$  در شکل ۳-۴ به وضوح دیده می شود. برای گل قرمز در شکل اولیه پیک  $3433/13\text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش کششی گروه H-O-H آب، پیک  $1400/89\text{ cm}^{-1}$  حاصل ارتعاش گروه C-H و پیک  $995/22\text{ cm}^{-1}$  حاصل ارتعاش گروه C=C آلکن ها می باشند.

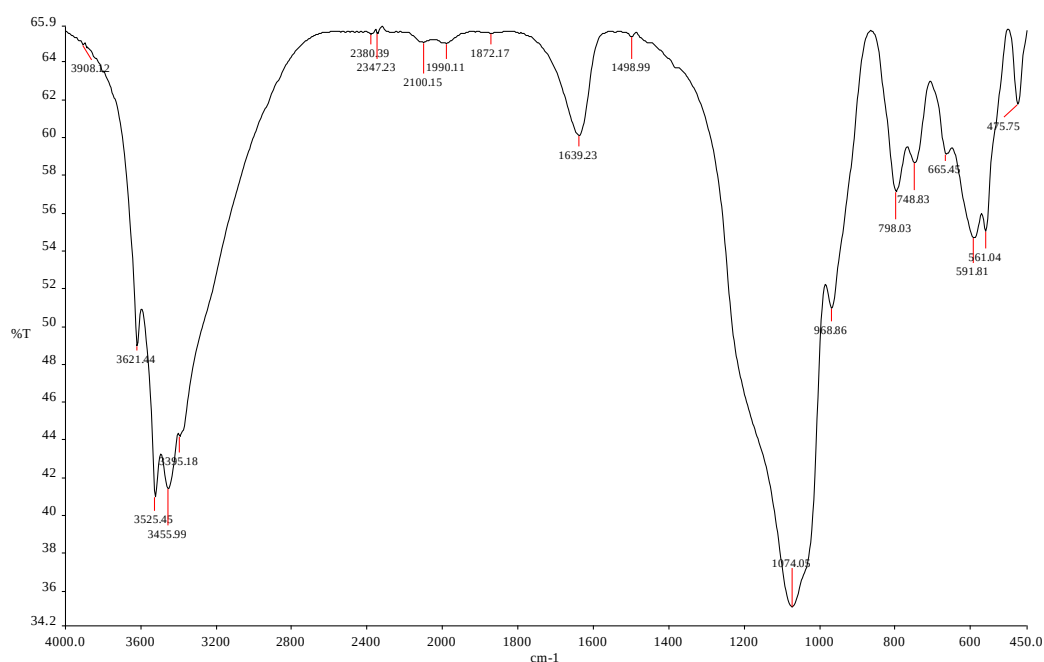
موقعیتهای پیک برای گل قرمز در شکل فعال شده در نقاط:

$3621/44$ ،  $3525/45$ ،  $3455/99$ ،  $3395/18$  و  $1074/05\text{ cm}^{-1}$  در شکل ۴-۴ دیده می شود که این پیکها باندهای اصلی جذب محسوب می شوند. پیک  $3621/44\text{ cm}^{-1}$  ناشی از گروه آزاد فنولی (O-H)، پیکهای  $3525/45$  و  $3455/99\text{ cm}^{-1}$  حاصل باند آزاد H مربوط به گروه O-H، پیک  $3395/18\text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش کششی C-H آلکین ها و پیک  $1074/05\text{ cm}^{-1}$  حاصل ارتعاش گروه C=C آلکن ها می باشند.



شکل ۴-۳- طیف FTIR گل قرمز اولیه





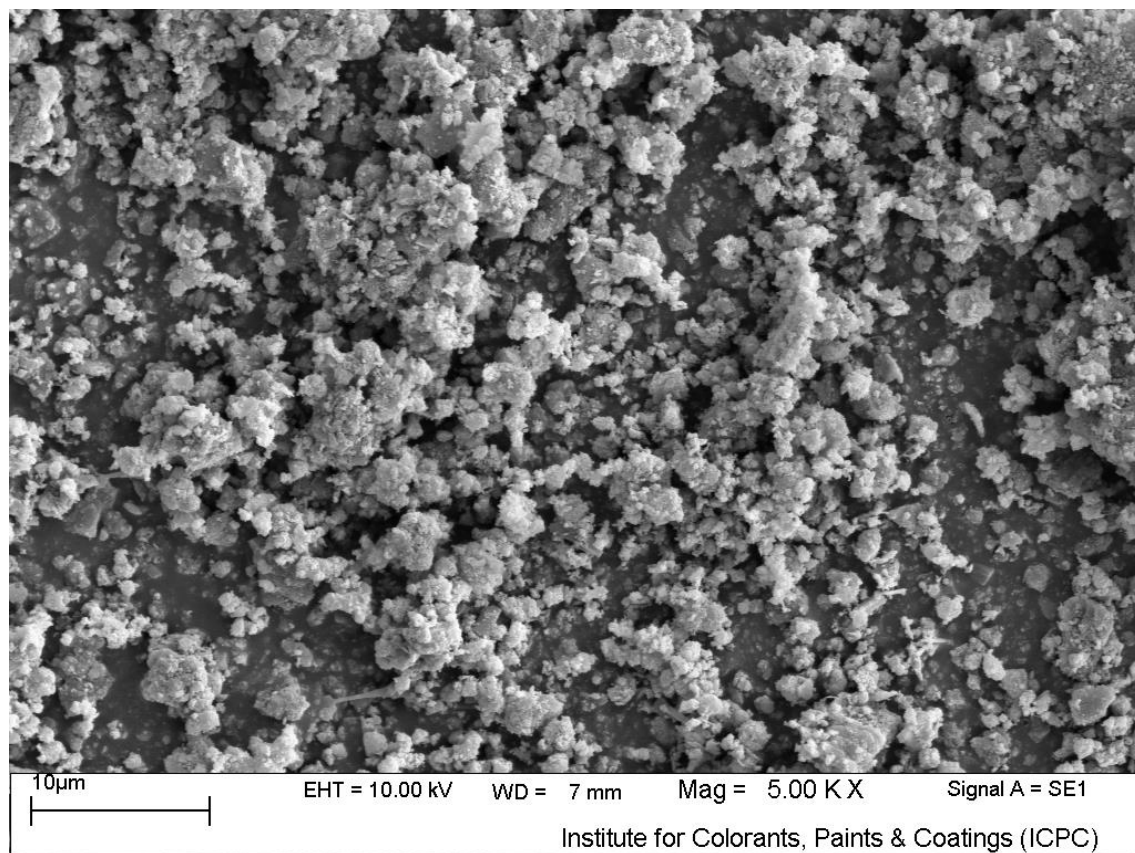
شکل ۴-۴- طیف FTIR گل قرمز فعال شده

#### ۴-۳-۲- آنالیز $^{59}\text{SEM}$

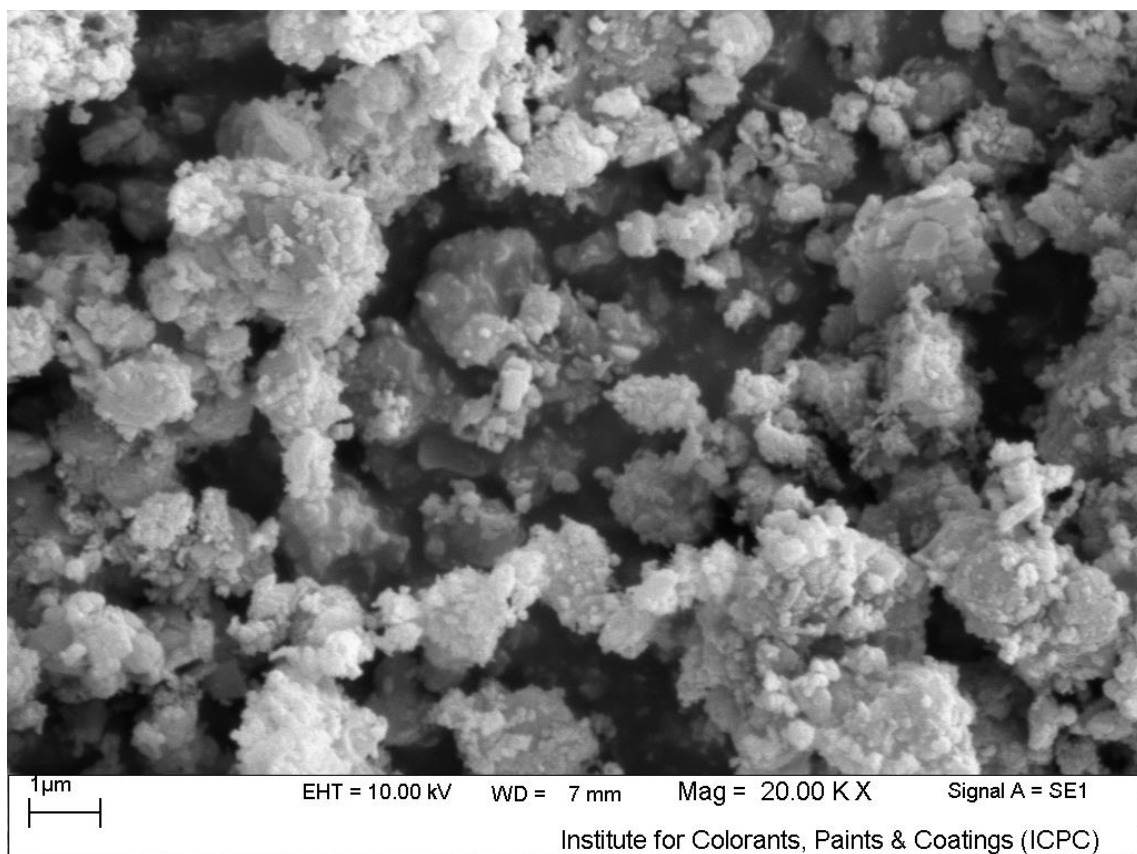
تصاویر SEM از سطح گل قرمز اولیه و فعال شده توسط میکروسکوپ الکترونی LEO1455VP گرفته شده

است. شکل‌های ۴-۵ تا ۴-۱۰ این تصاویر را که از سطح گل قرمز در فرم اولیه و فعال شده قبل از فرآیند

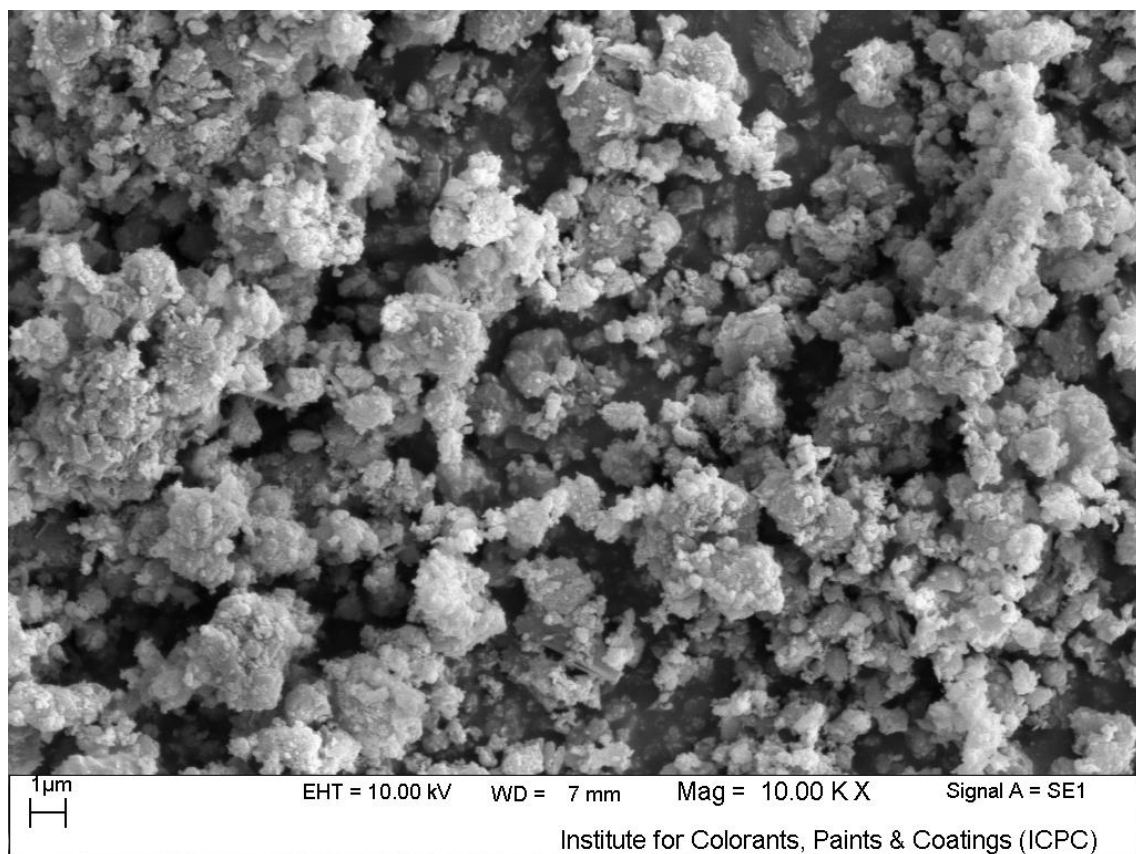
جذب گرفته شده، نشان می‌دهند.



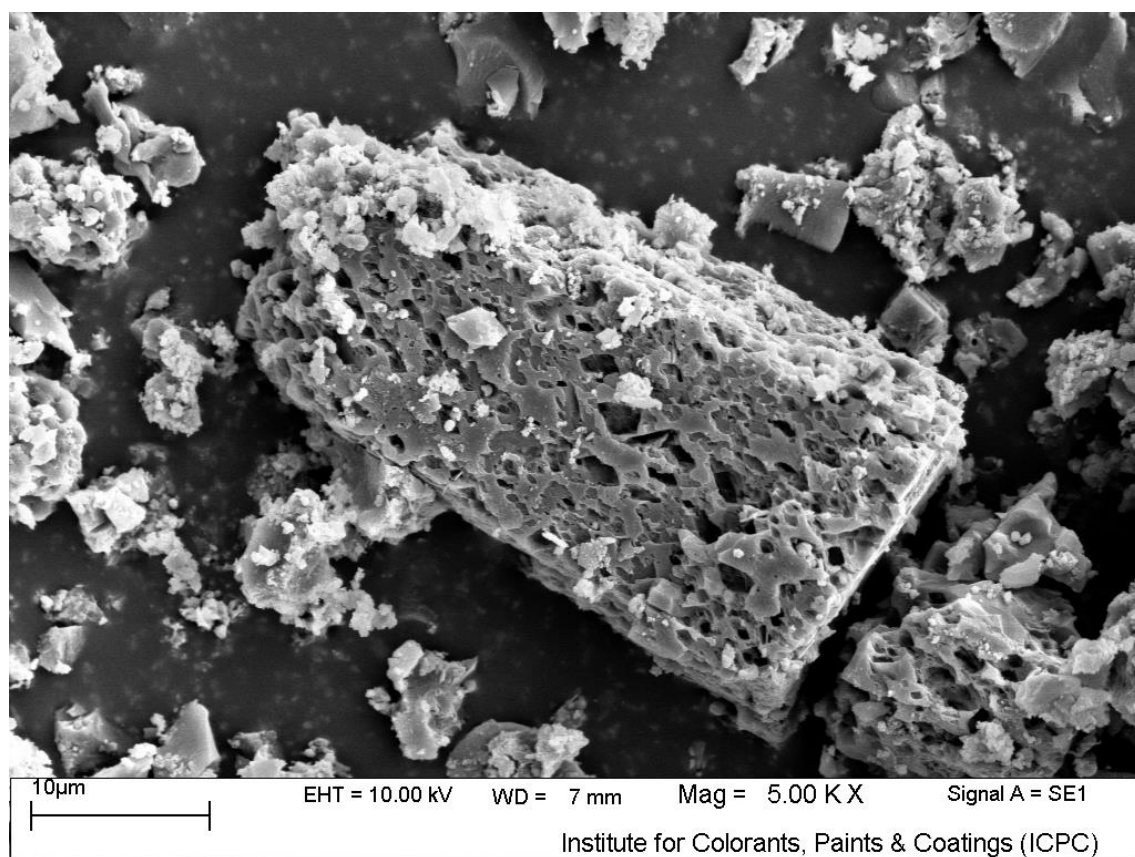
شکل ۴-۵- تصویر SEM از سطح گل قرمز اولیه با اندازه  $10\ \mu m$



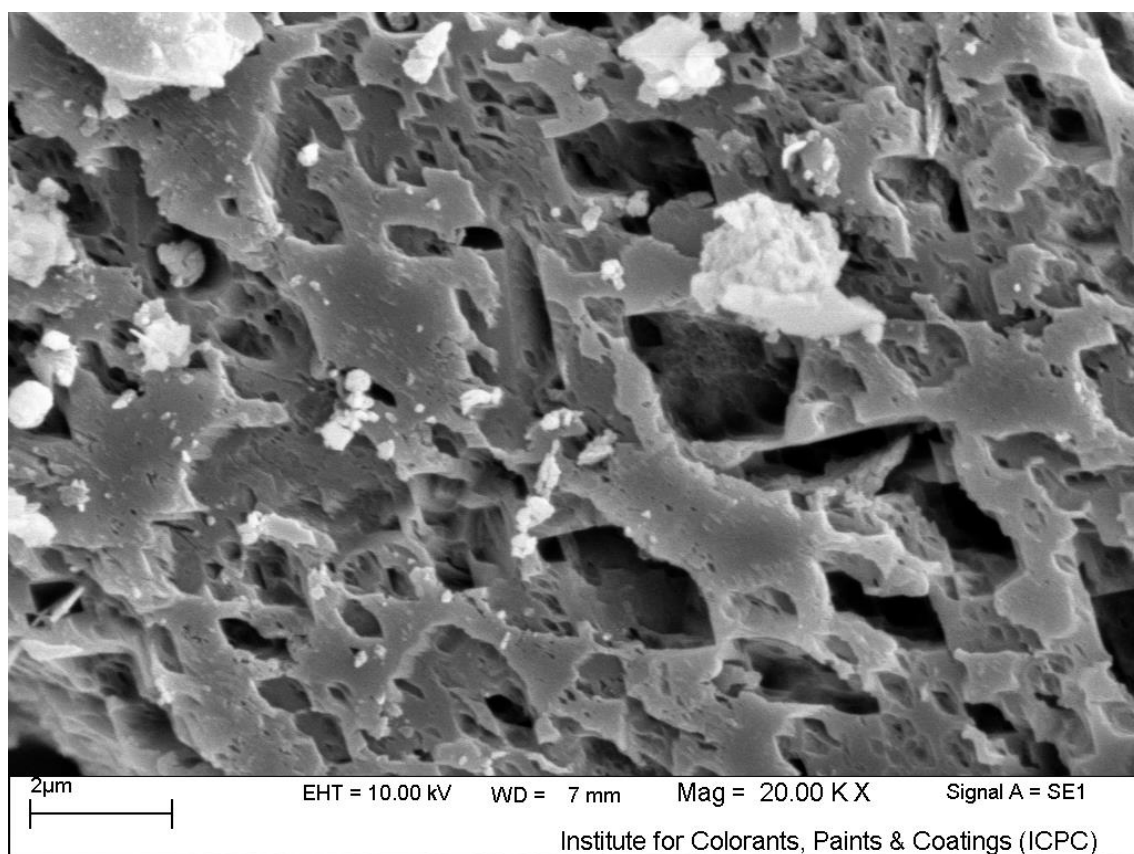
شکل ۴-۶- تصویر SEM از سطح گل قرمز اولیه با اندازه  $1 \mu m$



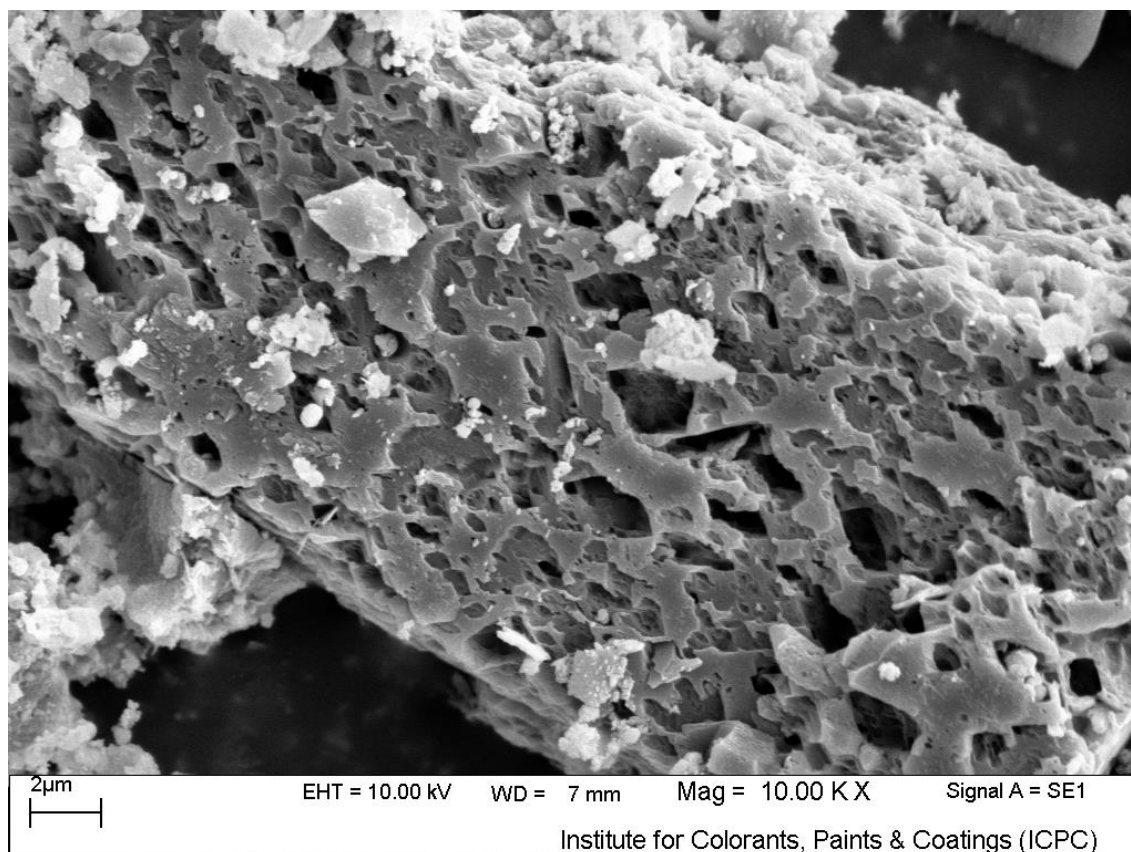
شکل ۴-۷- تصویر SEM از قسمت دیگری از سطح گل قرمز اولیه با اندازه  $1 \mu\text{m}$



شکل ۴-۸- تصویر SEM از سطح گل قرمز فعال شده با اندازه  $10\ \mu m$



شکل ۴-۹- تصویر SEM از سطح گل قرمز فعال شده با اندازه ۲  $\mu$ m

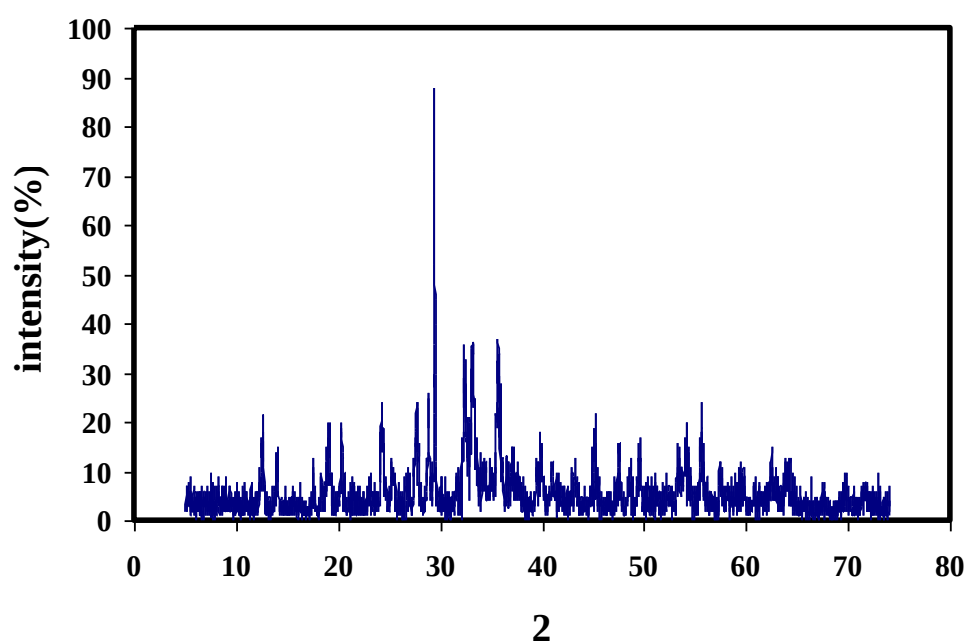


شکل ۴-۱۰- تصویر SEM از قسمت دیگری از سطح گل قرمز فعال شده با اندازه  $2 \mu m$

همانگونه که در تصاویر مشاهده می شوند، گل قرمز در شکل فعال شده نسبت به گل قرمز اولیه دارای خلل و فرج های بسیاری می باشد که وجود این خلل و فرج ها، گل قرمز فعال شده را به یک جاذب مناسب برای فرآیند جذب سطحی تبدیل می کند. همچنین مشخص است که عملیات شستشو با اسید مواد زائد را از روی ماتریکس اصلی گل جدا و حذف نموده است که این مورد به وضوح در مقایسه شکل های (۴-۸) الی (۴-۱۰) با شکل های (۴-۵) الی (۴-۷) مشهود است.

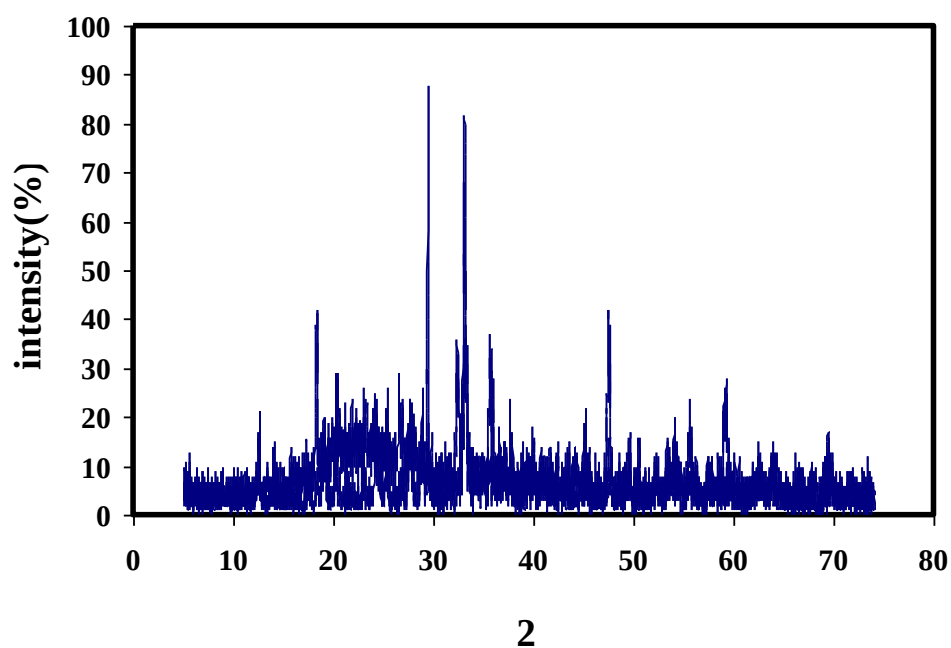
۴-۳-۳- آنالیز  $^{60}\text{XRD}$ 

ترکیب شیمیایی گل قرمز در شکلهای اولیه و فعال شده توسط روش دیفراکتومتری اشعه X ( $\text{XRD}$ ) مورد تجزیه قرار گرفت که نتایج بدست آمده در شکلهای ۴-۱۱ و ۴-۱۲ و جداول ۴-۱ و ۴-۲ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۱- نمودار  $\text{XRD}$  برای گل قرمز اولیه





شکل ۴-۱۲- نمودار XRD برای گل قرمز فعال شده

جدول ۴-۱- ترکیب شیمیایی گل قرمز اولیه توسط روش XRD

| فازهای اصلی                                                         | فازهای فرعی                                                                                                                                                                                                        |
|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Calcite ( $\text{CaCO}_3$ )<br>Hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) | Kaolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ )<br>Perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ )<br>Concrinite ((Na Ca Al)(Si<br>Al) O (CO). $3\text{H}_2\text{O}$ )<br>Gibbsite<br>( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )(Trace) |

جدول ۴-۲- ترکیب شیمیایی گل قرمز فعال شده توسط روش XRD

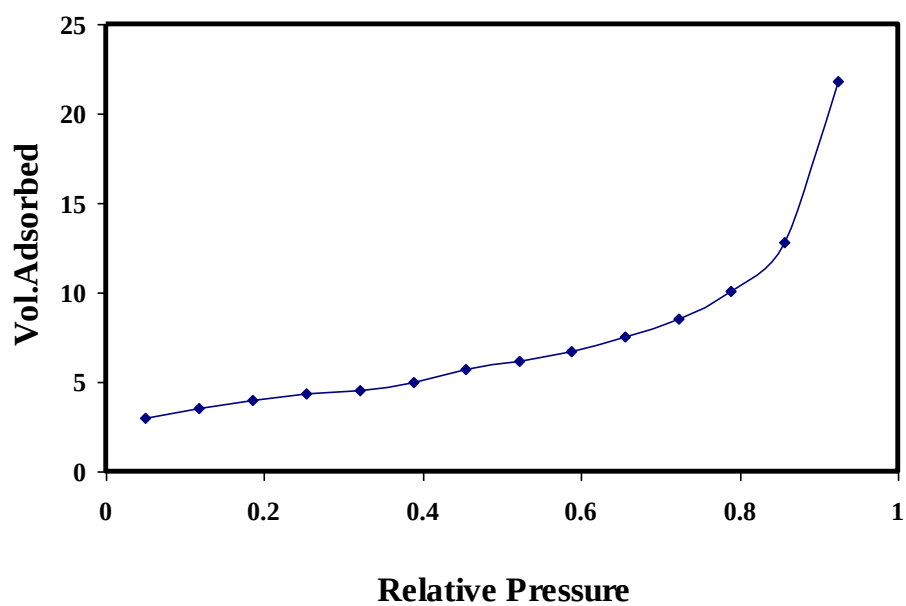
| فازهای اصلی                           | فازهای فرعی                     |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| Gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) | Perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ) |

شکلهای ۴-۱۱ و ۴-۱۲ نمودارهای XRD تهیه شده برای گل قرمز اولیه و فعال شده را نشان می دهند. با استفاده از نرم افزار XRD، می توان کانیه های موجود در این دو نمودار را مشخص کرد. بعنوان مثال در نمودار XRD برای گل قرمز اولیه در  $2\theta=36^\circ$  کانی همتایت و در  $2\theta=29^\circ$  کانی کلسیت، در نمودار XRD برای گل قرمز فعال شده در  $2\theta=49^\circ$  کانی گیبسیت و در  $2\theta=33^\circ$  کانی پروسکیت به وضوح مشاهده می شود. بنابراین با توجه به شکل ۴-۶ و جدول ۴-۲ بطور کامل مشخص است که افزایش قدرت جذب گل قرمز پس از عملیات فعال سازی به دلیل تبدیل فاز گیبسیت از حالت فاز فرعی به اصلی و افزایش درصد آن در داخل جاذب است. این فاز دارای عامل OH است که آن نیز اصلی ترین عامل جهت جذب سطحی ترکیبات محلول بر روی سطح جامد می باشد.

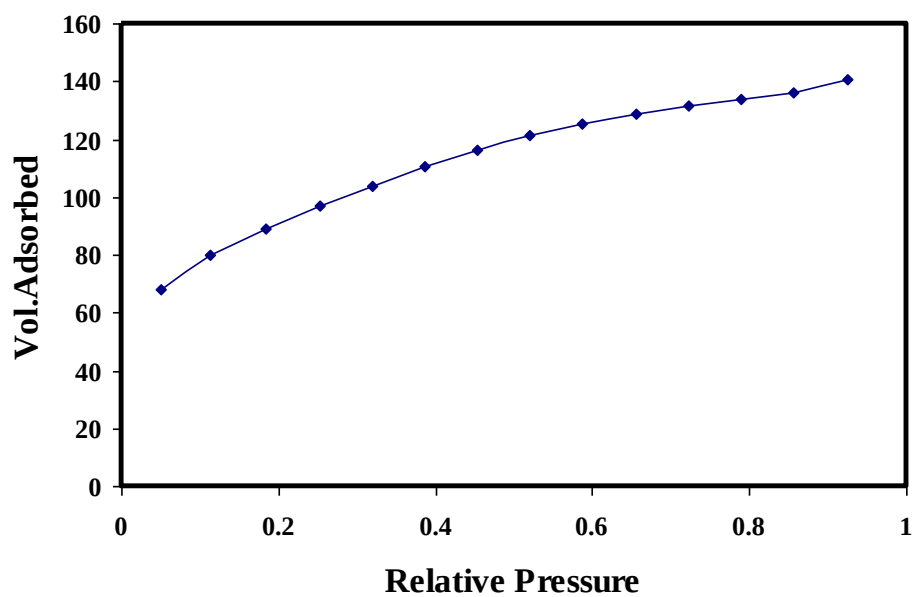
#### ۴-۳-۴- آنالیز BET<sup>61</sup>

روش BET که یک آزمایش استاندارد و پر کاربرد در فرآیند جذب سطحی برای تعیین مساحت سطح، حجم حفرات و توزیع اندازه حفرات جاذب است، بر روی نمونه ها انجام گرفت. شکلهای ۴-۱۳ و ۴-۱۴ نمودار BET را برای گل قرمز در فرمهای اولیه و فعال شده برحسب حجم جذب شده نسبت به فشار نسبی نشان می دهند.

<sup>61</sup> - Brunauer Emmett and Teller



شکل ۴-۱۳- نمودار BET برای گل قرمز اولیه



شکل ۴-۱۴- نمودار BET برای گل قرمز فعال شده

طبق نتایج بدست آمده از این آزمایش اندازه مساحت سطح در گل قرمز اولیه  $14/8154 \text{ m}^2/\text{g}$  و در گل قرمز فعال شده  $320/8649 \text{ m}^2/\text{g}$  است.

با توجه به نتایج بدست آمده از آنالیزهای گل قرمز در فرمهای اولیه و فعال شده، گل قرمز فعال شده جاذب مناسبتری برای آزمایشهای جذب سطحی تشخیص داده شده است.

## ۵-۱- مقدمه

در حال حاضر در پسابهای بسیاری صنایع، مواد رنگزا چهره ناخوشایندی را برای رودخانه ها و دیگر اکوسیستمهای طبیعی ایجاد کرده اند. پسابهای رنگی، حاصل فرآیندهای صنعتی صنایع نساجی، کاغذ سازی، پلاستیک سازی، چرم سازی، صنایع غذایی و کارخانجات فرآوری مواد معدنی هستند [۴۷،۴۸،۵۴].

آبهای آلوده با رنگزاهای موجود در پسابها، نگرانی اصلی در چند دهه اخیر بوده است. رنگها به علت ساختار پیچیده مولکولی و پایداری در مقابل نور، گرما و تجزیه بیولوژیکی، با روشهای معمول تصفیه پساب به آسانی حذف نمی شوند. یکی از روشهای مهم و کم هزینه برای رنگبری رنگزاهای نساجی موجود در آب های

سطحی و زیرزمینی، استفاده از روش جذب سطحی می باشد. در چند دهه اخیر محققین تلاشهای بسیاری در جهت حذف رنگزها از پساب صنایع انجام داده‌اند که در این راستا از جاذبهایی از جمله کربن فعال، زئولیت، خاک اره، رسها، چیتوسان و کمتر گل قرمز استفاده کرده‌اند.

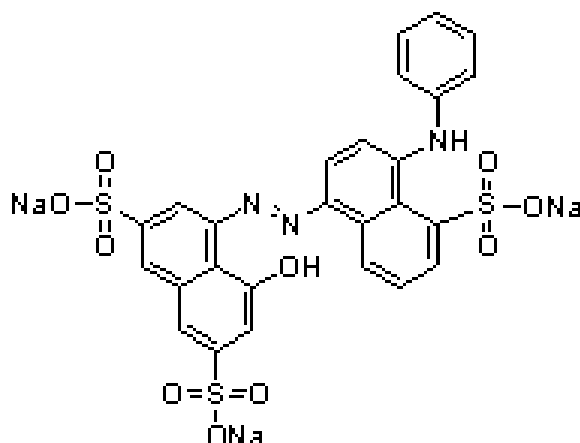
هزینه پارامتر بسیار مهمی برای بکارگیری و استفاده از جاذب است. همانطور که در فصل چهارم ذکر شد، گل قرمز یک ماده معدنی و ارزان قیمت است. بر همین اساس هدف از این تحقیق بررسی قابلیت‌های فیزیکی و شیمیایی گل قرمز بعنوان یک جاذب است تا در صورت مثبت گزارش شدن این قابلیت‌ها از این ماده معدنی برای تصفیه پسابهای حاصل از صنایع نساجی استفاده شود که لازمه این امر مهم بررسی ویژگیهای جذب و ایزوترمهای جذب گل قرمز برای پسابهای صنعتی است.

در این فصل آزمایشات جذب سطحی رنگزای آلی اسیدی آبی ۹۲ بر روی گل قرمز انجام گرفت.

## ۵-۲- آزمایش

### ۵-۲-۱- مواد و وسایل:

مقدار مشخصی گل قرمز فعال شده، رنگزای اسیدی آبی ۹۲ از شرکت سیبا خریداری شد و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۵-۱ ساختار این رنگزا نشان داده شده است.



شکل ۵-۱- ساختار رنگزای اسیدی آبی ۹۲

برای توزین نمودن نمونه ها از ترازوی مدل Sartorius-d=0.1 (max 120g)، برای هم زدن نمونه ها از دستگاه جارتست مدل FC6S-VELP و دستگاه استیرر مغناطیسی زاگ شیمی، برای تعیین میزان جذب رنگزا از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل CECIL2021، برای حذف کلوئیدهای موجود در نمونه ها از دستگاه سانتریفوژ مدل Hettich EBA20 و برای تنظیم pH محلول از دستگاه pH متر مدل Metrohm 713 مجهز به سنسور دما استفاده گردید. دیگر مواد شیمیایی مورد استفاده (سود و اسید کلریدریک برای تنظیم pH) از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

## ۵-۲-۲- روش آزمایش

پارامترهایی که در فرآیند رنگبری توسط جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفتند عبارتند از:

- مقدار جاذب
- غلظت رنگزا
- زمان
- pH

## • دما

در ابتدا هر کدام از پارامترهای مؤثر در جذب سطحی به تنهایی مورد بررسی قرار گرفتند و کارایی جاذب برای رنگزای مورد مطالعه تعیین شد. سپس با تغییر یک فاکتور و ثابت نگه داشتن بقیه پارامترها مقدار بهینه آن مشخص شد و در نهایت با فراهم کردن کلیه شرایط برای جاذب، میزان جذب نهایی معین گردید. رنگزای مورد مطالعه در آزمایش به غلظت های مورد نظر (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر) رسانده شده که با آب مقطر بدین شرح رقیق گردید: ابتدا ۰/۲۵ گرم از رنگزا با ترازو وزن گردید و با قیف داخل ارلن CC ۲۵۰ ریخته شده است و با آب مقطر به حجم رسید، تا بدین ترتیب محلول رنگزا با حجم ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. در مرحله بعد با رقیق کردن محلول توسط آب مقطر، غلظت های مورد نظر تأمین گردید. با استفاده از اسید کلریدریک ۱M و سود ۰/۱M pH محلول روی عدد ۲ تنظیم گردید. پس از این مرحله مقدار خاصی از جاذب به محلول اضافه گردید و در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتیگراد) روی دستگاه استیرر هم زده شد. پس از این مرحله برای جلوگیری از خطاهای ناشی از وجود کلوئیدها در نمونه های گرفته شده، نمونه ها به مدت ۵ دقیقه در دستگاه سانتریفوژ قرار گرفته و با دور ۴۰۰۰ rpm تحت اثر نیروی گریز از مرکز واقع گردید. غلظت رنگزای باقی مانده در محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر تابشی با طول موج حداکثر ( $\lambda_{max}$ ) اندازه گیری شد.

درصد جذب (A%) و میزان رنگزای جذب شده  $q_e$  طبق معادلات زیر محاسبه شد [۴۷]:

$$A(\%) = \frac{C_{int} - C_{fin}}{C_{int}} \times 100 \quad (۱-۵)$$

$$q_e = (C_{int} - C_{fin}) \times \frac{V}{m} \quad (۲-۵)$$

بطوریکه:

$A$  = مقدار درصد جذب رنگزا

$C_{int}$  = غلظت رنگزای اولیه

$C_{fin}$  = غلظت رنگزای نهایی

$V$  و  $m$  = به ترتیب حجم محلول رنگزا (میلی لیتر) و وزن جاذب (گرم)

### ۵-۲-۳- نتایج و بحث

#### ۵-۲-۳-۱- تأثیر اندازه ذرات جاذب

به منظور بررسی اثر تغییر اندازه ذرات گل قرمز فعال شده بر فرآیند جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲، جاذب

با محدوده اندازه های ۶۰-۱۲۰، ۱۷۰-۱۲۰، ۲۰۰-۱۷۰ و ۳۲۵-۲۰۰ مش، توسط دستگاه شیکر مدل

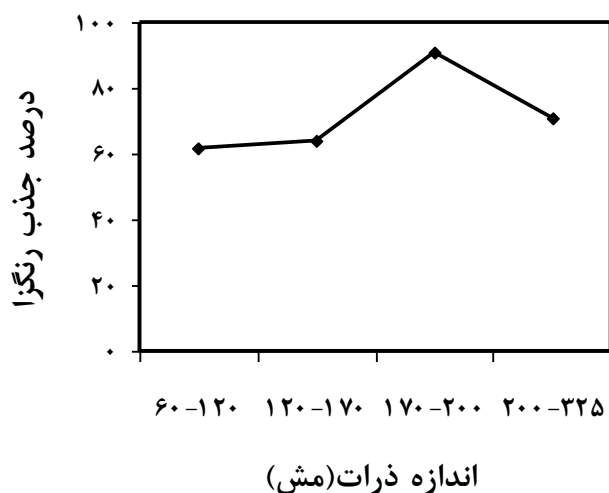
Analysette 3 pro مورد بررسی قرار گرفتند.

شکل ۵-۲ نمودار درصد جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی گل قرمز فعال شده را برحسب اندازه

های فوق نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، ذرات با اندازه ۱۷۰-۲۰۰ مش بیشترین درصد جذب

رنگزا بر روی گل قرمز فعال شده را دارا هستند.





شکل ۵-۲- نمودار درصد جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی

گل قرمز فعال شده بر حسب اندازه ذرات

### ۵-۲-۳-۲- تأثیر غلظت جاذب و زمان تماس

وابستگی میزان جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ به غلظت گل قرمز فعال شده در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  در وزنهای

متفاوتی بدین شرح بررسی گردید:

مقادیر ۰/۰۰۸، ۰/۰۱۶، ۰/۰۳۲، ۰/۰۶۴ و ۰/۱۲۸ گرم گل قرمز فعال شده در زمانهای ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰

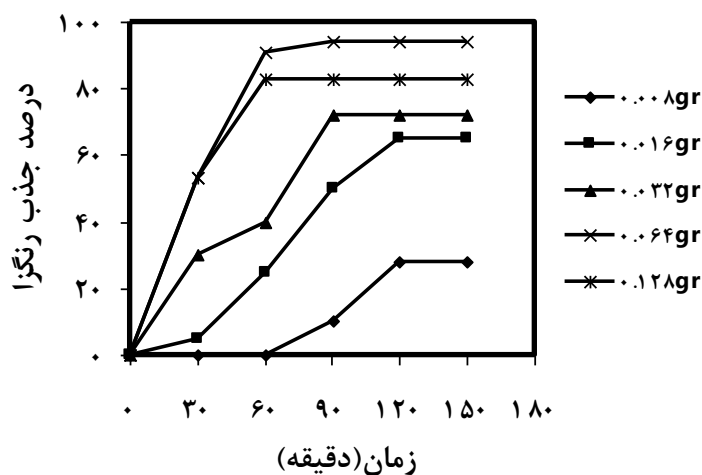
و ۱۵۰ دقیقه تحت آزمایش قرار گرفت.

شکل ۵-۳ نمودار درصد جذب رنگزا بر روی گل قرمز فعال شده برای مقادیر مختلف جاذب نسبت به

زمان را نشان می دهد. حذف رنگزا از فاز آبی در زمانهای ابتدایی تماس، سریع می باشد و با گذشت زمان به

مقدار ثابتی می رسد. با توجه به میزان درصد جذب رنگزای بدست آمده برای مقادیر مذکور جاذب، مقدار

۰/۰۶۴ گرم گل قرمز فعال شده که بیشترین رنگبری را نشان می دهد برای جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ در نظر گرفته شد تا در مراحل بعدی آزمایش از این مقدار استفاده شود.



شکل ۵-۳- نمودار درصد جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲

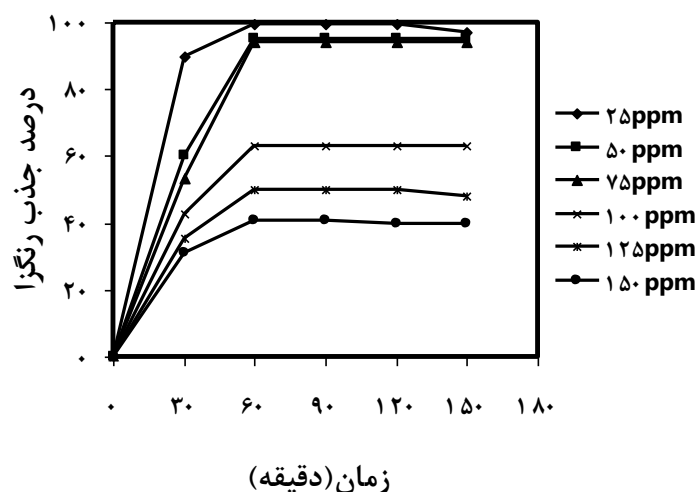
توسط گل قرمز فعال شده بر حسب زمان

### ۵-۲-۳- تأثیر غلظت رنگزا

تغییر غلظت رنگزای اولیه بر فرآیند جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ توسط جاذب گل قرمز فعال شده برای غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر در دمای ۲۵°C، دور سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm و pH = ۲، مورد بررسی قرار گرفت.

شکل ۵-۴ نمودار درصد جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی گل قرمز فعال شده را برای غلظت‌های فوق‌الذکر نسبت به زمان نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش غلظت از ۲۵ تا ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر درصد حذف رنگزا کاهش می یابد. اما از آنجایی که مقدار جذب رنگزا برای سه غلظت ۲۵، ۵۰

و ۷۵ میلی گرم بر لیتر نزدیک به هم می باشند، غلظت ۷۵ میلی گرم بر لیتر با مقدار جذب ۹۴٪ برای آزمایشهای بعدی انتخاب شد.



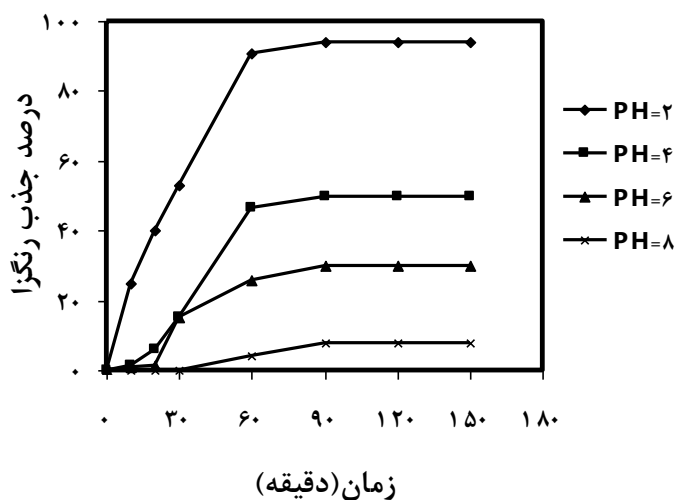
شکل ۵-۴- نمودار درصد جذب رنگزای اسید آبی ۹۲ بر روی گل قرمز

فعال شده برای غلظتهای مختلف نسبت به زمان

#### ۵-۲-۳-۴- تأثیر pH

pH محلولها پارامتر بسیار مهمی در جذب رنگزا توسط جاذب است. تغییرات pH برای pH های ۲، ۴، ۶ و ۸ توسط جاذب گل قرمز فعال شده در دمای ۲۵ °C، دور سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm و غلظت ۷۵ میلی گرم بر لیتر رنگزای اسیدی آبی ۹۲ مورد بررسی قرار گرفت.

شکل ۵-۵ نمودار درصد جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی گل قرمز فعال شده را برای pH های مذکور نسبت به زمان نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش pH مقدار جذب کاهش می یابد، در نتیجه pH=۲ با مقدار جذب ۹۴٪، به عنوان مقدار بهینه تشخیص داده شد.



شکل ۵-۵ نمودار درصد جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی

گل قرمز فعال شده برای pH های مختلف بر حسب زمان

#### ۵-۳-۲-۵- تأثیر دما

به منظور بررسی اثر تغییرات دما بر فرآیند جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی گل قرمز فعال شده،

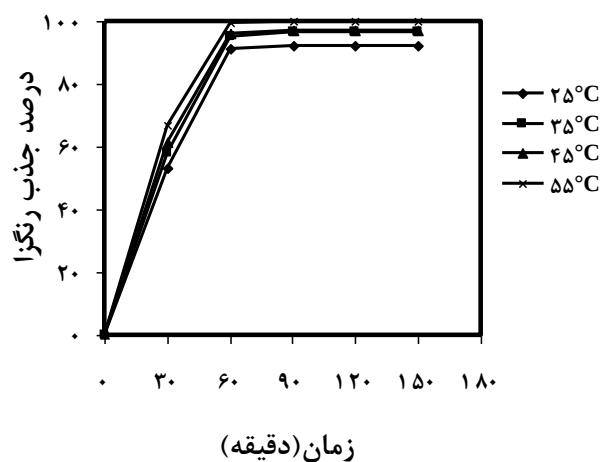
دما از ۲۵ تا ۵۵ درجه سانتیگراد تغییر داده شد.

شکل ۵-۶ نمودار درصد جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ با غلظت ۷۵ میلی گرم بر لیتر بر روی ۰/۰۶۴

گرم گل قرمز فعال شده و  $pH=2$  در دماهای مختلف را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با

افزایش دما از ۲۵ تا ۵۵ درجه سانتیگراد، مقدار جذب رنگزا افزایش می یابد. بطوریکه مقدار جذب رنگزا در

دمای ۵۵ درجه سانتیگراد و زمان ۹۰ دقیقه به ۱۰۰٪ می رسد.



شکل ۵-۶ نمودار درصد جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی

گل قرمز فعال شده برای دماهای مختلف بر حسب زمان

### ۵-۲-۳-۶- سینتیک جذب

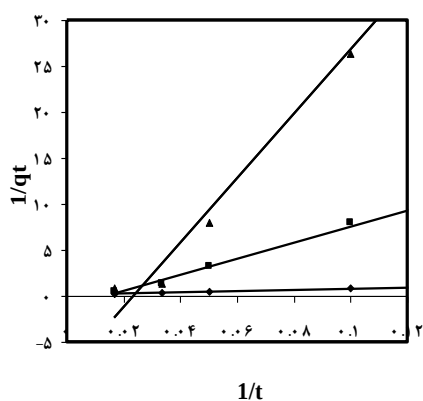
همانطور که قبلاً ذکر شد، مطالعه سینتیک جذب یک پارامتر مهم در طراحی سیستم های مناسب

برای تصفیه که بر اساس جذب کار می کنند، می باشد.

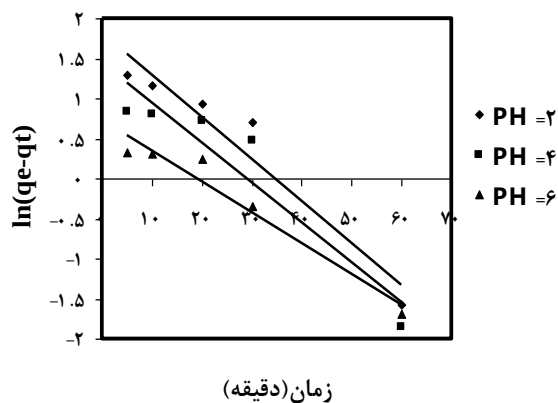
شکل ۵-۷ تا ۵-۱۰ نمودارهای سینتیک شبه مرتبه اول و دوم را برای pH های ۲، ۴ و ۶ و دماهای

۲۵ تا ۵۵ درجه سانتیگراد نسبت به زمان برای گل قرمز فعال شده و رنگزای اسیدی آبی ۹۲ نشان می

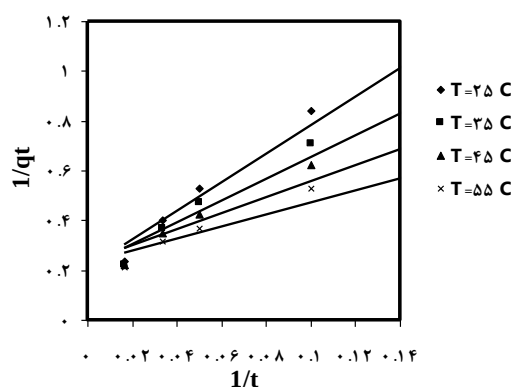
دهند .



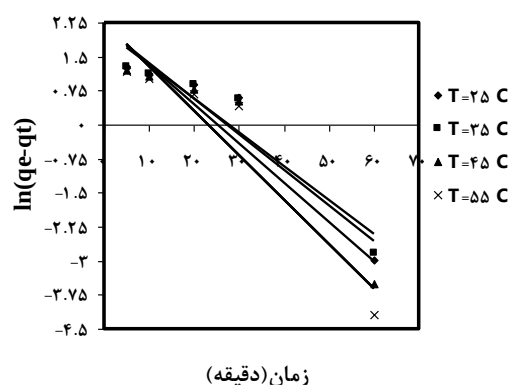
شکل ۵-۸- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی گل قرمز فعال شده در pH=۲، ۴، ۶ نسبت به زمان



شکل ۵-۷- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول برای جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی گل قرمز فعال شده در pH=۲، ۴، ۶ نسبت به زمان



شکل ۵-۱۰- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی گل قرمز فعال شده در دماهای مختلف بر حسب زمان



شکل ۵-۹- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول برای جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی گل قرمز فعال شده در دماهای مختلف بر حسب زمان

در جداول ۵-۱ و ۵-۲ نیز ثابتهای سینتیک جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی گل قرمز فعال

شده در pH و دماهای مذکور آورده شده است.

جدول ۵-۱- ثابتهای سینتیک جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۹۲ توسط گل قرمز فعال شده در ۲، ۴، ۶، pH

|      | مدل شبه مرتبه اول |       |         | مدل شبه مرتبه دوم |        |         |
|------|-------------------|-------|---------|-------------------|--------|---------|
|      | $K_1$             | $q_1$ | $r_1^2$ | K                 | $q_e$  | $r_2^2$ |
| pH=۲ | -۰/۰۵۲۵           | ۶/۱۴۵ | ۰/۹۳۳   | ۰/۰۰۷۴            | ۴/۸۴   | ۰/۹۸۶   |
| pH=۴ | -۰/۰۴۹۷           | ۴/۲۱۷ | ۰/۸۸۸   | ۰/۰۱۱۶            | -۰/۸۷  | ۰/۹۹۷   |
| pH=۶ | -۰/۰۳۸۶           | ۲/۰۸۴ | ۰/۹۵۱   | ۰/۱۹۴             | -۰/۱۲۱ | ۰/۹۹۳   |

همانطور که مشاهده می شود، جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی گل قرمز فعال شده در pH های

۲، ۴ و ۶ از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند.

جدول ۵-۲- ثابتهای سینتیک جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۹۲ توسط گل قرمز فعال شده در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵°C

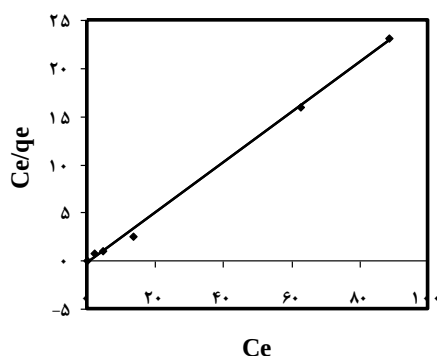
| پارامتر<br>دما | مدل شبه مرتبه اول |       |         | مدل شبه مرتبه دوم |       |         |
|----------------|-------------------|-------|---------|-------------------|-------|---------|
|                | $K_1$             | $q_1$ | $r_1^2$ | K                 | $q_e$ | $r_2^2$ |
| ۲۵°C           | -۰/۰۵۲۵           | ۶/۱۴۵ | ۰/۹۳۳   | ۰/۰۰۷۴            | ۴/۸۴  | ۰/۹۸۶   |
| ۳۵°C           | -۰/۰۷۵            | ۸/۰۶  | ۰/۹۱۱   | ۰/۰۱۰۶            | ۴/۶۴  | ۰/۹۷۷   |
| ۴۵°C           | -۰/۰۸۶۵           | ۸/۸۵۳ | ۰/۹۰۰۳  | ۰/۰۱۷۳            | ۴/۲۴  | ۰/۹۵۱   |
| ۵۵°C           | -۰/۰۹۸۳           | ۹/۷۷۴ | ۰/۸۹۶۸  | ۰/۰۲۱۷            | ۴/۳۷  | ۰/۹۴۱   |

همچنین از جدول (۵-۲) مشاهده می شود که جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی گل قرمز فعال

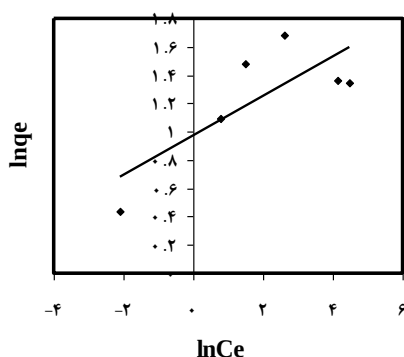
شده در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ °C از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کند.

۵-۲-۳-۷- ایزوترم جذب

معادلات ایزوترم در طراحی سیستمهای جذب بسیار مهم هستند. برای تخمین ویژگیهای جذب یک جاذب، ایزوترمهای جذب با جذب کننده ویژه ای بررسی می شوند که ارتباط بین مواد جذب شده در واحد جرم جاذب و غلظت تعادلی محلول را در دمای ثابت بیان می کنند. برای بررسی چگونگی جذب در سطح گل قرمز از سه مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و BET استفاده شده و نتایج آزمایش با سه مدل فوق بررسی شده اند. شکلهای ۵-۱۱ تا ۵-۱۳ نمودارهای ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیچ و BET را برای جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی گل قرمز فعال شده نشان می دهند.

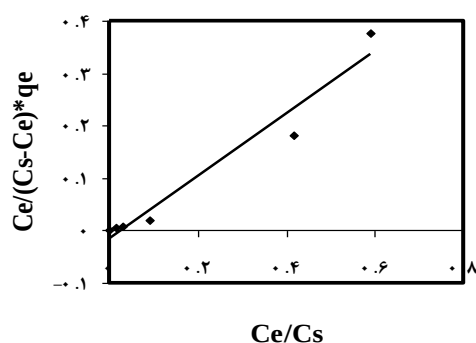


شکل ۵-۱۱- نمودار خطی ایزوترم لانگمویر برای جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی گل قرمز فعال شده



شکل ۵-۱۲- نمودار خطی ایزوترم فروندلیچ برای جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی گل قرمز فعال شده





شکل ۵-۱۳ نمودار خطی ایزوترم BET برای جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی گل قرمز فعال شده

جدول ۵-۳ ثابتهای ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیچ و BET برای جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۹۲ را بر روی گل قرمز فعال شده نشان می دهد.

جدول ۵-۳- ثابتهای ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیچ و BET برای جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی گل قرمز فعال شده

| نوع جاذب         | نوع رنگزا | لانگمویر (Langmuier) |       |         | فروندلیچ (Frundlich) |        |         | بت (BET) |       |         |
|------------------|-----------|----------------------|-------|---------|----------------------|--------|---------|----------|-------|---------|
|                  |           | $Q_0$                | $K_L$ | $r_1^2$ | $K_f$                | $1/n$  | $r_2^2$ | $K_b$    | $q_m$ | $r_3^2$ |
| گل قرمز فعال شده | AB-۹۲     | ۳/۸۳۱                | ۰/۲۶۱ | ۰/۹۹۸   | ۲/۶۳۷                | ۰/۱۳۹۵ | ۰/۶۰۹   | -۰/۰۱۵   | ۰/۵۹۸ | ۰/۹۵۸   |

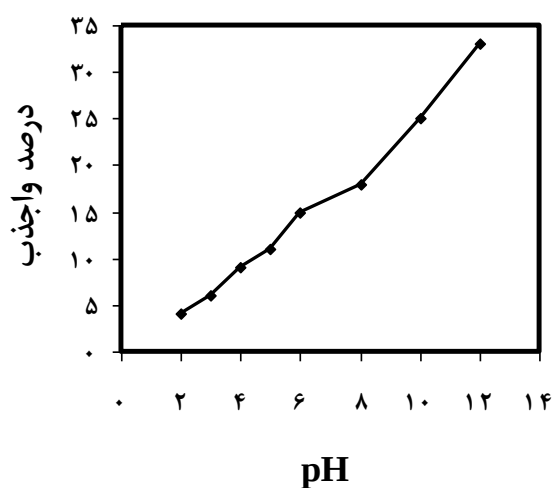
جدول ۵-۳ بیان می کند که جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر روی گل قرمز فعال شده از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند.

#### ۵-۲-۳-۸- مطالعه واجذب

بعد از آنکه آزمایشهای جذب محلول رنگزا با غلظت ۷۵ میلی گرم بر لیتر، ۰/۰۶۴ گرم گل قرمز فعال شده و pH های مختلف انجام گرفت، در ظرفهای دربسته قرار گرفتند تا برای آزمایش واجذب استفاده گردند.

در این مرحله محلولهای آزمایش شده ابتدا توسط دستگاه پمپ آبی فیلتر شد، سپس گل قرمز باقی مانده در آون در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  خشک گردید. در ادامه نمونه های خشک شده گل قرمز که جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۹۲ در pH های مختلف بر روی آن انجام شده بود، به بشرهای حاوی آب (با حجمی برابر با حجم اولیه محلول حاوی رنگزا) اضافه گردید و روی دستگاه استیرر به مدت بیش از زمان تعادل همزده شد. در مرحله بعد محلول در دستگاه سانتریفوژ به مدت ۵ دقیقه تحت دوران واقع گردید. سپس مقدار واجذب (دفع سطحی) توسط دستگاه اسپکتوفتومتر تابشی اندازه گیری شد.

شکل ۵-۱۴ نمودار درصد واجذب (دفع سطحی) را بر حسب pH نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش pH مقدار واجذب (دفع سطحی) افزایش می یابد.



شکل ۵-۱۴- نمودار درصد واجذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ بر حسب pH

## ۶-۱- مقدمه

حضور آلاینده های فلزی در پسابهای صنعتی و معدنی و ورود آنها به رودخانه ها در بسیاری صنایع مانند عملیاتهای معدنکاری، صنایع تولید فلزات، تأسیسات آبکاری فلزات و دباغی پوست مشاهده شده است [۱]. فلزات سنگین قابل تجزیه نیستند و در بدن موجودات زنده، حفظ و انباشته می شوند و در نهایت باعث بروز بیماریهای مختلف در آنها می شوند. فرآیندهایی که برای حذف آلودگی رودخانه ها بواسطه فلزات وجود دارند عبارتند از:

- رسوب دهی شیمیایی
- تبادل یونی
- فیلتر نمودن
- استفاده از کربن فعال
- فرآیند همنشینی/جاذب

در این راستا تکنولوژیهای تغییر پذیر یا جاذبها برای رفع آلودگی رودخانه ها بواسطه فلزات سنگین هم از لحاظ هزینه و هم بازدهی مفید می باشند. هزینه پارامتر بسیار مهمی برای بکارگیری و استفاده از جاذب است. در این فصل از پایان نامه امکانپذیری حذف دو فلز مس و نیکل بر روی جاذب گل قرمز مورد بررسی قرار می گیرد.

## ۶-۲- آزمایش

در زیر وسایل مورد نیاز و روش آزمایش بطور کامل تشریح می گردد.

### ۶-۲-۱- مواد و وسایل

برای انجام این آزمایش ها از گل قرمز فعال شده که روش فعال سازی آن به طور کامل شرح داده شد، نمکهای سولفات مس، سولفات نیکل، معرفهای کوپریزون<sup>62</sup> (معرف  $\text{Cu}^{2+}$ ) و ۵ برموا۲پیریدیلازو ۵ دی اتیل آمینو فنول<sup>63</sup> (5-Br-PADAP) بعنوان معرف  $\text{Ni}^{2+}$ ، اتانول، استات سدیم، اسید استیک، سیترات آمونیوم، سود و اسیدکلریدریک که از شرکت مرک آلمان تهیه شدند، مورد استفاده قرار گرفت. برای توزین نمودن و همزدن نمونه ها، تعیین میزان حذف فلزات سنگین، تنظیم pH و حذف کلوئیدهای موجود در نمونه ها از دستگاههایی که برای حذف رنگزای اسید آبی ۹۲ بکار برده شد، استفاده گردید.

### ۶-۲-۲- روش آزمایش

پارامترهایی که در فرآیند حذف فلزات توسط جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفتند عبارتند از:

#### ۱- مقدار جاذب

<sup>62</sup>- Cuprizone

<sup>63</sup> - 5- Bromo-2-pyridylazo-5-diethylaminophnol

۲- غلظت یون فلز

۳- نوع فلز

۴- زمان

۵- pH

۶- دما

برای دست یافتن به شرایط یک پساب واقعی، یونهای فلزات مورد استفاده در آزمایش به غلظت های مورد نظر (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر) رسانده شد که با آب مقطر بدین شرح رقیق گردیدند: ابتدا ۰/۹۸ گرم از نمک سولفات مس و ۱/۱۲ گرم سولفات نیکل با ترازوی دیجیتالی توزین شده و با کیف به طور جداگانه داخل ارلنهای ۲۵۰ cc ریخته شدند و با آب مقطر به حجم رسید، تا بدین ترتیب محلول حاوی یون فلز با حجم ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر بدست آمد. در مرحله بعد با رقیق کردن محلول توسط آب مقطر، غلظت های مورد نظر تهیه گردیدند. با استفاده از اسید کلریدریک ۱M و سود ۰/۱M، pH محلول تنظیم گردید. پس از این مرحله مقدار خاصی از جاذب به محلول اضافه گردید و در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتیگراد) روی دستگاه استیرر هم زده شد. به منظور بررسی سینتیک جذب، در زمانهای ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه نمونه برداری صورت گرفت و نمونه ها داخل لوله های آزمایش کد گذاری شده قرار داده شدند.

در روش آماده سازی کوپریزون (معرف  $\text{Cu}^{+2}$ )، ابتدا ۰/۱ گرم از معرف را با ۲۵ میلی لیتر اتانول ۵۰٪ گرم مخلوط شد تا معرف به خوبی حل گردید، سپس با اتانول ۵۰٪ سرد به حجم ۱۰۰ cc رسانده شد [۵۶]. بعد از

آنکه نمونه ها در دستگاه سانتریفوژ به مدت ۵ دقیقه قرار گرفتند، برای اندازه گیری میزان حذف فلز  $\text{Cu}^{2+}$  توسط گل قرمز فعال شده در دستگاه اسپکتوفتومتر تابشی، ابتدا مقدار cc ۰/۲۵ از محلول  $\text{Cu}^{2+}$  با غلظتهای مختلف را داخل بالنهای cc ۲۵ ریخته، حدود cc ۶ معرف کوپریزون به هر ظرف اضافه گردید. در مرحله بعد برای تشکیل کمپلکس بین معرف و یون فلز مس ( $\text{pH} \approx 6/5$ )، حدود cc ۱ محلول سیترات آمونیوم ۱۰٪ به هر بالن اضافه گردید و با آب مقطر به حجم رسانده شد. برای تشکیل کامل کمپلکس بین معرف و یون فلز مس، ۲۴ ساعت بعد از آماده سازی، میزان حذف فلز توسط دستگاه اسپکتوفتومتر تابشی اندازه گیری شد.

در روش آماده سازی ۵-Br-PADAP (معرف  $\text{Ni}^{2+}$ )، ۰/۰۲ گرم معرف در cc ۱۰۰ اتانول ۵۰٪ حل گردید [۵۷]. برای اندازه گیری میزان حذف فلز نیکل توسط گل قرمز فعال شده بوسیله دستگاه اسپکتوفتومتر تابشی، ابتدا cc ۰/۲۵ از محلول حاوی  $\text{Ni}^{2+}$  با غلظت های مختلف را داخل بالنهای cc ۲۵ ریخته، حدود cc ۲ معرف ۵-Br-PADAP به هر بالن اضافه گردید. در ادامه برای تشکیل کمپلکس بین معرف و یون فلز نیکل ( $\text{pH} = 5/5$ )، حدود cc ۱ استات بافر (۱۰۰ گرم استات سدیم در آب حل شد، cc ۴/۵ اسید استیک به آن اضافه و با آب مقطر به حجم cc ۵۰۰ رسانده شد) و cc ۱۰ اتانول به هر بالن اضافه گردید و با آب مقطر به حجم رسانده شد. بعد از حدود ۱۵ دقیقه میزان حذف فلز توسط گل قرمز فعال شده با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتر تابشی اندازه گیری شد.

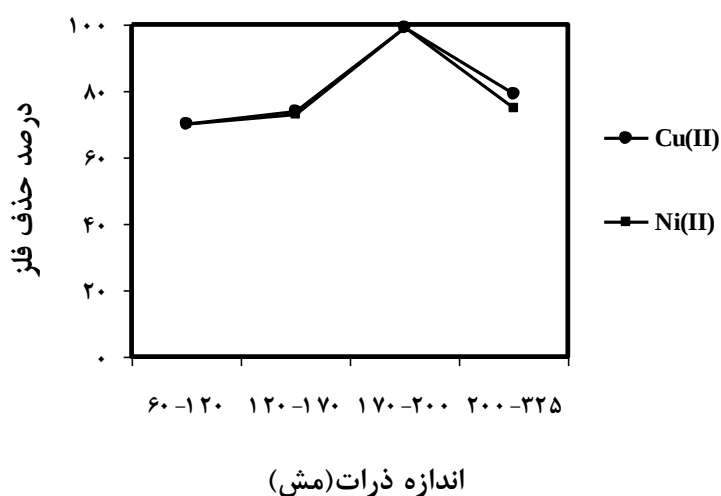
### ۳-۲-۶- نتایج و بحث

در این قسمت تمام عوامل مؤثر بر فرآیند جذب دو فلز مس و نیکل مورد بررسی قرار می گیرد.

### ۳-۲-۶-۱- تأثیر اندازه ذرات جاذب

به منظور بررسی اثر تغییر اندازه ذرات گل قرمز فعال شده بر فرآیند حذف یونهای  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$ ، جاذب با اندازه های ۶۰-۱۲۰، ۱۲۰-۱۷۰، ۱۷۰-۲۰۰ و ۲۰۰-۳۲۵ مش مورد بررسی قرار گرفتند.

شکل ۶-۱ نمودار درصد حذف فلزات مس و نیکل توسط گل قرمز فعال شده را برحسب اندازه های فوق نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، ذرات با اندازه ۱۷۰-۲۰۰ مش بیشترین درصد حذف دو فلز توسط گل قرمز فعال شده را دارا می باشند.



شکل ۶-۱- نمودار درصد حذف فلزات مس و نیکل توسط

گل قرمز فعال شده بر حسب اندازه ذرات

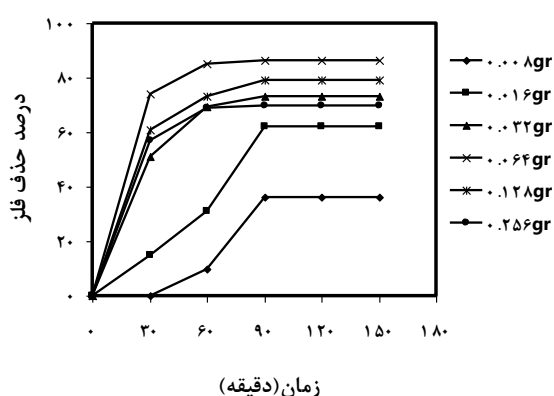
## ۶-۲-۳-۲- تأثیر غلظت جاذب و زمان تماس

وابستگی میزان حذف دو فلز مس و نیکل به غلظت گل قرمز فعال شده در دمای  $25^\circ\text{C}$  در وزنهای متفاوتی بدین شرح بررسی گردید:

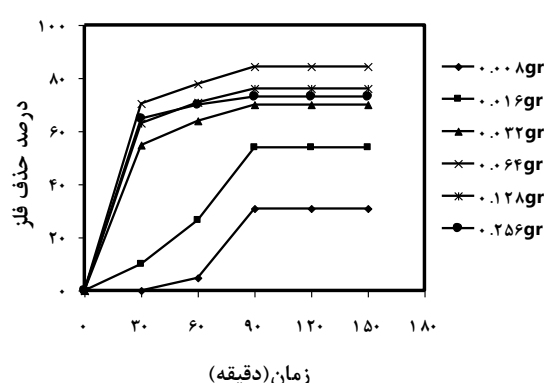
مقادیر ۰/۰۰۸، ۰/۰۱۶، ۰/۰۳۲، ۰/۰۶۴، ۰/۱۲۸ و ۰/۲۵۶ گرم گل قرمز فعال شده در زمانهای ۳۰، ۶۰،

۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه تحت آزمایش قرار گرفت.

شکل های ۲-۶ و ۳-۶ نمودارهای درصد حذف دو فلز مس و نیکل توسط گل قرمز فعال شده را برای مقادیر مختلف جاذب نسبت به زمان نشان می دهند. حذف فلز در زمانهای اولیه تماس، سریع می باشد و با گذشت زمان به مقدار ثابتی می رسد. با توجه به میزان درصد حذف فلز بدست آمده برای مقادیر مذکور جاذب، مقدار ۰/۰۶۴ گرم گل قرمز فعال شده برای حذف فلزات مس و نیکل در نظر گرفته شد تا در مراحل بعدی آزمایش از این مقدار استفاده شود.



شکل ۳-۶- نمودار درصد حذف فلز نیکل توسط گل قرمز فعال شده بر حسب زمان و تابعی از غلظت جاذب



شکل ۲-۶- نمودار درصد حذف فلز مس توسط گل قرمز فعال شده بر حسب زمان و تابعی از غلظت جاذب

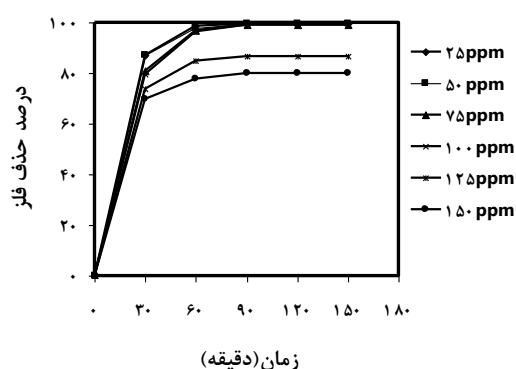
### ۳-۳-۲-۶- تأثیر غلظت فلز

تغییر غلظت اولیه فلزات بر فرآیند حذف  $\text{Ni}^{2+}$  و  $\text{Cu}^{2+}$  توسط جاذب گل قرمز فعال شده، برای غلظتهای ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ، دور سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm و  $\text{pH} = 6$ ، مورد بررسی قرار گرفت.

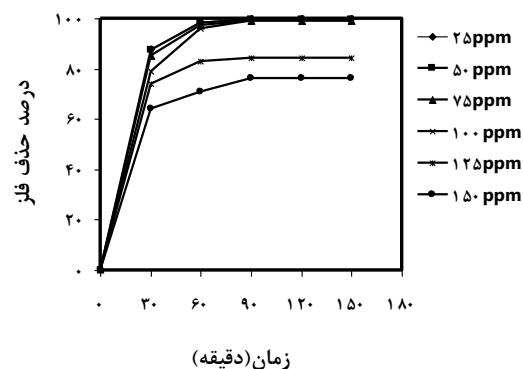
شکل های ۴-۶ و ۵-۶ نمودارهای درصد حذف فلزات مس و نیکل توسط گل قرمز فعال شده را برای غلظتهای ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، نسبت به زمان، نشان می دهند. همانطور که



مشاهده می شود با افزایش غلظت از ۲۵ تا ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، درصد حذف نهایی فلزات کاهش می یابند. مقدار حذف فلز مس و نیکل برای سه غلظت ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی گرم بر لیتر نزدیک به ۱۰۰٪ می باشند. اما برای بررسی دقیق تر تغییرات دیگر پارامترهای مؤثر بر فرآیند حذف فلز، غلظت ۱۲۵ میلی گرم بر لیتر برای آزمایشهای بعدی انتخاب شد.



شکل ۴-۶- نمودار درصد حذف فلز نیکل توسط گل قرمز فعال شده برای غلظتهای مختلف بر حسب زمان

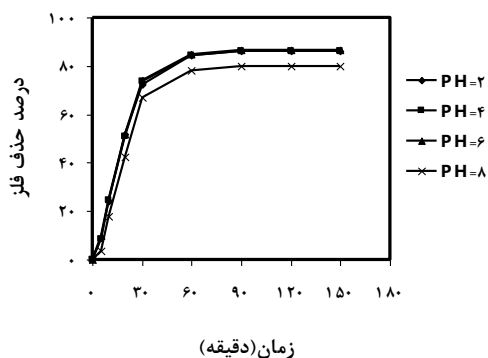


شکل ۴-۶- نمودار درصد حذف فلز مس توسط گل قرمز فعال شده برای غلظتهای مختلف بر حسب زمان

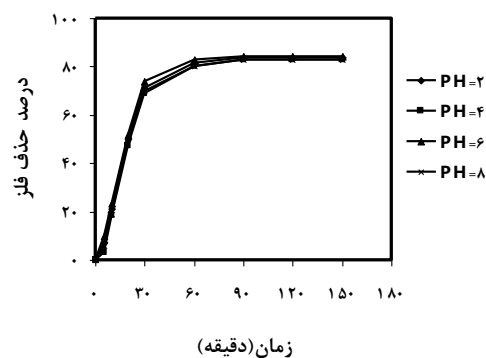
### ۶-۲-۳-۴- تأثیر pH

pH محلولها پارامتر بسیار مهمی است که روی فرآیند حذف فلزات سنگین توسط جاذب است. تغییرات pH برای pH های ۲، ۴، ۶ و ۸، توسط جاذب گل قرمز فعال شده در دمای ۲۵ °C، دور سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm و غلظت ۱۲۵ میلی گرم بر لیتر برای فلزات مس و نیکل، مورد بررسی قرار گرفت.

شکل های ۶-۶ و ۷-۶ نمودارهای درصد حذف  $\text{Ni}^{2+}$  و  $\text{Cu}^{2+}$  توسط گل قرمز فعال شده را برای pH های مذکور نسبت به زمان نشان می دهند. همانطور که مشاهده می شود، بیشترین درصد حذف فلزات در pH=۶ رخ می دهد.



شکل ۶-۷- نمودار درصد حذف فلز نیکل توسط  
گل قرمز فعال شده برای pH های مختلف  
بر حسب زمان



شکل ۶-۶- نمودار درصد حذف فلز مس توسط  
گل قرمز فعال شده برای pH های مختلف  
بر حسب زمان

### ۶-۲-۳-۵- تأثیر دما

به منظور بررسی اثر تغییرات دما بر فرآیند حذف فلزات مس و نیکل توسط گل قرمز فعال شده، دما از

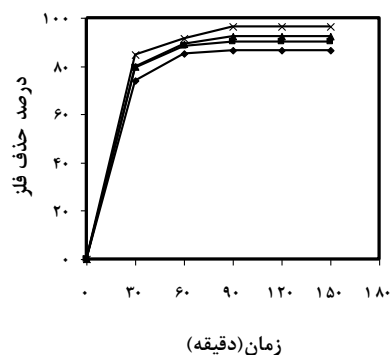
۲۵ تا ۵۵ درجه سانتیگراد تغییر داده شد.

شکل های ۶-۸ و ۶-۹ نمودارهای درصد حذف فلزات مس و نیکل توسط ۰/۰۶۴ گرم گل قرمز فعال

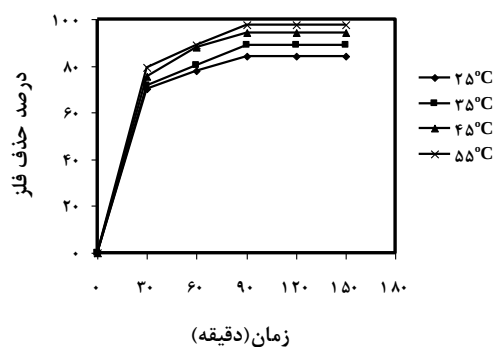
شده، pH=۶ و غلظت ۱۲۵ میلی گرم بر لیتر را در دماهای مختلف نشان می دهند. همانطور که مشاهده

می شوند با افزایش دما از ۲۵ تا ۵۵ °C، مقدار درصد حذف فلز افزایش می یابد. در دمای ۵۵ درجه

سانتیگراد و زمان ۹۰ دقیقه درصد حذف این دو فلز به بیشترین مقدار می رسد.



شکل ۶-۹- نمودار درصد حذف فلز نیکل توسط گل قرمز فعال شده برای دماهای مختلف بر حسب زمان

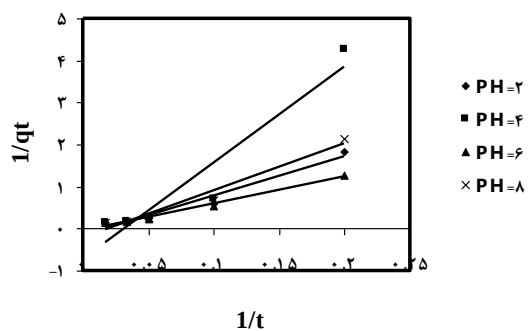


شکل ۶-۸- نمودار درصد حذف فلز مس توسط گل قرمز فعال شده برای دماهای مختلف بر حسب زمان

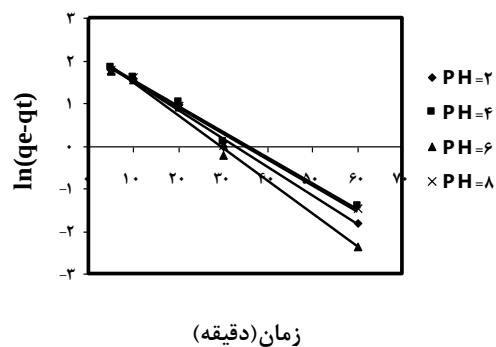
### ۶-۳-۲-۶ سینتیک جذب

همانطور که در قبل ذکر شد، مطالعه سینتیک جذب یک پارامتر مهم در طراحی سیستم های مناسب برای تصفیه که بر اساس جذب کار می کنند، می باشد.

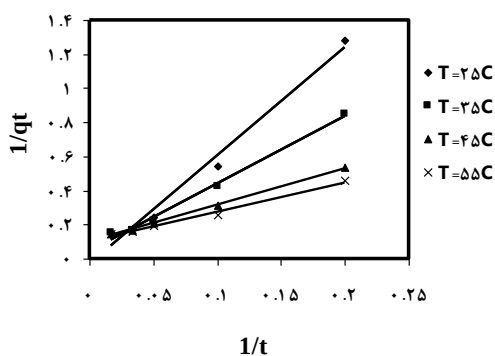
شکل های ۶-۱۰ تا ۶-۱۷ نمودارهای سینتیک شبه مرتبه اول و دوم را برای pH های ۲، ۴، ۶ و ۸ و دماهای ۲۵ تا ۵۵ درجه سانتیگراد نسبت به زمان برای گل قرمز فعال شده و فلزات مس و نیکل نشان می دهند. در جداول ۶-۱ تا ۶-۴ نیز ثابتهای سینتیک جذب سطحی فلزات مس و نیکل بر روی گل قرمز فعال شده در pH ها و دماهای مذکور آورده شده است.



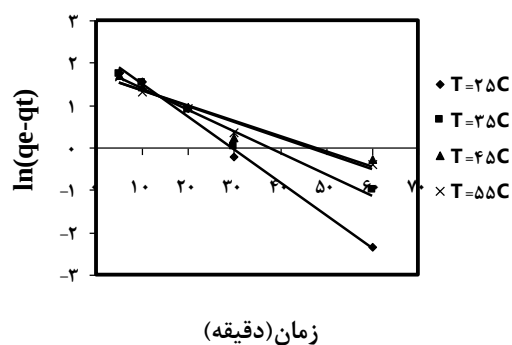
شکل ۶-۱۱- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم برای حذف فلز مس توسط گل قرمز فعال شده در  $\text{pH}=2, 4, 6, 8$  بر حسب زمان



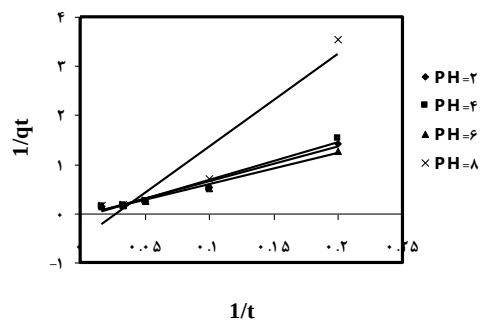
شکل ۶-۱۰- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول برای حذف فلز مس توسط گل قرمز فعال شده در  $\text{pH}=2, 4, 6, 8$  بر حسب زمان



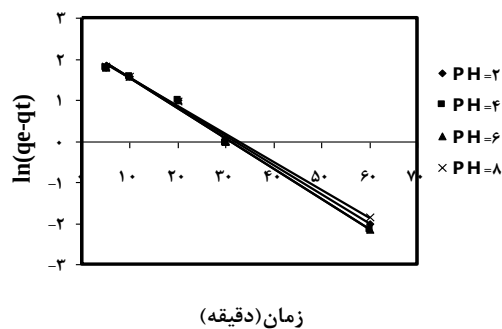
شکل ۶-۱۳- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب فلز مس توسط گل قرمز فعال شده در دماهای مختلف بر حسب زمان



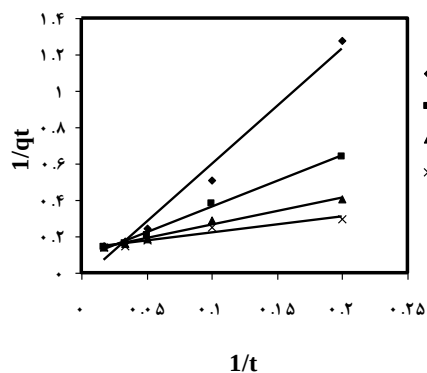
شکل ۶-۱۲- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول برای جذب فلز مس توسط گل قرمز فعال شده در دماهای مختلف بر حسب زمان



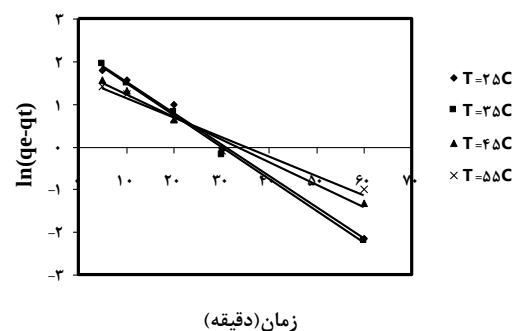
شکل ۶-۱۵- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب فلز نیکل توسط گل قرمز فعال شده در  $\text{pH}=2, 4, 6, 8$  بر حسب زمان



شکل ۶-۱۴- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول برای جذب فلز نیکل توسط گل قرمز فعال شده در  $\text{pH}=2, 4, 6, 8$  بر حسب زمان



شکل ۶-۱۷- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب فلز نیکل توسط گل قرمز فعال شده در دماهای مختلف بر حسب زمان



شکل ۶-۱۶- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول برای جذب فلز نیکل توسط گل قرمز فعال شده در دماهای مختلف بر حسب زمان

جدول ۶-۱- ثابتهای سینتیک جذب سطحی فلز مس توسط گل قرمز فعال شده در pH=۲، ۴، ۶، ۸

|      | مدل شبه مرتبه اول |       |         | مدل شبه مرتبه دوم |       |         |
|------|-------------------|-------|---------|-------------------|-------|---------|
|      | $K_1$             | $q_1$ | $r_1^2$ | K                 | $q_e$ | $r_2^2$ |
| pH=۲ | -۰/۰۶۷۳           | ۸/۸۸  | ۰/۹۹۳   | ۰/۰۰۲۳            | -۶/۸  | ۰/۹۶۵۲  |
| pH=۴ | -۰/۰۶۰۷           | ۸/۵۶  | ۰/۹۸۹۵  | ۰/۰۰۲۲            | -۱/۴  | ۰/۹۰۳۵  |
| pH=۶ | -۰/۰۷۷۱           | ۹/۶   | ۰/۹۹۲۲  | ۰/۰۰۰۱۳           | -۳۳/۹ | ۰/۹۸۵۳  |
| pH=۸ | -۰/۰۶۰۹           | ۸/۲   | ۰/۹۸۶۸  | ۰/۰۰۳۹            | -۴/۸  | ۰/۹۶۱۲  |

همانطور که مشاهده می شود، جذب سطحی فلز مس بر روی گل قرمز فعال شده برای pH های ۲، ۴، ۶ و ۸ از سینتیک شبه مرتبه اول پیروی می کند.

جدول ۶-۲- ثابتهای سینتیک جذب سطحی فلز نیکل توسط گل قرمز فعال شده در pH=۲، ۴، ۶، ۸

|      | مدل شبه مرتبه اول |       |         | مدل شبه مرتبه دوم |       |         |
|------|-------------------|-------|---------|-------------------|-------|---------|
|      | $K_1$             | $q_1$ | $r_1^2$ | K                 | $q_e$ | $r_2^2$ |
| pH=۲ | -۰/۰۷۱۲           | ۹/۵۷  | ۰/۹۹۵۷  | ۰/۰۰۰۵            | -۱۶   | ۰/۹۷۵۶  |
| pH=۴ | -۰/۰۷۳۸           | ۹/۷۴  | ۰/۹۹۴۲  | ۰/۰۰۱۱            | -۱۰/۹ | ۰/۹۶۵۱  |

|      |         |      |        |        |       |        |
|------|---------|------|--------|--------|-------|--------|
| pH=6 | -۰/۰۷۳۶ | ۹/۷  | ۰/۹۹۴۳ | ۰/۰۰۰۲ | -۲۸/۴ | ۰/۹۸۰۵ |
| pH=۸ | -۰/۰۶۸۵ | ۹/۲۱ | ۰/۹۹۴۹ | ۰/۰۱۵  | -۱/۸۸ | ۰/۹۱۸۸ |

همانطور که ملاحظه می شود جذب سطحی فلز نیکل بر روی گل قرمز فعال شده برای pH های ۲، ۴، ۶ و ۸ از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می کند.

جدول ۶-۳- ثابتهای سینتیک جذب سطحی فلز مس توسط گل قرمز فعال شده در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ °C

| پارامتر<br>دما | مدل شبه مرتبه اول |                |                             | مدل شبه مرتبه دوم |                |                             |
|----------------|-------------------|----------------|-----------------------------|-------------------|----------------|-----------------------------|
|                | K <sub>1</sub>    | q <sub>1</sub> | r <sub>1</sub> <sup>2</sup> | K                 | q <sub>e</sub> | r <sub>2</sub> <sup>2</sup> |
| ۲۵ °C          | -۰/۰۷۷۱           | ۹/۶            | ۰/۹۹۲۲                      | ۰/۰۰۱۳            | -۳۳/۹          | ۰/۹۸۵۳                      |
| ۳۵ °C          | -۰/۰۵۱۱           | ۶/۸            | ۰/۹۴۶۴                      | ۰/۰۰۰۵۶           | ۲۱/۱           | ۰/۹۹۲۴                      |
| ۴۵ °C          | -۰/۰۳۶۱           | ۵/۵            | ۰/۹۱۸۴                      | ۰/۰۰۴۷            | ۹/۹            | ۰/۹۹۸۳                      |
| ۵۵ °C          | -۰/۰۳۷۱           | ۵/۵            | ۰/۹۶۱۷                      | ۰/۰۰۶۶            | ۹/۴            | ۰/۹۹۰۱                      |

همانگونه که دیده می شود جذب سطحی فلز مس بر روی گل قرمز فعال شده در دمای ۲۵ °C از سینتیک شبه مرتبه اول و در دماهای ۳۵، ۴۵ و ۵۵ °C از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کند.

جدول ۶-۴- ثابتهای سینتیک جذب سطحی فلز نیکل توسط گل قرمز فعال شده در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ °C

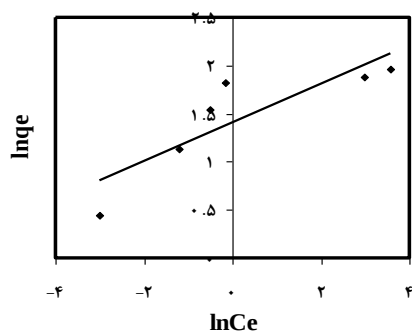
| پارامتر | مدل شبه مرتبه اول | مدل شبه مرتبه دوم |
|---------|-------------------|-------------------|
|---------|-------------------|-------------------|

| دما   | $K_1$   | $q_1$ | $r_1^2$ | $K$    | $q_e$   | $r_2^2$ |
|-------|---------|-------|---------|--------|---------|---------|
| ۲۵ °C | -۰/۰۷۳۶ | ۹/۷   | ۰/۹۹۴۳  | ۰/۰۰۰۲ | -۲۸/۴۰۹ | ۰/۹۸۰۵  |
| ۳۵ °C | -۰/۰۷۵۲ | ۹/۵   | ۰/۹۹۵۶  | ۰/۰۰۲۴ | ۱۲/۰۶۲  | ۰/۹۹۳۸  |
| ۴۵ °C | -۰/۰۵۲۹ | ۵/۸   | ۰/۹۸۸۳  | ۰/۰۰۹۵ | ۸/۴     | ۰/۹۸۷۱  |
| ۵۵ °C | -۰/۰۴۵۳ | ۴/۸   | ۰/۹۶۵۶  | ۰/۰۲۰۲ | ۷/۵۱    | ۰/۹۳۷۳  |

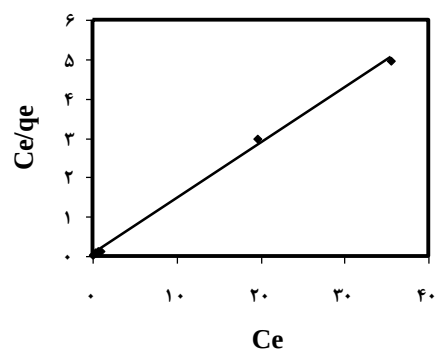
با توجه به جدول (۴-۶) جذب سطحی فلز نیکل بر روی گل قرمز فعال شده در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ °C از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می کند.

#### ۶-۲-۳-۷ ایزوترم جذب

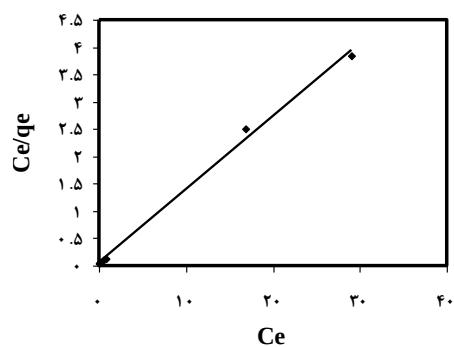
همانطور که پیشتر ذکر شد، معادلات ایزوترم در طراحی سیستمهای جذب بسیار مهم هستند. برای بررسی چگونگی جذب در سطح گل قرمز از سه مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و BET استفاده شده و نتایج آزمایش با سه مدل فوق بررسی شده اند. شکلهای ۶-۱۸ تا ۶-۲۳ نمودارهای ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیچ و BET را برای جذب سطحی فلزات سنگین مس و نیکل بر روی گل قرمز فعال شده نشان می دهند.



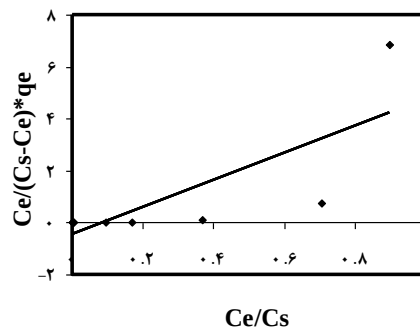
شکل ۶-۱۹- نمودار خطی ایزوترم فروندلیچ برای حذف فلز مس توسط گل قرمز فعال شده



شکل ۶-۱۸- نمودار خطی ایزوترم لانگمویر برای حذف فلز مس توسط گل قرمز فعال شده

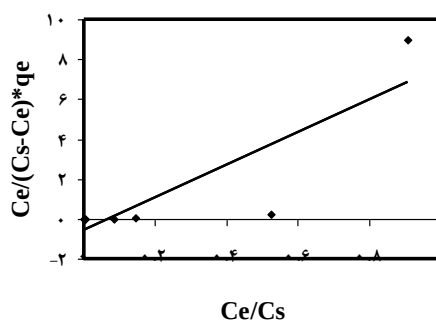


شکل ۶-۲۱- نمودار خطی ایزوترم لانگمویر برای حذف فلز نیکل توسط گل قرمز فعال شده

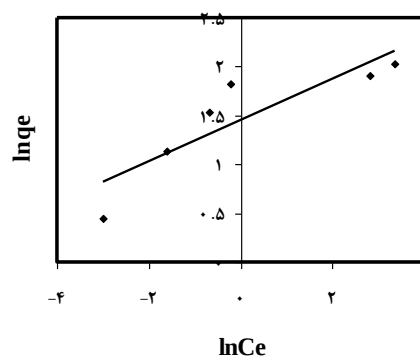


شکل ۶-۲۰- نمودار خطی ایزوترم BET برای حذف فلز مس توسط گل قرمز فعال شده





شکل ۶-۲۳- نمودار خطی ایزوترم BET برای حذف فلز نیکل توسط گل قرمز فعال شده



شکل ۶-۲۲- نمودار خطی ایزوترم فروندلیچ برای حذف فلز نیکل توسط گل قرمز فعال شده

جدول ۵-۶ ثابتهای ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیچ و BET برای جذب سطحی فلزات سنگین مس و نیکل را بر روی گل قرمز فعال شده نشان می دهد.

جدول ۵-۴ ثابتهای ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیچ و BET برای جذب سطحی فلزات مس و نیکل بر روی جاذب گل قرمز فعال شده

| نوع جاذب         | نوع فلز   | لانگمویر (Langmuier) |        |         | فروندلیچ (Frundlich) |        |         | بت (BET) |       |         |
|------------------|-----------|----------------------|--------|---------|----------------------|--------|---------|----------|-------|---------|
|                  |           | $Q_0$                | $K_L$  | $r_1^2$ | $K_f$                | $1/n$  | $r_2^2$ | $K_b$    | $q_m$ | $r_3^2$ |
| گل قرمز فعال شده | $Cu^{2+}$ | ۷/۱                  | ۰/۱۴۰۸ | ۰/۹۹۸   | ۴/۰۸                 | ۰/۲۰۱۳ | ۰/۷۵۲۱  | -۰/۴۴۲   | ۵/۲۲۳ | ۰/۶۱۳   |
|                  | $Ni^{2+}$ | ۷/۴۵۷                | ۰/۱۳۴۱ | ۰/۹۹۶   | ۴/۲۸                 | ۰/۲۱۰۱ | ۰/۷۷۱۳  | -۰/۵۴۴   | ۸/۱۵  | ۰/۷۴۱   |

همانطور که مشاهده می شود جذب سطحی فلزات مس و نیکل بر روی گل قرمز فعال شده از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند.

## ۷-۱- نتیجه گیری

در این تحقیق رنگبری رنگزای اسیدی آبی ۹۲ و حذف فلزات سنگین مس و نیکل توسط جاذب معدنی و ارزان قیمت گل قرمز حاصل از تولید آلومینیم مورد بررسی قرار گرفت.

جهت بررسی مشخصات گل قرمز قبل و بعد از عملیات فعال سازی و مقایسه تغییرات ناشی از این عملیات بر روی نمونه های گل قرمز در این دو حالت، ساختار آنها بوسیله دستگاه های FTIR، SEM، XRD و BET مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزایش قدرت جذب گل قرمز پس از عملیات فعال سازی به دلیل تبدیل فاز گیبسیت از حالت فاز فرعی به اصلی که این فاز دارای عامل OH است و افزایش خلل و فرج، گل قرمز فعال شده را به یک جاذب مناسب برای فرآیند جذب سطحی تبدیل می کند.

پارامترهایی که در فرآیند رنگبری و حذف فلزات سنگین توسط جاذب سطحی مورد بررسی قرار گرفتند عبارتند از: مقدار جاذب، زمان، غلظت رنگزا یا فلز، دما و pH. نتایج حاصل توسط ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیچ و BET مورد ارزیابی قرار گرفته اند. نتایج حاکی از آن است که جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ و فلزات مس و نیکل بر روی گل قرمز در فرم فعال شده از ایزوترم لانگمویر پیروی می کنند.

در بررسی میزان وابستگی جذب رنگزای اسیدی آبی ۹۲ و فلزات مس و نیکل به غلظت گل قرمز در فرم فعال شده (در دمای °C ۲۵، دور سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm، pH=۲ و غلظت ۷۵ میلی گرم بر لیتر برای رنگزا و

pH=6 و غلظت ۱۲۵ میلی گرم بر لیتر برای دو فلز مذکور) در وزنهای متفاوتی برای رنگزا و فلز، این نتیجه بدست آمد که با افزایش میزان جاذب تا مقدار مشخصی در حجم ثابتی از رنگزا و فلز، درصد جذب افزایش می یابد.

تغییر غلظت اولیه رنگزا و فلزات بر فرآیند جذب رنگزای اسید آبی ۹۲ و فلزات سنگین مس و نیکل توسط جاذب گل قرمز فعال شده برای غلظتهای ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر در دمای ۲۵ °C، دور سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm، pH=۲ برای رنگزای اسیدی آبی ۹۲ و pH=۶ برای فلزات مس و نیکل، مورد بررسی قرار گرفت، نتایج نشان داد که با افزایش غلظت، جذب سطحی کاهش می یابد.

برای بررسی تأثیر pH در فرآیند جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۹۲ و فلزات مس و نیکل توسط جاذب گل قرمز فعال شده، آزمایش جذب رنگزای اسید آبی ۹۲ برای ۶، ۴، ۲ pH و فلزات مس و نیکل برای ۸، ۶، ۴، ۲ pH انجام گرفت. نتایج نشان داد که جذب سطحی رنگزا در pH=۲ و جذب مس و نیکل در pH=۶ بیشترین مقدار را دارد. بعلاوه وجود یونهای منفی در رنگزای اسیدی آبی ۹۲، با کاهش pH محلول تا ۲، بار مثبت روی سطح جاذب افزایش می یابد که باعث افزایش جذب رنگزا می گردد. در مورد دو فلز مس و نیکل، به دلیل افزایش یونهای  $H^+$  در اطراف سایتهای جذب در pH های کمتر از ۶، جذب  $Ni^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  بر روی سطح جاذب کاهش می یابد ولی در pH=۶، بار منفی روی سطح جاذب افزایش می یابد و باعث افزایش ناگهانی جذب  $Ni^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  می شود. آزمایشات pH تحت بررسی سینتیک جذب قرار گرفتند. نتایج حاکی از آن است که جذب سطحی رنگزای اسید آبی ۹۲ توسط جاذب گل قرمز فعال شده برای همه pH های مورد آزمایش از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم و برای دو فلز مس و نیکل از مدل شبه مرتبه اول تبعیت می کند.

تغییرات دما از ۲۵ تا ۵۵ °C برای بررسی اثر تغییرات دما بر فرآیند جذب سطحی گل قرمز فعال شده برای رنگزا و فلزات مذکور بررسی گردید. نتایج نشان داد که با افزایش دما جذب سطحی افزایش می یابد. بررسی های سینتیکی نشان دادند که جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۹۲ در دماهای مورد آزمایش از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، جذب فلز نیکل از مدل شبه مرتبه اول و جذب فلز مس در دمای ۲۵ °C از مدل شبه مرتبه اول و در دماهای ۳۵، ۴۵ و ۵۵ °C از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می کنند.

درصد حذف رنگزای اسیدی آبی ۹۲ و دو فلز مس و نیکل توسط گل قرمز فعال شده از محلولهای آبی (در دمای ۲۵ °C، غلظت ۷۵ میلی گرم بر لیتر و pH=۲ برای رنگزا و غلظت ۱۲۵ میلی گرم بر لیتر و pH=۶ برای فلزات مس و نیکل، دور سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm و زمان ۹۰ دقیقه) به ترتیب ۹۴٪، ۹۹/۱۴٪ و ۹۹/۱٪ می باشند.

جداول ۱-۷ و ۲-۷ ظرفیت جذب انواع جاذبهایی که برای جذب رنگزاها و فلزات سنگین مختلف مورد استفاده قرار گرفته را نشان می دهند.

جدول ۷-۱- مقایسه ظرفیت جذب جاذبه‌های مختلف استفاده شده برای حذف رنگ‌ها از محلول‌های آبی

| منابع         | ظرفیت جذب (mg/g) | رنگ‌زا         | جاذب             |
|---------------|------------------|----------------|------------------|
| [۵۸]          | ۲۲/۴۲۲           | مستقیم قرمز ۸۰ | پوست بادام درختی |
| [۵۹]          | ۳۰/۹             | اسیدی قرمز ۸۸  | زغال لیگنیت      |
| [۵۹]          | ۲۶/۱             | اسیدی قرمز ۸۸  | زغال قیری        |
| [۶۰]          | ۱۰/۷۱۸           | مستقیم قرمز ۲۳ | پوست پرتقال      |
| [۶۰]          | ۲۱/۰۵۲           | مستقیم قرمز ۸۰ | پوست پرتقال      |
| [۶۱]          | ۴/۴۸             | متیلن آبی      | خاکستر           |
| [۶۲]          | ۷۰/۴۲            | متیلن آبی      | پیروفلیت         |
| [۱]           | ۲۱/۴۱            | اسیدی آبی ۲۵   | دیاتومیت         |
| [۱]           | ۱۳/۳۳            | مستقیم قرمز ۸۰ | دیاتومیت         |
| [۱]           | ۴۰/۰             | مستقیم قرمز ۸۱ | دیاتومیت         |
| در حال مطالعه | ۳/۸۳             | اسیدی آبی ۹۲   | گل قرمز فعال شده |

جدول ۷-۲- مقایسه ظرفیت جذب جاذبه‌های مختلف استفاده شده برای حذف فلزات از محلول‌های آبی

| منابع         | ظرفیت جذب (mg/g) | فلز | جاذب             |
|---------------|------------------|-----|------------------|
| [۵۸]          | ۱۵۸              | Pb  | لیگنین           |
| [۵۹]          | ۷۳               | Cu  | لیگنین           |
| [۵۹]          | ۲۱۶              | Cd  | چیتوسان          |
| [۶۰]          | ۹/۰۵             | Cd  | تفاله زیتون      |
| [۶۰]          | ۱۸/۱۴            | Cd  | تفاله زیتون      |
| [۶۱]          | ۱۰/۳۲            | Pb  | سیدریت           |
| [۶۲]          | ۳/۲              | Pb  | خاکستر           |
| [۱]           | ۱۰/۰             | Zn  | خاکستر           |
| [۱]           | ۵/۰              | Pb  | خاکستر           |
| [۱]           | ۲/۸              | Cd  | خاکستر           |
| در حال مطالعه | ۷/۱              | Cu  | گل قرمز فعال شده |
| در حال مطالعه | ۷/۴۵۷            | Cu  | گل قرمز فعال شده |
|               |                  | Cu  |                  |
|               |                  | Ni  |                  |

فرآیند رنگبری رنگزای اسیدی آبی ۹۲ و حذف فلزات سنگین مس و نیکل با توجه به درصد جذب بالا، بیانگر این مطلب می باشد که گل قرمز فعال شده برای حذف رنگزای اسیدی و فلزات سنگین از محلولهای آبی مناسب می باشد، بخصوص که این ماده یک محصول جانبی بوده و از ارزش بالایی برخوردار نیست. با توجه به نتایج بدست آمده، از گل قرمز فعال شده می توان در تصفیه پسابهای معدنی، صنعتی و بویژه پسابهای حاوی فلزات سنگین استفاده نمود.

## ۷-۲- پیشنهادات

با توجه به بررسی های بعمل آمده در مورد گل قرمز در فرم فعال شده، طرحهایی به شرح زیر پیشنهاد

می شود:

۱- مطالعات زیست محیطی جهت حذف رنگ‌ها (بازیک، مستقیم و راکتیو) از محلولهای آبی با استفاده

از جاذب گل قرمز فعال شده

۲- بکارگیری گل قرمز فعال شده به عنوان جاذب، جهت تصفیه پسابهای واقعی صنایع نساجی

۳- استفاده از جاذب گل قرمز در حذف دیگر فلزات سنگین مانند: روی، جیوه، کادمیم و منگنز از

پسابهای معدنی

۴- استفاده از گل قرمز جهت کاهش غلظت یونهای  $Br^-$ ،  $Cl^-$  و  $I^-$  در محلولهای آبی تا رسیدن به غلظت

استاندارد مورد نیاز بشر

## منابع

[۱] عزیز صابری، م، مطالعه امکان پذیری رنگبری پسابهای صنعتی با استفاده از جاذب معدنی دیاتومیت. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود، ۱۳۸۵.

[۲] دولتی ارده جانی، ف، شفایی تنکابنی، س ض، میرحبیبی، ع، بدیعی، خ، بیوتکنولوژی، ژئوشیمی زیست محیطی و مدیریت پسابها. جلد اول- پسابهای معدنی، چاپ اول، پژوهشکده صنایع رنگ ایران، ۱۳۸۴.

[3] Williams, R.E. (1975). Waste production and disposal in mining, milling, and Metallurgical industries, Miller-Freeman Publishing Company, San Francisco, California, 489p.

- [4] Erickson, P.M., Kleinmann, R.L.P., Posluszny, E.T. and Leonard-Mayer, P.J. (1982). Hydrogeochemisry of a large mine pool. Proceedings of the First International Mine Water Congress of the International Mine Water Association (IMWA), April 19-24, 1982, Budapest, Hangary, pp.27-42.
- [5] Toit, I., Jansen, H. and Johnstone, A. (1998). Assessing groundwater quality trends after mine closure-the South African situation. Symposium on Mine Water and Environmental Impacts, P.J. Norton and M. Veselic (Eds.), Proceedings Volume 2, Johannesburg, South Africa, pp.359-365.
- [6] Gray, N.F. (1998). Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic systems. Water Resources, 32(7), pp.2122-2134.
- [7] Atkins, A.S., and Pooley, F.D. (1982). The effects of bio- mechanisms on acidic mine drainage in coal mining. International Journal of Mine Water, No. 1, pp.31-44.
- [8] Pentreath, R.J. (1994). The discharge of waters from active and abandoned mines. Issues in Environmental Science and Technology, Mining and its Environmental Impact, R.E. Hester and R.M. Harrison (Eds.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 121-131.
- [9] Environment Australia (1997). Managing sulphidic mine wastes and acid drainage. One booklet in a series on best practice environmental management in mining, Commonwealth of Australia.
- [10] Saharan, M.R., Gupta, K.K., Jamal, A. and Sheoran, A.S. (1995). Management of acidic effluents from tailing dams in metalliferus mines. Mine Water and the Environment, 14, pp. 85-94.
- [11] Stiefel R.C. and Busch, L.L. (1983). Surface water quality monitoring. Surface Mining Environmental Monitoring and Reclamation Handbook, L.V.A. Sendlein, H. Yazicigil and C.L. Carlson (Eds.), Elsevier Science Publishing Co., Inc., New York, pp. 189-212.
- [12] U.S. Department of the Interior Bureau of Land Management. (1992). Solid minerals reclamation handbook, noncoal leasable minerals, locatable minerals, saleable minerals. BLM Manual Handbook H-3042-1,104p.
- [13] Pino L, Aristov Y, Cacciola G, Restuccia G. (1996). Adsorption., 3, 33p.
- [14] Cacciola G. (1996). Innovative adsorbent materials to be used in heat pump system proceedings. IUPAC CHEMRAWN IX, Seoul, Korea, 131p.



- [15] Pokrovskij V A, Bgillo V I, Dabrowski A, in: Dabrowski A (ED). (1999). Adsorption and its application in industry and enviromental protection., Elsevier, Amesterdam, 571p.
- [16] Xu Y, Lebrun R E. (1999). Treatment of textile dye Plant effluent bye nanofiltration membrane. Separ.Science Technology., 34, pp. 2501-2519.
- [17] Bechtold Thomas, Burtscher E, Turcanu A. (2001). Cathodic decolourisation of textile wastewater containing reactive dyes using a multi-cathode electrolyser, J Chem Technol Biotechnol., 76, pp. 303-311.
- [18] Papic S, Koprivanac N, Loncaric Bozic A, Metes A. (2004). Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process Dyes and Pigments, 62, pp. 291-298.
- [19] Hachem C, Boequillon F, Zahraa O, Bouchy M. (2001). Decolourization of textile industry wastewater by the photo catalytic degradation process. Dye and pigment., 86, pp. 67-74.
- [20] So L M, Chu L M, Wong P K (2003). Chemosphere Microbial enhancement of  $\text{Cu}^{+2}$  removal capacity of eichhomia crassipes. Elsevier, Department of Biology, The Chinese University of Hong Kong., 52, pp. 1499-1503.
- [21] Ramakrishna K R, Viraraghavan T. (1997). Dye removal using low cost adsorbents. Water Science Technology., 36 (2-3), pp. 189-196.
- [22] Vinod K. Gupta, Monika Gupta and Saurabh sharma. (2001). Process development or the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red-mud an aluminum industry waste. Water Research., 35(5), pp. 1125-1134.
- [23] Sanghi R, Bhattacharya B. (2002). Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. Color. Technology., 118, pp. 256-269.
- [24] C. Namasivayam and D.J.S.E. Arasi. (1997). Removal of congo red from waste water by adsorption onto waste red mud. Chemosphere, 34(2), pp. 401-417.

- [25] Choy K.K.H, McKay O, Porter J.F. (1999). Solption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resour.Conserv.Recy*, 27, pp. 57-71.
- [26] Alien S.J, Me Kay O, Khader K.Y.H. (1988). Multicomponent sorption isotherms of basic dyes onto peat. *Environmental Pollution.*, 52, pp. 39-53.
- [27] Jawed M. and Tare V. (1991). Application of starch xanthates for cadmium removal: a comparative evaluation. *J. Appl. Polymr Science.*, 42, pp.317-324.
- [28] Susan E. Bailey, Trudy J. Olin, R. Mark Bricka and D. Dean Adrian. (1999). A review of potentially low- cost sorbent for heavy metals. *Water Research.*, 33, pp. 2469-2479.
- [29] Swapna Pradham, Shyam S. Shukla, Kenneth L. Dorris. (2005). Removal of nickel from aqueous solutions using crab shells. *Journal of Hazardous Materials B125*, pp. 201-204.
- [30] K.H.Chu. (2002). Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials B 90*, pp. 77-95.
- [31] Gupta G.S, Prasad G. and Singh V.N. (1990). Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: fly ash and caol. *Water Research.*, 24, pp. 45-50.
- [32] Bishnoi N.R, Bajaj M, Sharma N, Gupta A (2004). Adsorption of Cr (VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. *Bioresource Technology.*, 91, pp. 305-307.
- [33] Namasivayam C. and Kanchana N. (1993). Removal of congo red from aquous solutions by waste banana pith. *Pertanika Journal of Science Technology.*, 1, pp. 32-42.
- [34] Deo N. and Ali M. (1993). Dye adsorption by a new low cost material congo red. *Indian Journal of Environment. Port 13*, pp.496-508.
- [35] Cimino G, Passerini A, Toscano G. (2000). Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell., *Water Research.*, 34, pp. 2955-2962.
- [36] Shyam S. Shukla, Li Jia Yu, Kenneth L. Dorris, Alka Shukla. (2004). Removal of nickel from aqueous solution by saw dust. *Journal of Hazardous B 121*, pp. 243-246.

- [37] Sristava S.K., Singh A.K. and Sharma A. (1994). Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from black liquar-a paper industry waste material. *Environmental Technology.*, 15, pp.353-361.
- [38] Chiou MS, Ho PY, Li HY (2004). Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments*, 60, pp. 69-84.
- [39] Tare V., Chaudhari S. and Jawed M. (1992). Comparative evaluation of soluble and insoluble xanthat process for heavy metal removal from waste waters. *Water Science Technology.*, 26(1-2), pp.237-246.
- [40] Roy D., Greenlaw P.N. and Shane B.S. (1993). Adsorption of heavy metals by green algae and ground rice hulls. *J. Environmental Science Health.*, A28(1), pp.37-50.
- [41] Kapoor A. and Viraraghavan T. (1996). Treatment of metal industrial waste water by fly ash and cement fixation. *Journal of Environmental Engineering.*, ASCE 122(3), 243p.
- [42] Kawamura Y., Mitsuhashi M., Tanibe H. and Yoshida H.(1993). Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32(2), pp.386-391.
- [43] Heechan Cho, Dalyoung oh, Kwanho kim. (2005). A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by flyash. *Journal of Hazardous Materials*, B 127, pp.187-195.
- [44] Iang L.K., Nguyen D. and Geesy G. G. (1995). Effect of pH on the adsorption of Cu(II) by alginate gel. *Water Research.*, 29(1).pp.315-321.
- [45] A.I.M. Garcia, A. Moumen, D.R.Y. Ruiz, E.M. Alcaide. (2003) Chemical composition and nutrients availability for goats and sheep of two-stage olive cake and olive leaves, *Animal Feed Science Technology.*,107, pp.61-74.
- [46] S.B. Lalvani, T.S. Wiltowski, D.Murphy, L.S. Lalvani. (1997). Metal removal from process water by lignin, *Environmental Technology.*, 18, pp.1163-1168
- [47] Sabriye Doyurum, Ali Celik. (2006). Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> removal from aqueous solution by olive cake. *Journal of Hazardous Materials*, B 138, pp.22-28.

- [48] Mehmet Erdem, Arzu Ozverdi. (2005). Lead adsorption from aqueous solution onto siderite. Separation and Purification Technology 42, pp.259-264.
- [49] Arzu Ozverdi, Mehmet Erdem. (2006).  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption from aqueous solution by pyrite and synthetic iron sulphide. Journal of Hazardous Materials, B 137, pp.626-632.
- [50] Low K.S. and Lee C.K. (1991). Cadmium uptake by the moss, *Calymperes delesertii*. Besch. Bioresource Technology., 38(1), pp.1-6.
- [51] Yunus Cengeloglu, Esengul kir, Mustafa Ersoz. (2002). Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud. Separation and Purification Technology., 28, pp. 81-86.
- [52] Larry D. Benefield, Joseph F. Judkins, Ban-on L. Wend (1982). Process chemistry for water and waste water treatment. Prentice-Hall, INC., pp. 191-210.
- [53] E.Roberts Alley (2000). Water quality control handbook. MC GRA W-HILL; INC.,pp. 125-141.
- [54] Mohan, D.; Singh, K.P.; Singh, G. and Kumar, K. (2002). Removal of dyes from wastewater using Flyash, a low-cost adsorbent. Industry and Engineering chemistry Research, 41 (15), pp.3688-3695.
- [55] V. Gokmen, A . Serpen. (2002). Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark colored compounds from apple juice using adsorbent resin. Journal of Food Engineering., 53, pp. 221-227.
- [56] Zygmunt Marczenko. (1986 ). Separation and spectrophotometric determination of elements., pp. 257-269.
- [57] Zygmunt Marczenko. (1986 ). Separation and spectrophotometric determination of elements., pp. 392-401.
- [58] F. Doulati Ardejani, Kh. Badii, N. Yousefi Limaee, S.Z. Shafaei, A.R. Mirhabibi. (2008). Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. Journal of Hazardous Materials, 151, pp. 730-737.

[59] R. Gong, Y. Ding, M. Li, C. Yang, H. Liu, Y. Sun. (2005). Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution, *Dyes Pigments* 64, pp. 187-192.

[59] M. Arami, N. Yousefi Limaee, N.M. Mahmoodi, N. Salman Tabrizi. (2005). Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies, *J. Colloid Interf. Sci.* 288, pp. 371-376.

[61] S. wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, Z.H. Zhu. (2005). Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud, *Water Res.* 39(1), pp. 129-138.

[62] A. Gucek, S. Sener, S. Bilgen, M.L. Mazmanci. (2005). Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions, *J. Colloid Interf. Sci.* 286, pp. 53-60.

## Abstract

In this study, the possibility for the removal of Acid Blue 92 dye, Copper and Nickel from aqueous solution have been investigated using red mud as a low-cost mineral adsorbent. The effects of pH, contact time, initial dye and heavy metals concentration, adsorbent dosage and temperature on the adsorption process were taken into account. The results were evaluated by Langmuir, Freundlich and BET isotherms. The kinetics effect of the adsorbent were also investigated for pH=2, 4, 6 for dye, pH=2, 4, 6, 8 for heavy metals. The result show that at all pH considered, the rate of sorption Acid Blue 92 dye by activated red mud, follows a pseudo-second order kinetics model and the rate of sorption Copper and Nickel follows a pseudo-first order kinetics model. Furthermore, activated red mud showed to have the highest capacity for the removal of Acid Blue 92, Copper and Nickel under acidic conditions. The effect of initial dye and heavy metals concentration ranged from 25 to 150 mg/l at temperature 25°C, a centrifugal rate 4000 rpm, pH=2 for dye and pH=6 for heavy metals was further studied. The result show that the percentage removal of dye and heavy metals decreased with the increase in initial concentration. The variation of the adsorption of Acid Blue 92, Copper and Nickel on activated red mud over a broad range of temperature changed from 25°C to 55°C were examined. The result show that an increase in temperature raised the percent removal of dye and heavy metals from the aqueous solution. The maximum percent removal of dye and heavy metals from aqueous solution using an activated red mud under pH=2 for Acid Blue 92 dye, pH=6 for Copper and Nickel metals, an initial dye concentration of 75 mg/l and 125 mg/l for heavy metals, at temperature 25°C, a centrifugal 4000 rpm and for a time period of 90 minutes were 94%, 99.14% and 99.1% respectively.

**Key words:** Red mud, adsorption, kinetics studies, heavy metal removal, dye removal