

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی عمران

گروه مهندسی آب و محیط زیست

پایان نامه کارشناسی ارشد

حذف آلودگی نفتی از آب با استفاده از جاذب گل قرمز

هاجر قاسمیان گرجی

استاد راهنما

دکتر بهناز دهرآزما

آذر ۹۴

ماحصل آموخته هایم را تقدیم می کنم:

به خدایی که آفرید

جهان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را ...

و به کسانی که عشقشان را در وجودم دمید

به پدرم، که عالمانه به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگی، ایستادگی را تجربه نمایم

بزرگواری که الفبای زندگی را از او آموختم

و به مقدس ترین واژه در لغت نامه دلم، مادرم، بلند تکیه گاهم، دریای بی کران فداکاری و

عشق که وجودم برایش همه رنج بود و وجودش برایم همه مهر

به خواهران عزیزم به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین

روزگاران بهترین پشتیبانم بودند

تشکر و قدردانی

نخستین سپاس و ستایش از آن خداوندی است که بنده کوچکش را در دریای بیکران اندیشه، قطره ای ساخت تا وسعت آن را از دریچه اندیشه های ناب آموزگارانی بزرگ به تماشا نشیند. لذا اکنون که در سایه سار بنده نوازی هایش پایان نامه حاضر به انجام رسیده است، بر خود لازم می دانم تا مراتب سپاس را از بزرگواری به جا آورم که اگر دست یاریگرشان نبود، هرگز این پایان نامه به انجام نمی رسید.

به مصداق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق» بسی شایسته است از استاد فرهیخته و فرزانه سرکار خانم دکتر بهناز دهرآزما که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی های کار ساز و سازنده بارور ساختند و در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ نمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند؛ تقدیر و تشکر نمایم.

با تقدیر و درود فراوان از اساتید بزرگوار دکتر رمضان واقعی و دکتر سید فضل الله ساغروانی که زحمت داوری این پایان نامه را متقبل شدند؛

با سپاس بی دریغ خدمت کارشناسان ساعی و محترم دانشکده عمران، خانم مهندس کیوانلو و آقای مهندس محمدی؛

و با تشکر خالصانه خدمت همه کسانی که به نوعی مرا در به انجام رساندن این مهم یاری نموده اند؛

باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

چکیده

آلودگی منابع آب با مشتقات نفتی از جمله مشکلات زیست محیطی عصر کنونی محسوب می‌گردد. تحقیق حاضر با هدف استفاده از جاذب گل قرمز خام و اصلاح‌شده جهت حذف بخش نامحلول گازوئیل از آب پایه‌گذاری گردیده است. فرآیند جذب برای پارامترهای pH، زمان تماس، دوز جاذب و غلظت اولیه آلاینده بهینه‌سازی شد. حداکثر درصد حذف گل قرمز خام و اصلاح‌شده به ترتیب در pH های معادل ۸ و ۷، زمان تماس ۳۰ دقیقه، دوز جاذب ۵۰ و ۱۰۰ گرم بر لیتر و غلظت اولیه ۱٪ گازوئیل معادل ۹۰ و ۹۲٪ بدست آمد. نتایج بدست آمده از فرآیند جذب بالاترین هماهنگی را با ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب برای جاذب‌های گل قرمز خام و اصلاح‌شده نشان داد. سینتیک فرآیند جذب برای هر دو جاذب از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. با توجه به نتایج بدست آمده، جاذب‌های مورد استفاده در این تحقیق، دارای بازده مناسب جهت حذف گازوئیل از محلول آبی را دارا می‌باشند.

کلمات کلیدی: جذب، گازوئیل، آب، گل قرمز.

لیست مقالات استخراج شده از پایان نامه

قاسمیان گرجی ه و دهرآزما ب، (۱۳۹۳)، " حذف گازوئیل از آب با استفاده از جاذب گل قرمز دانه‌ای (RMGA)", سمینار تخصصی نقش فناوری‌های نوین در حفظ محیط زیست، دانشکده علوم و فنون نوین دانشگاه تهران، تهران.

قاسمیان گرجی ه و دهرآزما ب، (۱۳۹۴)، " ارزیابی عملکرد جاذب گل قرمز خام و اصلاح شده در حذف گازوئیل از محلول آبی", کنفرانس بین المللی علوم، مهندسی و فناوری‌های محیط زیست، دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران، تهران.

فهرست مطالب

صفحات

عنوان

فصل اول: کلیات

۲	۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱ بیان مساله
۴	۳-۱ ضرورت انجام تحقیق
۵	۴-۱ اهداف تحقیق
۶	۵-۱ روش انجام تحقیق
۷	۶-۱ ساختار پایان نامه

فصل دوم: مبانی تئوریک و مروری بر مطالعات پیشین

۱۰	۱-۲ مقدمه
۱۰	۲-۲ آلودگی نفتی
۱۱	۳-۲ گازوئیل
۱۲	۱-۳-۲ محتوای انرژی گازوئیل
۱۳	۲-۳-۲ خصوصیات شیمیایی و فرآیند تولید
۱۳	۳-۳-۲ ملاحظات زیست محیطی
۱۳	۴-۳-۲ خطرات احتمالی گازوئیل
۱۴	۴-۲ فرآیند جذب
۱۵	۱-۴-۲ جذب سطحی
۱۵	۱-۱-۴-۲ جذب سطحی فیزیکی
۱۶	۲-۱-۴-۲ جذب سطحی شیمیایی
۱۷	۳-۱-۴-۲ جذب تک لایه و جذب چند لایه
۱۷	۲-۴-۲ کاربردهای فرآیند جذب در زمینه های زیست محیطی
۱۸	۵-۲ گل قرمز
۱۹	۱-۵-۲ فرآیند تولید گل قرمز
۱۹	۲-۵-۲ فرآیند بایر
۲۱	۶-۲ استفاده از جاذب گل قرمز در حذف آلاینده های مختلف
۲۶	۷-۲ حذف آلودگیهای نفتی با استفاده از جاذبها
۲۹	۸-۲ ایزوترمهای جذب
۲۹	۱-۸-۲ ایزوترم لانگمویر
۳۱	۲-۸-۲ ایزوترم فروندلیچ

۳۲ ۳-۸-۲ ایزوترم D-R
۳۳ ۴-۸-۲ ایزوترم تمکین
۳۴ ۹-۲ سینتیکهای جذب
۳۵ ۱-۹-۲ سینتیک مرتبه صفر
۳۵ ۲-۹-۲ سینتیک شبه مرتبه اول
۳۶ ۳-۹-۲ سینتیک شبه مرتبه دوم

فصل سوم: مواد و روش ها

۴۰ ۱-۳ مقدمه
۴۰ ۲-۳ مواد
۴۱ ۳-۳ روشهای مورد استفاده
۴۱ ۱-۳-۳ مبنای انتخاب جاذب
۴۱ ۲-۳-۳ اصلاح گل قرمز با روشهای مختلف
۴۳ ۱-۲-۳-۳ روش انجام آزمایش در مرحله انتخاب جاذب
۴۶ ۴-۳ آزمایشات بهینه سازی جذب
۴۶ ۱-۴-۳ روند کلی انجام آزمایشات در مراحل بهینه سازی
۴۸ ۱-۱-۴-۳ بررسی اثر pH محلول بر میزان جذب گازوئیل
۴۹ ۲-۱-۴-۳ بررسی اثر مدت زمان تماس بین جاذب و محلول بر میزان جذب گازوئیل
۴۹ ۳-۱-۴-۳ بررسی اثر نسبت جرم جاذب به حجم محلول بر میزان جذب گازوئیل
۵۰ ۴-۱-۴-۳ بررسی اثر غلظت اولیه گازوئیل موجود در محلول بر میزان جذب این آلاینده
۵۰ ۵-۳ شیوه محاسبه درصد حذف گازوئیل از محلول و ظرفیت جذب جاذب
۵۱ ۶-۳ محاسبه ایزوترمها و سینتیکهای جذب
۵۱ ۷-۳ SCANNING ELECTRON MICROSCOPY
۵۲ ۸-۳ X-RAY POWDER DIFFRACTION

فصل چهارم: نتایج و بحث

۵۴ ۱-۴ مقدمه
۵۴ ۲-۴ خصوصیات جاذب مورد استفاده
۵۵ ۳-۴ ارزیابی تاثیر اصلاح گل قرمز با روشهای مختلف در فرآیند جذب
۵۸ ۴-۴ نتایج حاصل از آزمایشات انجام شده جهت بهینه سازی پارامترهای مختلف در فرآیند جذب
۵۸ ۱-۴-۴ تاثیر pH بر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول آبی
۶۰ ۲-۴-۴ تاثیر مدت زمان تماس بر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول آبی
۶۲ ۳-۴-۴ تاثیر نسبت جرم جاذب به حجم محلول بر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول آبی
۶۵ ۴-۴-۴ تاثیر غلظت اولیه گازوئیل موجود در محلول بر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول آبی

۶۸.....	۵-۴ بررسی ایزوترمهای جذب
۷۳.....	۶-۴ بررسی سینتیکهای جذب
۷۶.....	۷-۴ نتایج حاصل از آزمایش SEM
۷۸.....	۱-۵ مقدمه

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۷۸.....	۲-۵ جمع بندی نتایج فرآیند جذب
۷۸.....	۱-۲-۵ انتخاب جاذب
۷۸.....	۲-۲-۵ بهینه سازی فرآیند جذب
۷۹.....	۳-۵ ایزوترمهای جذب
۸۰.....	۴-۵ سینتیک جذب
۸۰.....	۵-۵ پیشنهادها برای مطالعات آتی
۸۲.....	مراجع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۲: گل قرمز دپو شده در کارخانه آلومینای جاجرم ۱۸
- شکل ۲-۲: فرآیند بایر (WANG AND TADE, 2008) ۲۰
- شکل ۳-۲: واکنش سینتیک مرتبه صفر ۳۵
- شکل ۴-۲: واکنش سینتیک مرتبه اول ۳۶
- شکل ۵-۲: واکنش سینتیک شبه مرتبه دوم ۳۷
- شکل ۱-۳: نمونه‌های حاوی مخلوط آب، گازوئیل و جاذب گل قرمز پودری ۴۵
- شکل ۲-۳: سیستم فیلتراسیون تحت شرایط خلاء ۴۵
- شکل ۳-۳: مخلوط آب و گازوئیل در قیف جداکننده ۴۶
- شکل ۴-۳: روند کلی انجام آزمایش ۴۸
- شکل ۱-۴: طیف حاصل از آنالیز XRD بر روی گل قرمز پودری خام ۵۵
- شکل ۲-۴: تاثیر جاذبه‌های اصلاح‌شده و خام گل قرمز بر میزان حذف گازوئیل از محلول آبی (PH=۵، زمان تماس ۹۰ دقیقه و نسبت جرم جاذب به حجم محلول ۱ گرم به ۲۰ میلیلیتر) ۵۶
- شکل ۳-۴: تاثیر اصلاح حرارتی جاذب گل قرمز در دماهای مختلف بر حذف گازوئیل از محلول آبی ۵۷
- شکل ۴-۴: تاثیر PH بر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول آبی به وسیله گل قرمز پودری خام ۵۹
- شکل ۵-۴: تاثیر PH بر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول آبی به وسیله گل قرمز پودری اصلاح شده با حرارت (۷۰۰ درجه سلسیوس در ۰/۵ ساعت) ۵۹
- شکل ۶-۴: تاثیر مدت زمان تماس جاذب و محلول بر میزان جذب گازوئیل از محلول آبی به وسیله گل قرمز پودری خام ۶۱
- شکل ۷-۴: تاثیر مدت زمان تماس جاذب و محلول بر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول آبی به وسیله گل قرمز پودری اصلاح‌شده با حرارت (۷۰۰ درجه سلسیوس در ۰/۵ ساعت) ۶۱
- شکل ۸-۴: تاثیر نسبت جرم جاذب به حجم محلول بر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول به وسیله گل قرمز پودری خام ۶۳
- شکل ۹-۴: تاثیر نسبت جرم جاذب به حجم محلول بر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول به وسیله گل قرمز پودری اصلاح شده با حرارت (۷۰۰ درجه سلسیوس در ۰/۵ ساعت) ۶۳
- شکل ۱۰-۴: تاثیر میزان غلظت اولیه گازوئیل بر میزان جذب آن از محلول به وسیله گل قرمز پودری خام ۶۶

شکل ۴-۱۱: اثر میزان غلظت اولیه گازوئیل بر میزان جذب آن از محلول به وسیله گل قرمز پودری اصلاح شده با حرارت (۷۰۰ درجه سلسیوس در ۰/۵ ساعت) ۶۶

شکل ۴-۱۲: تغییرات CE/QE بر حسب CE جهت بررسی ایزوترم جذبی لانگمویر برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاحشده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس ۶۹

شکل ۴-۱۳: تغییرات $LN(QE)$ بر حسب $LN(CE)$ جهت بررسی ایزوترم جذبی فروندلیچ برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاحشده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس ۶۹

شکل ۴-۱۴: تغییرات $LN(QE)$ بر حسب ϵ_2 جهت بررسی ایزوترم جذبی $D-R$ برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاحشده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس ۷۰

شکل ۴-۱۵: تغییرات QE بر حسب $LN(CE)$ جهت بررسی ایزوترم جذبی تمکین برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاحشده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس ۷۰

شکل ۴-۱۶: نمودار مدل سینتیکی مرتبه صفر برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاحشده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس ۷۴

شکل ۴-۱۷: نمودار مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاحشده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس ۷۴

شکل ۴-۱۸: نمودار مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاحشده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس ۷۵

شکل ۴-۱۹: تصویر گل قرمز پودری خام (A) قبل از انجام آزمایش (B) بعد از انجام آزمایش ۷۶

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲: تعدادی از موارد کاربرد عملی فرآیند جذب در زمین‌های زیست محیطی (KANDASAMY ET AL, 2005) ۱۸.....
- جدول ۱-۴: نتایج حاصل از آنالیز XRF بر روی گل قرمز (SANG AB NANO PAJOHESH CO.) ۵۴.....
- جدول ۲-۴: نتایج حاصل از آنالیز XRD بر روی گل قرمز ۵۴.....
- جدول ۳-۴: درصد حذف گازوئیل توسط جاذب‌های اصلاح‌شده با حرارت در دماهای مختلف ۵۸.....
- جدول ۴-۴: حداکثر میزان جذب گازوئیل از محلول در مرحله بهینه‌سازی PH توسط جاذبها (زمان تماس ۹۰ دقیقه، جرم جاذب به حجم محلول ۱ گرم به ۲۰ میلی‌لیتر و غلظت اولیه گازوئیل ۰/۵) ۶۰.....
- جدول ۵-۴: حداکثر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول آبی در مرحله بهینه‌سازی مدت زمان تماس توسط جاذبها (نسبت جرم جاذب به حجم محلول ۱ گرم به ۲۰ میلی‌لیتر و غلظت اولیه گازوئیل ۰/۵) ۶۲.....
- جدول ۶-۴: میزان حداکثر جذب گازوئیل از محلول در مرحله بهینه‌سازی نسبت جرم جاذب به حجم محلول ۶۵.....
- جدول ۷-۴: میزان حداکثر جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول در مرحله بهینه‌سازی غلظت اولیه گازوئیل در محلول ۶۸.....
- جدول ۸-۴: ثابت‌های ایزوترم‌های جذب محاسبه شده برای جاذب‌های گل قرمز پودری خام و اصلاح‌شده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس ۷۱.....
- جدول ۹-۴: ثابت‌های سینتیک‌های جذب محاسبه شده برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاح‌شده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس ۷۵.....
- جدول ۱-۵: نتایج کلی آزمایشات انجام شده در این تحقیق ۸۰.....

فصل اول

کلیات

نشت نفت در مقیاس بزرگ به محیط‌های آبی معمولاً از طریق استخراج، انتقال، پالایش و ذخیره-سازی نفت خام اتفاق می‌افتد. این امر به دلیل سمیت بسیاری از فرآورده‌های نفتی باعث ایجاد مشکلات محیط‌زیستی برای آبزیان، پرندگان و انسان‌ها می‌شود.

نفت خام در محیط دریایی تحت تاثیر فرآیندهای مختلف از جمله تبخیر، تجزیه، پراکندگی، اکسیداسیون فتوشیمیایی، تخریب میکروبی، جذب بر سطوح مواد معلق، انباشتگی و غیره قرار می‌گیرد. مطالعات نشان داده است که اکسیداسیون نوری نفت در محیط آبی باعث تشکیل محصولات اکسیژنه بسیاری از جمله هیدروکربن‌های آروماتیک، آلیفاتیک، بنزوئیک و نفتانوئیک اسید، الکل، فنول‌ها و کتون‌های آلیفاتیک می‌شود. برخی از این محصولات مانند اسیدهای آروماتیک و آلیفاتیک، الکل‌های آروماتیک با وزن مولکولی متوسط و اترها، در آب محلول هستند. موجودات آبی بالغ در حضور آروماتیک‌های محلول با غلظت ppm ۱۰۰-۱ زنده نمانده و غلظت مهلک برای لاروها ppm ۱/۰ می‌باشد. غلظت‌های زیربحرانی این ترکیبات (ppb ۱۰۰-۱۰)، تعادل شیمیایی و سیستم ارتباطی موجودات زنده دریایی را تخریب می‌کند (Banerjee et al, 2006).

تخمین زده شده است که سالیانه مقدار ۱۰۰۰۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰۰۰۰ تن نفت وارد آب اقیانوس‌ها می‌شود، در حالی که یک تن از نفت حدود ۱۲ کیلومتر مربع از سطح اقیانوس را می‌پوشاند (Kenes et al, 2012). هم‌چنین اجزای فرار و سمی نفت، تبخیر شده، در نتیجه باعث ایجاد آلودگی اتمسفری می‌گردد. بنابراین پاکسازی آلاینده‌های نفتی از سطح آب از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد.

تاکنون برای حذف آلودگی‌های نفتی از محیط‌های آبی از روش‌های مختلفی از جمله تکنیک‌های حرارتی، بیولوژیکی، مکانیکی و فیزیکوشیمیایی استفاده شده است. امروزه حذف این آلودگی‌ها با استفاده از جاذب‌ها یکی از ایمن‌ترین و موثرترین فرآیندها محسوب می‌گردد. از جمله جاذب‌هایی که در این امر به کار گرفته شده می‌توان به مواردی از قبیل ذغال سنگ (Suni et al, 2004)، گرافیت

ورقه شده (Bayat et al, 2008)، آبروژل سیلیکا، زئولیت، رس آلی (Adebajo et al, 2003)، کربن فعال (Okiel et al, 2011) و سبوس برنج (Kenes et al, 2012) اشاره کرد.

در این پروژه امکان‌سنجی استفاده از ماده زائد گل قرمز به عنوان جاذب جهت حذف آلودگی‌های ناشی از فرآورده‌های نفتی از محیط آبی مورد بررسی قرار گرفته است. گل قرمز، دورریز جامدی است که در نتیجه استخراج آلومینیوم از سنگ معدن بوکسیت به دست می‌آید. با توجه به مطالعات انجام شده، به طور میانگین سالیانه ۱۲۰ میلیون تن گل قرمز در سراسر جهان تولید می‌گردد (Sahu et al, 2013).

۱-۲ بیان مساله

نظر به اینکه آب و منابع آبی نقش بسزایی در زندگی بشر ایفا می‌کند، ایجاد تحولات گسترده از قبیل افزایش جمعیت، ماشینی شدن زندگی، پیشرفت بهداشت، افزایش سطح رفاه و سایر تحولاتی از این دست، موجب بهره‌برداری روزافزون از منابع آبی شده است. بنابراین حفظ، حراست و احیای منابع آبی، از ضروریات می‌باشد. تاکنون تحقیقات گسترده‌ای جهت پاک‌سازی آب‌های آلوده به آلاینده‌های مختلف انجام شده است. عاملی که باعث پیشرفت در فناوری‌ها و روش‌های مربوط به پاک‌سازی و بهبود کیفی منابع آبی گردیده، ارتقاء سطح استانداردهای بهداشتی بوده است. گذشت زمان و شناخت اثرات منفی مشتقات نفتی بر روی سلامت انسان و همچنین پیشرفت در زمینه اندازه‌گیری دقیق غلظت این ترکیبات باعث شده تا میزان استاندارد در نظر گرفته شده برای حداکثر غلظت مجاز این عناصر در آب آشامیدنی توسط مراجع قانون‌گذار به طور دقیق اعلام گردد. به عنوان مثال EPA حداکثر غلظت مجاز^۱ PAH کل در آب آشامیدنی را ۰/۱ نانوگرم بر لیتر تعیین کرده است (Nkansah et al, 2012). هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه ای (PAHs) از آلاینده‌های متداول در مواد زاید نفتی می‌باشند. PAHs ترکیباتی آگریز مشتمل بر بیش از ۱۰۰ ماده شیمیایی متفاوت می‌باشند که غالباً در مواد زاید نفتی در غلظت‌های متغیر یافت می‌شوند (Oleszczuk and Baran, 2005). اغلب

^۱ Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

PAHs غیر فرار و بسیار مضرند و برخی از آنها موجب جهش ژنتیکی شده و باعث بروز سرطان می-گردند. ۱۶ ترکیب PAHs توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) به عنوان سرطان-زاهای احتمالی برای انسان لیست شده‌اند.

تاکنون روش‌های متعددی در زمینه پاکسازی انواع آلاینده‌ها از محیط‌های آبی پیشنهاد شده است که هر کدام از این روش‌ها بسته به نوع آلاینده، حجم آب و یا فاضلاب نیازمند تصفیه، هدف از تصفیه آب و یا فاضلاب مورد نظر و ... می‌تواند استفاده شود. این روش‌ها را می‌توان در سه گروه روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیک دسته‌بندی کرد. به عنوان مثال روش جداسازی ثقلی شتابدار به عنوان یک فرآیند فیزیکی شناخته می‌شود. از جمله فرآیندهای شیمیایی نیز می‌توان به ترسیب شیمیایی و کلرزنی اشاره کرد. فرآیندهای تصفیه هوازی و بی‌هوازی نیز از جمله روش‌های پاکسازی بیولوژیک به حساب می‌آیند (Metcalf & Eddy, 2005).

با توجه به موارد ذکر شده، اهمیت و تاثیرات سوء حضور مشتقات نفتی در منابع آب، تحقیق حاضر بر مبنای استفاده از روش جذب، امکان استفاده از ماده زائد گل قرمز در جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول‌های آبی را بررسی کرده و به بهینه‌سازی این فرآیند پرداخته است.

۱-۳ ضرورت انجام تحقیق

با توجه به افزایش جمعیت و متعاقباً افزایش سرانه مصرف آب، و هم‌چنین با توجه به مساله گرمایش جهانی و کاهش ذخایر آب آشامیدنی، حفظ و حراست از منابع آبی در مقابل آلاینده‌ها ضرورت پیدا می‌کند.

نفت، مخلوطی از ترکیبات هیدروکربنی می‌باشد که در حجم‌های بالا استفاده می‌گردد. نشت از تاسیسات ذخیره‌سازی، نشت در طول انتقال و تحویل و تخلیه عمدی زائدات نفتی به سیستم‌های زهکشی می‌تواند باعث آلوده شدن آب توسط نفت و مشتقات نفتی گردد. نفت یک آلاینده قابل مشاهده می‌باشد که از طرق مختلف بر محیط آبی تاثیر می‌گذارد. این آلاینده می‌تواند اکسیژن

محلول موجود در آب را کاهش داده و منابع آب شرب را تا غلظت‌های کم دارای رنگ و در نهایت منابع آب را غیر قابل استفاده کند.

با توجه به سمیت و خطر ناشی از مشتقات نفتی برای سلامت انسان و محیط زیست از یک سو و حضور این ترکیبات در بخش‌های مختلف محیط زیست شامل صنایع مختلف، پالایشگاه‌ها، مخازن نگه‌داری از سوی دیگر باعث شده است که بحث نحوه ورود و سرنوشت این ترکیبات در منابع آبی اهمیت پیدا کند. تحقیقات گسترده‌ای در زمینه پاکسازی هر چه بهتر و موثرتر این ترکیبات از محلول‌های آبی انجام شده است که از جمله متداول‌ترین روش‌ها در این زمینه می‌توان به استفاده از انواع فیلترها (Cumming et.al, 1999)، اسمز معکوس، جداسازی ثقیلی، اولترا فیلتراسیون (Brain, 1997)، میکروفیلتراسیون، فرآیند بیولوژیکی (Campos et.al, 2002)، شناورسازی با هوا (Sharmani et.al, 2002)، راکتورهای غشایی (Menzie et al, 1992)، انعقاد شیمیایی، انعقاد الکتریکی (Ho and Chan, 1986) و جذب سطحی اشاره کرد. در بین روش‌های رایج در زمینه پاکسازی ترکیبات نفتی، بیشتر موارد دارای هزینه بالا و عدم کارایی قابل قبول می‌باشند. در بین فرآیندهای استفاده شده جهت حذف این آلاینده‌ها، فرآیند جذب به خصوص زمانی که از جاذب‌های ارزان استفاده می‌شود، از توجه بسیاری برخوردار است (Brandao et al, 2010). در چند سال اخیر انواع مختلفی از مواد طبیعی از جمله اجزای مختلف درختان و گیاهان به عنوان جاذب مطرح و مورد استفاده قرار گرفته است. در واقع کمبود منابع آب، اهمیت پاکسازی آن‌ها و هم‌چنین ضرورت حذف مشتقات و ترکیبات نفتی از منابع آب، ضرورت انجام تحقیق حاضر را روشن می‌نماید.

۴-۱ اهداف تحقیق

هدف کلی این تحقیق عبارتند از: " حذف آلودگی نفتی از آب با استفاده از جاذب گل قرمز "

در این تحقیق اهداف جزئی زیر دنبال می‌گردد:

- امکان‌سنجی حذف گازوئیل از آب با استفاده از باطله‌ی معدنی گل قرمز

- حذف بخش نامحلول گازوئیل
- بررسی تاثیر pH محلول بر میزان درصد جذب گازوئیل از محلول آبی توسط جاذب
- بررسی تاثیر مدت زمان تماس بین جاذب و محلول بر میزان درصد جذب گازوئیل از محلول آبی توسط جاذب
- بررسی تاثیر مقدار جرم جاذب مورد استفاده به حجم محلول بر میزان درصد جذب گازوئیل از محلول آبی توسط جاذب
- بررسی تاثیر میزان غلظت اولیه گازوئیل موجود در محلول بر میزان درصد جذب گازوئیل از محلول آبی توسط جاذب
- مطالعه ایزوترم‌های جذب و محاسبه ثابت‌های هر ایزوترم برای فرآیند جذب انجام شده توسط جاذب در شرایط بهینه
- مطالعه سینتیک‌های جذب و محاسبه ثابت‌های هر سینتیک برای فرآیند جذب انجام شده توسط جاذب در شرایط بهینه

۱-۵ روش انجام تحقیق

مراحل انجام تحقیق، به قرار زیر می باشد:

۱. مطالعات کتابخانه‌ای و اینترنتی و کسب اطلاعات کمی و کیفی در مورد تحقیقات مشابه انجام شده قبلی در سطح جهانی و منطقه ای
۲. انتخاب جاذب با قابلیت جذب مناسب
۳. تهیه مواد شیمیایی مورد نیاز
۴. انتخاب مراحل بهینه‌سازی با استفاده از مطالعه تحقیقات مشابه
۵. انجام آزمایشات مربوط به مراحل بهینه‌سازی
۶. تجزیه و تحلیل نتایج بدست آمده از مراحل بهینه‌سازی و ترسیم گراف‌های لازم

۷. مطالعه ایزوترم و سینتیک جذب در فرآیندهای انجام شده و تجزیه و تحلیل مقادیر بدست

آمده برای ثابت‌های ایزوترم و سینتیک جذب

۸. بحث و بررسی نهایی و تحریر پایان نامه

۱-۶ ساختار پایان نامه

پایان نامه حاضر به صورت زیر سازمان‌بندی گردیده است:

۱- فصل اول: کلیات

در این فصل به طرح و بیان مسئله آلودگی نفتی در محیط آبی و ضرورت انجام تحقیق حاضر جهت مرتفع ساختن معضل مذکور و همچنین روند و ساختار کلی تحقیق حاضر اشاره گردید.

۲- فصل دوم: مبانی تئوریک و مروری بر مطالعات پیشین

در این قسمت از پایان نامه توضیح اجمالی از آلاینده مورد مطالعه و روش مورد استفاده جهت پاک-سازی این آلاینده بیان گردید. همچنین تحقیقات مشابه انجام شده در این زمینه معرفی و مورد بررسی قرار گرفت.

۳- فصل سوم: مواد و روش‌ها

در این فصل مواد و روش‌های مورد استفاده جهت پیشبرد آزمایشات جذب و بهینه‌سازی در تحقیق حاضر معرفی گردید.

۴- فصل چهارم: نتایج و بحث

در این قسمت از تحقیق نتایج حاصل از آزمایشات به صورت گراف‌های متعدد و تفسیر علمی آنها ارائه گردید. روند نتایج به دست آمده نیز مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل از تحلیل داده‌های آزمایشگاهی بیان شد.

۵- فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

در این بخش جمع‌بندی کلی از نتایج حاصل از انجام آزمایشها در تحقیق حاضر و پیشنهادات جهت انجام آزمایشات تکمیلی به منظور ادامه و تکمیل تحقیق حاضر ارائه گردید.

فصل دوم
مبانی تئوریک
و مروری بر
مطالعات پیشین

۱-۲ مقدمه

آلودگی منابع زیست‌محیطی به خصوص منابع آبی توسط مواد نفتی و هم‌چنین پاک‌سازی این منابع همواره جزو مسائلی بوده که نظر دانشمندان را به خود جلب کرده است. به‌دلیل نفت‌خیز بودن کشور ایران و انجام مراحل مختلف استخراج، پالایش، حمل و نقل و غیره، مقادیر زیادی از نفت خام و سایر محصولات نفتی به محیط‌زیست وارد می‌شود. بنابراین اهمیت آلودگی ناشی از نفت و محصولات نفتی به دلیل ایجاد تاثیرات سوء بر سلامت انسان و محیط زیست و هم‌چنین کاربرد گسترده آن در جنبه‌های مختلف می‌باشد. در این فصل به معرفی اجمالی گازوئیل به عنوان آلاینده، گل قرمز به عنوان جاذب، روش‌های پاک‌سازی محصولات نفتی از محیط آبی با استفاده از فرآیند جذب، زمینه‌های کاربردی گل قرمز به عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌های مختلف و هم‌چنین معرفی روش‌های مورد استفاده برای آنالیز از جمله SEM، XRD و XRF و ایزوترم‌های جذب و سینتیک جذب پرداخته شده است.

۲-۲ آلودگی نفتی

نفت خام مخلوطی با بیش از ده‌ها هزار نوع ترکیب با ساختارهای شیمیایی متفاوت می‌باشد. اغلب این ترکیبات عمدتاً شامل هیدروکربن‌ها هستند. مصرف جهانی نفت خام و مشتقات آن به عنوان یک تهدید برای منابع آبی محسوب می‌شوند. ورود نفت خام به محیط آبی از منابع مختلفی از جمله تانکرها، لوله‌های انتقال، مخازن ذخیره پالایشگاه‌ها، تجهیزات حفاری، چاه‌ها و سکوها استخراج اتفاق می‌افتد. خوش‌بختانه نشت نفت و مشتقات آن از سال ۱۹۷۰ به دلیل شناسایی فاکتورهای ریسک و اجرای مقررات پیش‌گیرانه، کاهش یافته است. علی‌رغم این پیشرفت جهانی، خطر افزایش نشت به دلیل افزایش فعالیت‌های صنعتی در کشورهای دارای اقتصاد قوی وجود دارد. ورود مقادیر زیاد نفت و مشتقات نفتی در محیط‌های آبی متحرک، نیاز به کاربرد تکنولوژی‌هایی برای حذف که بتواند به سرعت وارد عمل شده و پتانسیل ایجاد آسیب به محیط کم کند را روشن می‌سازد.

تکنولوژی پاک‌سازی این آلاینده‌ها به سه دسته مکانیکی (فیزیکی)، شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم‌بندی می‌شوند (Chun-rong et al, 2011). روش‌های فیزیکی شامل مهارکننده‌های نفت، که موانع شناور بوده و برای کنترل حرکت لایه‌های سطحی نفت طراحی شده‌اند. همچنین کفروب‌ها که تجهیزات مکانیکی بوده و به طور خاص جهت جداسازی نفت موجود در سطح آب می‌باشند (Banerjee et al, 2006). این دستگاه، جداسازی نفت از آب را با استفاده از اختلاف دانسیته نفت و آب انجام می‌دهد. استفاده از پخش‌کننده‌ها^۱ نمونه‌ای از روش شیمیایی برای حذف نفت می‌باشد. پخش‌کننده‌ها در واقع سورفکتانت‌هایی هستند که با کاهش کشش سطحی بین نفت و آب، باعث پراکنده شدن نفت در آب می‌گردد (رضوی، ۱۳۹۰). این امر موجب ازهم‌پاشیدگی و تجزیه بیولوژیکی ذرات نفت شده و همچنین از جابه‌جایی حجم بزرگی از توده نفتی و رسیدن به مناطق ساحلی جلوگیری می‌کند. تجزیه بیولوژیکی که جزء روش‌های حذف بیولوژیک است، نیازمند وجود مواد مغذی و اکسیژن جهت رشد میکروارگانیسم‌هایی است که توانایی استفاده از ذرات نفت به عنوان منبع کربن را دارند. اگر تعداد میکروارگانیسم‌های تجزیه‌کننده نفت در محیط آبی کم باشد می‌توان به صورت عمدی میکروارگانیسم‌ها را وارد محیط کرد (Chun-rong et al, 2011). اکثر تحقیقات انجام شده در دهه‌های اخیر، بر استفاده از سورفکتانت‌های شیمیایی و تجزیه بیولوژیک تمرکز کرده است (Anirudhan and Ramachandran, 2014, Huang et al, 2012, Chunrong et al, 2007, Lifang et al, 2001).

۲-۳ گازوئیل

گازوئیل، مایع شفاف حاصل از نفت خام می‌باشد که در ابتدا به عنوان سوخت در موتورهای احتراق داخلی استفاده می‌شده است. این ماده دارای مقادیر زیادی از ترکیبات آلی است که از تقطیر مرحله‌ای نفت خام به دست می‌آید و خواص آن با مواد افزودنی متفاوت بهبود می‌یابد. این ماده دارای دانسیته ای در محدوده ۰,۷۷-۰,۷۱ Kg/L ($۷۱۹/۷ \text{ Kg/m}^3$ ، $۰/۰۲۶ \text{ lb/in}^3$ ، $۶/۰۷۳ \text{ lb/US gal}$)

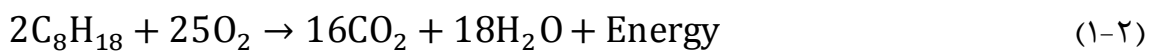
^۱ Dispersants

می‌باشد (MSDS, 2008). جهت بیان مقاومت در برابر اشتعال برای گازوئیل، از مشخصه درجه اکتان استفاده می‌شود. گازوئیل در درجات مختلف عدد اکتان تولید می‌گردد. سرب تترااتیل و سایر ترکیبات سرب در بسیاری از مناطق به منظور تنظیم و افزایش درجه اکتان استفاده می‌شود. گازوئیل به‌دست آمده از تقطیر مرحله‌ای نفت خام دارای عدد اکتان ۷۰ می‌باشد. گازوئیل با درجه اکتان بالاتر، فشرده سازی بیشتر مخلوط سوخت و هوا را امکان‌پذیر مینماید، بنابراین دما و فشار بیش‌تر، قدرت خروجی بیش‌تری را برای موتور ایجاد می‌کند. بنابراین برای موتورهای مورد استفاده در هوانوردی که به قدرت خروجی بیش‌تری احتیاج است، از سوخت‌های با درجه اکتان بالاتر (۱۳۰) استفاده می‌گردد (ASTM D910-11).

به این علت که گازوئیل مصرف جهانی داشته و در گستره‌ی وسیعی از موتورهای احتراق داخلی، حمل و نقل و صنعت استفاده می‌شود، در نتیجه تاثیر مهمی از جمله تاثیرات محلی (دود) و تاثیرات جهانی (تاثیر بر آب و هوا) بر محیط‌زیست دارد. گازوئیل هم‌چنین به صورت غیراحتراقی، به صورت مایع و بخار ناشی از نشت و هم‌چنین در طول فرآیند تولید، نقل و انتقال، تحویل، مخازن ذخیره و نگهداری و غیره وارد محیط‌زیست می‌شود.

۲-۳-۱ محتوای انرژی گازوئیل

انرژی حاصل از سوختن گازوئیل از تبدیل هیدروکربن‌های آن به دی‌اکسیدکربن و آب به‌دست می‌آید. احتراق اکتان از واکنش زیر پیروی می‌کند:



مقدار انرژی حاصل از احتراق گازوئیل $42/4 \text{ Mj/kg}$ می‌باشد (<http://www.eia.gov/>, 2014).

۲-۳-۲ خصوصیات شیمیایی و فرآیند تولید

گازوئیل در پالایشگاه‌های نفت تولید می‌شود. تقریباً از هر ۱۵۹ لیتر نفت خام، ۷۲ لیتر گازوئیل به دست می‌آید. گازوئیل شامل هیدروکربن‌های با ۴ تا ۱۲ اتم کربن در هر مولکول می‌باشد که معمولاً به صورت $C_4 - C_{12}$ نشان داده می‌شود. گازوئیل مخلوطی از پارافین‌ها (alkanes)، سیکلوآلکان‌ها (naphthenes) و الفین‌ها (alkenes) می‌باشد (Werner et al, 2007).

۳-۳-۲ ملاحظات زیست محیطی

سوختن ۱ گالن آمریکایی (۳/۸ L) گازوئیل، ۸/۷۸۸ gr (۱۹/۳۷۴ lb) گاز گلخانه‌ای دی‌اکسید کربن تولید می‌کند (Daniel, 2006). نگرانی قابل توجه اثر گازوئیل بر محیط زیست، علاوه بر پیچیدگی‌های استخراج و پالایش، پتانسیل تاثیرگذاری آن بر آب و هوا می‌باشد. گازوئیل سوخته نشده و بخارات حاصل از مخازن ذخیره، زمانی که در اتمسفر قرار می‌گیرند، با نور خورشید واکنش داده و مه‌دود فتو-شیمیایی تولید می‌کنند.

در گازوئیل بدون سرب، ۱۵ ماده شیمیایی خطرناک نشان داده شده است که در مقادیر مختلف در گازوئیل موجود می‌باشند. این مواد شامل benzene (بیش از ۰.۵٪ حجمی)، toluene (بیش از ۰.۳۵٪ حجمی)، naphthalene (بیش از ۰.۱٪ حجمی)، trimethylbenzene (بیش از ۰.۷٪ حجمی)، methyl tert-butyl ether (MTBE) (در برخی موارد بیش از ۰.۱۸٪ حجمی) و ۱۰ نوع ماده دیگر می‌باشد (MSDS, 2003).

۴-۳-۲ خطرات احتمالی گازوئیل

- گازوئیل منشا ایجاد خطرات و صدمات متعددی بر موجودات زنده محسوب می‌گردد که در ادامه به برخی از آنها اشاره شده است :
- سوزش پوست
- احتمال ایجاد جهش ژنتیکی

- ایجاد سرطان
- ایجاد اختلال در باروری و آسیب رساندن به کودکان قبل از تولد
- ایجاد مشکلات تنفسی
- ایجاد خواب‌آلودگی و سرگیجه
- آسیب رساندن به ارگان‌هایی از قبیل کبد، کلیه، مثانه، خون، مغز استخوان و سیستم عصبی در صورت تماس بلند مدت و مکرر
- کشنده در صورت بلعیدن و تنفس
- آسیب رساندن به موجودات آبی (MSDS, 2007).

۲-۴ فرآیند جذب

در طی دهه‌های اخیر فرآیند جذب به دلیل عملکرد موثر و سازگاری بیش‌تر با محیط‌زیست، از جایگاه ویژه‌ای برخوردار گردیده است. فرآیندهای جذب به دلیل ویژگی‌هایی از قبیل قابلیت اطمینان بالا، راندمان مناسب، قابلیت انطباق در طراحی و قابلیت استفاده مجدد از جاذب استفاده شده، یکی از بهترین و مناسب‌ترین گزینه‌ها برای جداسازی و خالص‌سازی آلاینده‌ها از محیط می‌باشند. جذب به معنای جداسازی ماده موجود در یک فاز و تجمع و تغلیظ آن بر روی سطح فاز دیگر می‌باشد (Evangelou, 1998). فرآیند جذب می‌تواند در هر یک از سیستم‌های مایع-گاز، مایع-مایع، جامد-مایع و جامد-گاز انجام شود.

فرآیند جذب به دو دسته جذب سطحی^۱ و جذب عمقی^۲ تقسیم می‌شود. تمایز فرآیندهای جذب سطحی و جذب عمقی به دلیل وجود تفاوت بین مکانیسم‌های جذب در این دو روش می‌باشد. جذب سطحی به معنای تجمع یک ماده بر روی سطح جاذب می‌باشد، در صورتی که جذب عمقی به معنای

^۱ Adsorption

^۲ Absorption

نفوذ ماده به داخل جاذب است. به این علت که هر دو فرآیند جذب سطحی و جذب عمقی به صورت هم‌زمان اتفاق می‌افتد، بنابراین از یک واژه منحصر به نام جذب^۱ استفاده می‌شود.

۲-۴-۱ جذب سطحی

فرآیند جذب سطحی را می‌توان از منظر نوع پیوند بین جاذب و ماده جذب شونده به دو نوع جذب فیزیکی^۲ و جذب شیمیایی^۳ دسته‌بندی کرد. همچنین از نقطه نظر تعداد لایه‌های جذب نیز می‌توان دسته‌بندی جذب تک لایه^۴ و جذب چند لایه^۵ را در نظر گرفت (Robert and Burwell, 1976).

۲-۴-۱-۱ جذب سطحی فیزیکی

جذب سطحی فیزیکی از طریق نیروهای واندروالس و همچنین نیروهای الکترواستاتیکی بین مولکول‌های ماده جذب شونده و مولکول‌های موجود در سطح جاذب انجام شده و یک فرآیند برگشت‌پذیر می‌باشد. زمانی که نیروی جذب مولکولی بین ماده حل شده و جاذب از نیروی جاذبه بین ماده حل شده و حلال، بیش‌تر شود، ماده حل شده به سطح جاذب جذب خواهد شد. انرژی اتصال در جذب فیزیکی کم بوده و فرآیند جذب با کاهش دمای سیستم، افزایش می‌یابد. با کاهش دمای سیستم انرژی جنبشی مولکول‌ها کم‌تر شده و فرصت لازم برای اتصال بین مولکول‌های ماده جذب‌شونده و سطح جاذب فراهم می‌شود. در این نوع از فرآیند جذب، بین جاذب و ماده جذب‌شونده تبادل الکترون صورت نمی‌گیرد. از این‌رو ماهیت شیمیایی مواد جذب‌شده به سطح جاذب تغییر نمی‌کند. جذب سطحی فیزیکی عموماً به صورت چند لایه انجام می‌شود. لازم به ذکر است که سرعت انجام فرآیند جذب فیزیکی توسط فرآیند انتقال جرم محدود می‌شود. بیشتر انواع جذب به کار رفته در فرآیند تصفیه آب از نوع جذب فیزیکی می‌باشد (Kandasamy et al, 2005, Crittenden, 2005).

¹ Sorption

² Physical adsorption

³ Chemical adsorption

⁴ monolayer

⁵ multilayer

۲-۱-۴-۲ جذب سطحی شیمیایی

در جذب سطحی شیمیایی، بین ماده حل شده و جاذب، واکنش شیمیایی انجام می‌گردد. به عبارتی بین این دو فاز تبادل الکترون صورت گرفته و معمولاً برگشت‌ناپذیر می‌باشد. در نتیجه این امر، جاذب مورد استفاده و مولکول‌های جذب‌شونده در مقایسه با جذب فیزیکی با انرژی بیشتری به یکدیگر متصل هستند. از آنجا که در فرآیند جذب سطحی شیمیایی، واکنش‌های شیمیایی متعددی انجام می‌شود، از این‌رو اغلب در ماهیت شیمیایی ماده جذب‌شونده تغییر رخ می‌دهد، بطوریکه پس از اتمام فرآیند، ترکیب شیمیایی جدیدی در سطح جاذب ایجاد می‌گردد. به همین دلیل فرآیند احیاء جاذب در جذب سطحی شیمیایی اغلب دشوار و یا غیر ممکن است. گرمازا و یا گرماگیر بودن فرآیند جذب سطحی شیمیایی به نوع واکنشی که بین جاذب و ماده جذب‌شونده رخ می‌دهد بستگی دارد. همچنین انرژی پیوند در این فرآیند بسته به نوع واکنش انجام‌شده می‌تواند در بازه‌ای از انرژی بسیار کم تا انرژی بسیار بالا قرار گیرد. از آنجا که در طی انجام واکنش شیمیایی هر کدام از مواد جذب‌شونده باید با یکی از مکان‌های جذب موجود در سطح جاذب پیوند برقرار کند، لذا عمدتاً جذب سطحی شیمیایی به صورت تک لایه رخ می‌دهد. فرآیند جذب شیمیایی در مهندسی محیط‌زیست به ندرت مورد استفاده قرار می‌گیرد، در حالیکه جذب فیزیکی به طور گسترده انجام می‌شود (Kandasamy et al, 2005, Crittenden, 2005).

فرآیند جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی به وسیله اندازه و مقدار گرمای جذب^۱ قابل تمایز می‌باشند. هر چه مقدار گرمای جذب بیش‌تر باشد، پیوند ایجاد شده برای جذب قوی‌تر است. گرمای جذب برای فرآیند جذب سطحی شیمیایی معمولاً بیش‌تر از ۲۰ کیلوکالری بر مول و برای فرآیند جذب سطحی فیزیکی کم‌تر از ۱۰ کیلوکالری بر مول می‌باشد (Evangelou, 1998).

^۱ Heat of adsorption

۲-۴-۱-۳ جذب تک لایه و جذب چند لایه

در جذب تک لایه تمام مولکول‌های جذب شده در ارتباط مستقیم با سطح جاذب قرار دارند در صورتی که در جذب چند لایه، بیش از یک لایه از مواد جذب شده در سطح جاذب ایجاد شده و تمام مولکول‌های جذب شده به سطح جاذب لزوماً در ارتباط مستقیم با جاذب قرار ندارند.

ظرفیت جذب تک لایه در فرآیند جذب شیمیایی به صورت مقدار مولکول‌های جذب‌شونده مورد نیاز جهت اشغال تمامی مکان‌های جذب موجود در سطح جاذب تعریف می‌گردد. ظرفیت جذب تک لایه در جذب شیمیایی با ماهیت شیمیایی مولکول‌های جذب‌شونده و ساختار جاذب مرتبط است. در فرآیند جذب فیزیکی، ظرفیت جذب تک لایه عبارت است از مقدار مولکول‌های جذب‌شونده مورد نیاز جهت پوشش کامل سطح جاذب. ظرفیت جذب معمولاً با واحد جرم مقدار ماده جذب‌شده به جرم واحد جاذب (mg/g) بیان می‌شود. لازم به ذکر است که در اغلب موارد، عملاً پدیده جذب سطحی در نتیجه ترکیبی از جذب فیزیکی و شیمیایی امکان‌پذیر می‌شود.

۲-۴-۲ کاربردهای فرآیند جذب در زمینه‌های زیست محیطی

فرآیند جذب در کنترل آلودگی‌های زیست محیطی نقش مهمی را ایفا می‌کنند. فرآیند جذب به علت ویژگی‌هایی از قبیل قابلیت اطمینان بالا، هزینه قابل قبول، انعطاف پذیری در طراحی، بنیان علمی و تکنولوژیکی قوی و قابلیت احیایی فرآیند با استفاده از احیای جاذب‌های مصرف شده، از گزینه‌های قابل توجه در فرآیندهای جداسازی به شمار می‌آید. جدول ۱-۲ مهم‌ترین کاربردهای فرآیند جذب در زمینه‌های زیست محیطی را نشان می‌دهد (Kandasamy et al, 2005).

جدول ۱-۲: تعدادی از موارد کاربرد عملی فرآیند جذب در زمینه‌های زیست محیطی (Kandasamy et al, 2005)

کاربرد	حوزه کاربرد
جداسازی SO_x ، NO_x و جیوه از گاز خروجی دودکش‌های صنعتی	سیستم تصفیه گازهای خروجی
تصفیه مواد آلی، نیتروژن، فسفر، یون‌های فلزی از محیط فاضلاب	تصفیه فاضلاب
بهبود کیفیت منابع آب، پاکسازی پیشرفته فاضلاب تصفیه شده	تصفیه آب
کاربرد در فناوری‌های تصفیه هوا، بهبود شرایط هوای موجود در محیط بسته، میکروب زدایی از محیط به وسیله خشک کردن محیط	خشک کردن محیط‌های مرطوب
کنترل در انتقال گازهای گلخانه‌ای	کنترل گرمایش جهانی

۲-۵ گل قرمز

گل قرمز یا لجن قرمز محصول زائدی می‌باشد که در فرآیند تولید صنعتی آلومینیوم به وجود می‌آید. تخمین زده شده است که سالانه حدود ۱۲۰ میلیون تن از این ماده خطرناک در سراسر دنیا تولید می‌گردد (Sahu et al, 2013). یکی از مهم‌ترین معضلات و مشکلات در صنعت معدن، دفع این ماده می‌باشد (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲: گل قرمز دیو شده در کارخانه آلومینای جاجرم

۲-۵-۱ فرآیند تولید گل قرمز

گل قرمز یک محصول جانبی فرآیند بایر^۱ یا مهم‌ترین فرآیند تبدیل بوکسیت به آلومینا است (Sahu et al, 2013). آلومینای تولید شده، ماده خام برای تولید آلومینیوم با استفاده از فرآیند Hall-Heroult می‌باشد. یک کارخانه بوکسیت ۱ تا ۲ برابر آلومینای تولیدی، گل قرمز تولید می‌کند (Wang et al, 2008). نرخ تولید گل قرمز به نوع بوکسیت مورد استفاده در فرآیند پالایش بستگی دارد.

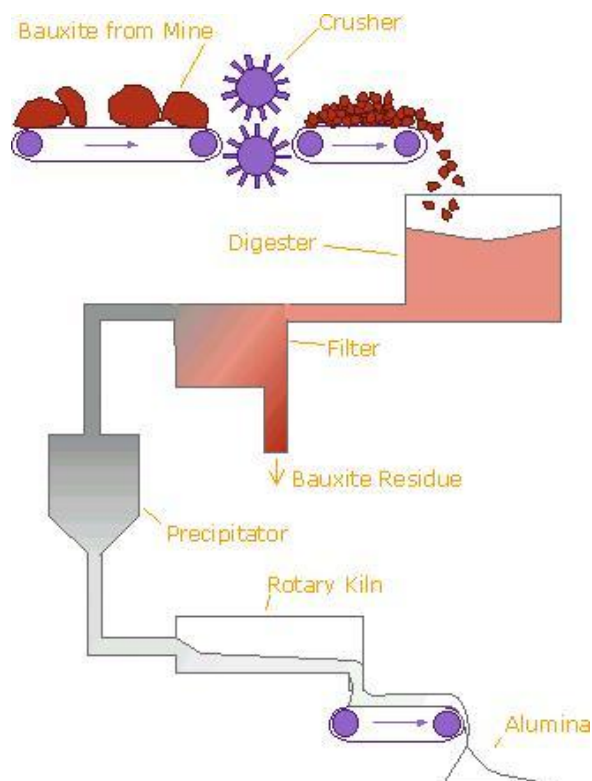
گل قرمز دارای ترکیبی از اکسیدهای فلزی و جامد است. رنگ قرمز آن ناشی از اکسیدهای آهن می‌باشد که بیش از ۶۰٪ جرمی گل قرمز را شامل می‌شود. این خاک بسیار قلیایی بوده و دارای PH در محدوده ۱۰-۱۳ می‌باشد. علاوه بر آهن، سایر ترکیبات غالب در گل قرمز شامل سیلیکا، آلومینوم باقی‌مانده‌ی شسته نشده، کلسیم، سدیم و اکسیدهای تیتانیوم می‌باشد (Sahu et al, 2013).

یکی از مشکلات گل قرمز، نحوه دفع آن می‌باشد. گل قرمز موجب بروز مشکلاتی از قبیل اشغال زمین می‌گردد، در نتیجه‌ی این کار، زمین حاصله هم از نظر ساخت‌وساز و هم از نظر کشاورزی بلااستفاده می‌گردد (Zhao et al, 2012). تحقیقات برای یافتن روش‌هایی به منظور استفاده بهینه از گل قرمز در حال انجام می‌باشد. از موارد استفاده از گل قرمز که امروزه گستره‌ی وسیعی را به خود اختصاص داده است استفاده از این ماده به عنوان جاذب می‌باشد. تاکنون از این ماده به عنوان جاذب برای حذف بازه‌ی وسیعی از آلاینده‌های مختلف استفاده شده است.

۲-۵-۲ فرآیند بایر

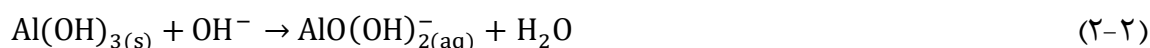
فرآیند بایر، فرآیند اصلی پالایش بوکسیت برای تولید آلومینا (اکسید آلومینیوم) می‌باشد. بوکسیت مهم‌ترین سنگ معدن آلومینیوم می‌باشد که تنها دارای ۵۴٪-۳۰٪ اکسید آلومینیوم (آلومینا، Al_2O_3) است. سایر ترکیبات بوکسیت شامل سیلیکا، اکسیدهای مختلف آهن و اکسید تیتانیوم می‌باشد. اکسید آلومینیوم قبل از پالایش و تبدیل شدن به فلز آلومینیوم باید خالص‌سازی شود.

¹ Bayer process



شکل ۲-۲: فرآیند بایر (Wang and Tade, 2008)

در فرآیند بایر، بوکسیت و محلول داغ هیدروکسید سدیم (NaOH) در دمای بالاتر از 100°C و تحت فشار، با یکدیگر مخلوط می‌شود. در این فرآیند مطابق با معادله ۲-۲، هیدروکسید آلومینیوم در محلول داغ هیدروکسید سدیم حل می‌شود.



این فرآیند هم‌چنین موجب انحلال سیلیکا نیز می‌شود اما سایر ترکیبات موجود در بوکسیت را نمی‌تواند حل کند. اغلب به منظور ته‌نشین شدن سیلیکا به صورت سیلیکات کلسیم، در این مرحله مقداری آهک اضافه می‌شود. ناخالصی‌های جامد موجود در محلول با استفاده از فیلتر، معمولاً فیلتر شنی دوار و یک ماده لخته‌ساز مانند نشاسته صنعتی به منظور به دام افتادن ذرات بسیار ریز، از آن جدا می‌شوند. مخلوط ناخالصی‌های جامد را گل قرمز می‌نامند. پس از آن، محلول بجای مانده باید سرد گردد. فرآیند سرد کردن محلول با کاهش تدریجی فشار انجام می‌شود. در دمای $55-75$ درجه

سلسیوس محلول به صورت فوق اشباع درآمده و هیدروکسید آلومینیوم مطابق معادله ۲-۳ به دانه‌های کوچک کریستاله می‌شود. به منظور سرعت دادن به تشکیل دانه‌ها مقدار زیادی ماده به عنوان هسته به محلول اضافه می‌شود. هیدروکسید آلومینیوم ته‌نشین شده به واحد تکلیس فرستاده می‌شوند. کلسینه کردن هیدروکسید آلومینیوم مطابق با فرآیند نشان داده شده در رابطه ۲-۴ و با استفاده از کوره دوار با مقدار مصرف انرژی ۴۰۰-۵۰۰ MJ/tonne انجام می‌گردد.



سپس حجم بالای اکسید آلومینیوم تولید شده، در فرآیند Hall-Heroult به منظور تولید آلومینیوم ذوب می‌گردد (Handbook of aluminum recycling, 2006).

۲-۶ استفاده از جاذب گل قرمز در حذف آلاینده‌های مختلف

تاکنون از جاذب گل قرمز برای حذف بسیاری از آلاینده‌ها استفاده شده است که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود.

طی تحقیقی از جاذب گل قرمز دانه ای برای حذف فسفات از محلول آبی استفاده شده است. آنالیز پراش اشعه ایکس نشان داد که اجزای با گروه عاملی $-\text{SO}_4$ و $-\text{OH}$ مسئول جذب فسفات هستند. حذف فسفات به وسیله گل قرمز دانه‌ای (RMGA)^۱ به صورت ضعیف تحت تاثیر یون‌های رایج در محلول مانند Cl^- ، NO_3^- و SO_4^{2-} می‌باشد، اما به شدت به pH و زمان تماس بستگی دارد. مطالعات سینتیکی آزمایش نشان داد که حذف فسفات با استفاده از RMGA اساساً از واکنش شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. فرآیند حذف فسفات بر اساس تغییرات pH می‌تواند به دو مرحله تقسیم شود: حذف فسفات در یک ساعت اول واکنش که حذف فقط مربوط به جذب بر روی گروه‌های عاملی است. پس از آن pH محلول نسبتاً بالا است و به طور هم‌زمان رسوب کلسیم فسفات هم اتفاق می‌افتد.

¹ Red mud granular adsorbent

مقدار بیشینه ظرفیت حذف فسفات ۶/۶۴ میلی‌گرم بر گرم جاذب و در pH اولیه ۵ به دست آمد (Zhao et al, 2012).

در یک تحقیق از جاذب گل قرمز اصلاح شده با اسید (ARM)^۱ برای حذف سرب دو ظرفیتی از محلول آبی استفاده شده است. آزمایش در دمای اتاق و در شرایط منقطع انجام شد. مقدار جذب توسط جاذب تحت تاثیر عواملی از قبیل زمان تماس، جرم جاذب به حجم محلول، دما، غلظت اولیه سرب، حضور یون های رقیب سرب و pH می‌باشد. همانگونه که اشاره شد دز جاذب یکی از عوامل موثر بر جذب می باشد. آزمایشات نشان داد که با افزایش دز جاذب تا ۰/۴ گرم، درصد حذف سرب نیز افزایش می یابد. این افزایش به دلیل افزایش مکان‌های فعال برای جذب می‌باشد. افزایش بیشتر دز جاذب، تغییر چندانی در درصد حذف سرب ایجاد نمی‌کند. این امر ممکن است به دلیل هم پوشانی مکان‌های فعال برای جذب باشد. نتایج نشان داد که سینتیک جذب شبه مرتبه دوم بوده و مناسب‌ترین ایزوترم برای توصیف جذب، ایزوترم لانگمویر می‌باشد. بیش ترین ظرفیت جذب ARM، ۶/۰۲۷۳ میلی‌گرم بر گرم جاذب و مکانیسم جذب، تبادل یونی است (Sahu et al, 2013).

محققین در پژوهشی دیگر از گل قرمز متخلخل اصلاح شده با زیرکونیوم (RMPPM)^۲ برای حذف فلوراید موجود در آب آشامیدنی استفاده کردند. پس از انجام آزمایش در محیط منقطع، آمار و نتایج به دست آمده نشان داد که رسوب هیدروکسید زیرکونیوم، سطح RMPPM را می‌پوشاند. ماده حاصله پتانسیل حذف فلوراید از محیط آبی به وسیله جذب را دارد. سینتیک جذب فلوراید از سینتیک شبه مرتبه دوم بوده و ایزوترم جذب از نوع لانگمویر می‌باشد. فلوراید به صورت تک لایه ای و با جذب شیمیایی بر سطح جاذب قرار می‌گیرد. بیشترین ظرفیت جذب این جاذب ۰/۶ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد (Lv et al, 2012).

¹ Acid activated red mud

² Zirconium hydroxide-modified red mud porous materials

در تحقیقی دیگر از گل قرمز دانه ای تولید شده در دماهای گداختگی مختلف (ST)¹ برای حذف ارتوفسفات و پیروفسفات از محلول آبی استفاده و رفتار حذف فسفات های مختلف با هم مقایسه و بررسی گردید. نتایج حاصل از آزمایش نشان داد که افزایش ST باعث افزایش سطح موثر جذب، کاهش اجزای موثر جذب و افزایش پایداری ساختار جذب می شود. این تغییرات بر روی رفتار جذب جذب تاثیر گذاشته و نتایج نشان داد که جذب گداخته شده در دماهای کم تر از ۱۰۳۰ درجه سلسیوس برای حذف فسفات بسیار خوب عمل می کند. مکانیسم حذف فسفات در این تحقیق اثر متقابل جذب و رسوب می باشد. حذف پیروفسفات از محلول آبی به وسیله جذب به محل های موثر جذب است، در حالی که رسوب فسفات به همراه نمک های کلسیم و آهن نقش مهمی را در حذف اورتوفسفات ها ایفا می کند. در جذب رقابتی بین اورتوفسفات و پیروفسفات، پیروفسفات به راحتی به سطح جذب جذب شده و رسوب گذاری اورتوفسفات به دلیل کمپلکس سازی یون های فلزی با پیروفسفات، ضعیف می شود. ظرفیت جذب فسفات کل، بزرگتر از ظرفیت جذب یکی از گونه های اورتوفسفات یا پیروفسفات می باشد. به دلیل این که برخی از سایت های خاص بر روی سطوح جذب به صورت انتخابی برای جذب اورتوفسفات یا پیروفسفات مناسب است. بر اساس نتایج این تحقیق ST بهینه برای تولید جذب، ۱۰۰۰ درجه سلسیوس به دست آمده است (Zhao et al, 2012).

ناداروگلو و همکاران از گل قرمز برای حذف فلز سنگین مس از محلول آبی استفاده کردند. با توجه به نتایج حاصل از آزمایش، حذف مس از محلول آبی با فرآیند جذب، به مقدار بسیار زیادی به pH محلول بستگی دارد. pH محلول یک فاکتور بسیار مهم در فرآیند جذب است که بر روی بار سطحی جذب و درجه یونیزه شدن و گونه زایی ماده جذب شونده تاثیر می گذارد. آزمایشات نشان داد که با افزایش pH مقدار جذب مس افزایش می یابد و بیشترین مقدار جذب مس در pH معادل ۵/۵ اتفاق می افتد. افزایش جذب در این pH به علت واکنش های کمپلکس سازی سطحی می باشد که ناشی از نیروی الکترواستاتیک حاصل از جاذبه بین مس و سطح جذب است. در pH های اسیدی، یون های

¹ Sintering temperature

هیدروژن با مس برای اشغال مکان‌های فعال در سطح جاذب در رقابت قرار می‌گیرند و برخی از مکان‌های فعال جاذب توسط یون هیدروژن اشغال می‌گردد. در نتیجه ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. اندازه‌گیری‌ها نشان داد که بیشترین نرخ جذب در دمای ۳۰ درجه سلسیوس اتفاق می‌افتد و ظرفیت جذب گل قرمز برای مس ۵/۵۳ میلی‌گرم بر گرم است. مطالعات ایزوترم نشان داد که فرآیند جذب با هر دو ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر قابل توصیف می‌باشد، اما ضریب پیوستگی نتایج به ایزوترم لانگمویر نزدیکتر است (Nadaroglu et al, 2010).

در مطالعه‌ای از گل قرمز خالص، اصلاح شده با اسید و نانو برای حذف کادمیوم استفاده شده است. در مقایسه با گل قرمز خالص، گل قرمز اصلاح‌شده با نانو و اسید، ظرفیت جذب بیشتری را نشان دادند. افزایش ظرفیت گل قرمز نانو به دلیل مساحت سطح بیشتر جاذب و ایجاد مکان‌های جذب جدید به دلیل اصلاح جاذب است. افزایش ظرفیت جذب گل قرمز اسیدی نیز به دلیل فعال سازی برخی مکان‌های جذب جاذب توسط HCl و نوسازی ساختار میکرونی گل قرمز می‌باشد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب بیشینه برای گل قرمز خالص، اسیدی و نانو به ترتیب ۰/۱۶، ۰/۱۹ و ۰/۲۱ مول بر کیلوگرم است. فرآیند جذب نیز با ایزوترم فروندلیچ به خوبی توصیف می‌گردد (Luo et al, 2011).

طی یک تحقیق از گل قرمز فعال (اصلاح شده با دی‌اکسید کربن)، (ANRM)^۱ به عنوان جاذب برای حذف روی دو ظرفیتی از محلول آبی استفاده شده است. فرآیند جذب تحت تاثیر فاکتورهای مختلفی قرار دارد. یکی از فاکتورهای موثر، دز جاذب می‌باشد. مطابق نتایج حاصل از آزمایشات، با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف روی نیز افزایش می‌یابد. دز بهینه برای جاذب، ۰/۲ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول می‌باشد که در این صورت می‌تواند ۹۹٪ روی را از محلول حذف نماید. بررسی‌ها، بیشینه ظرفیت جذب جاذب برای حذف روی را ۱۴/۹۲ میلی‌گرم بر گرم نشان داد. سینتیک جذب از

¹ Activated CO2-neutralizes red mud

شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و ایزوترم جذب توسط ایزوترم لانگمویر قابل توصیف است (Sahu et al, 2010).

لی و همکاران در مطالعه‌ای از گل قرمز و خاکستر^۱ خام و اصلاح شده با اسید و حرارت جهت حذف فسفات از محلول آبی استفاده کردند. نتایج حاصل از آزمایش نشان داد که جاذب‌های اصلاح‌شده نسبت به جاذب‌های خام، قابلیت بیش‌تری برای جذب فسفات دارند. به منظور اصلاح جاذب با اسید و حرارت، جاذب خام به مدت ۲ ساعت در تماس با محلول اسیدی ۰/۲۵ مولار HCl و به مدت ۲ ساعت در کوره و در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. جاذب‌های اصلاح‌شده‌ی گل قرمز به ترتیب در pH و دمای بهینه ۷ و ۲۵ درجه سلسیوس، توانستند ۹۹٪ فسفات با غلظت اولیه ۱۵۵ mg/L را به خود جذب کنند. برای خاکستر اصلاح‌شده با اسید و حرارت به ترتیب درصدهای حذف ۴۵/۲ و ۵۲/۹ بدست آمد. فاکتورهای موثر بر فرآیند جذب از جمله pH و غلظت اولیه آلاینده موجود در محلول، مورد مطالعه قرار گرفت. مقادیر بهینه برای pH و غلظت اولیه آلاینده محلول در آب به ترتیب ۷ و ۱۵۵ mg/L فسفات بدست آمد. مطالعات انجام شده به منظور بدست آوردن ایزوترم مناسب برای فرآیند جذب نشان داد که ایزوترم لانگمویر بیش‌ترین انطباق را با داده‌های حاصل از آزمایش دارد (Li et al, 2006).

در مطالعه‌ای دیگر از خاکستر و گل قرمز خام و اصلاح‌شده با مواد شیمیایی و حرارت به عنوان جاذب برای حذف نوع خاصی از رنگ (methylene blue) از محیط آبی استفاده شده است. آزمایشات نشان داد که خاکستر نسبت به گل قرمز از راندمان بیش‌تری برخوردار می‌باشد. ظرفیت جذب برای خاکستر و گل قرمز خام به ترتیب 1.4×10^{-5} و 7.8×10^{-6} مول بر گرم می‌باشد. اصلاح جاذب‌ها با حرارت، ظرفیت جذب برای هر دو جاذب را کاهش داد اما اصلاح با نیتریک اسید در دو جاذب، دو نتیجه متفاوت ایجاد کرد. اسید نیتریک استفاده‌شده برای اصلاح، موجب افزایش در ظرفیت جذب خاکستر (2.4×10^{-5} mol/g) و کاهش در گل قرمز (3.2×10^{-6} mol/g) گردید. مطابق با

¹ Fly ash

داده‌های حاصل از آزمایشات انجام شده، مدل Redlich-Peterson مناسب‌ترین ایزوترم برای فرآیند جذب بدست آمد (Wang et al, 2005).

۲-۷ حذف آلودگی‌های نفتی با استفاده از جاذبها

در تحقیقات بسیاری از جاذب‌ها، جهت حذف مشتقات نفتی از محلول استفاده شده است که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود.

طی تحقیقی از هیدروکسید منیزیم (FGMH)^۱ برای حذف سولفونات نفت (PS)^۲ استفاده شده است. pH محلول یکی از پارامترهای مهمی است که بر فرآیند جذب تاثیر می‌گذارد. نتایج حاصل از آزمایش نشان داد که pH تاثیر مهمی بر جذب PS به FGMH دارد. برای دزهای جاذب کم‌تر از ۶ گرم بر لیتر، با افزایش pH، مقدار حذف PS افزایش می‌یابد، اما با ادامه افزایش pH، مقدار حذف کاهش می‌یابد. زمانی که pH بزرگ‌تر از ۱۲/۸ باشد، مقدار حذف به مقدار اندکی افزایش می‌یابد. بررسی‌ها نشان داد که ظرفیت جذب بیشینه برای این جاذب برابر با ۳۵۷۵ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. نتایج آزمایشگاهی نیز توسط ایزوترم فروندلیچ به خوبی قابل توصیف است (Huang et al., 2012).

کنز و همکاران از سبوس برنج اصلاح شده حرارتی (TRH)^۳ به عنوان جاذب برای حذف آلودگی نفتی استفاده کردند. در این تحقیق مقدار مشخصی از جاذب درون بسته ای از بافت قرار گرفته سپس در نفت خام شناور گردید. پس از گذشت زمان مشخص جهت انجام فرآیند جذب، وزن جاذب پس از جذب اندازه گرفته شد. جذب نفت با استفاده از جاذب به سطح مخصوص و فرآیند آماده‌سازی جاذب بستگی دارد. بنابراین مقدار سطح مخصوص جاذب یکی از مهم‌ترین عوامل موثر بر فرآیند جذب می‌باشد. مقدار سطح مخصوص سبوس برنج تا دمای برانگیختگی ۷۰۰ درجه سلسیوس افزایش می‌یابد، افزایش بیش‌تر دمای برانگیختگی موجب کاهش سطح مخصوص می‌گردد. بررسی‌ها نشان داد که

¹ Freshly generated magnesium hydroxide

² Petroleum sulfonate

³ Thermally treated rice husk

بزرگترین سطح مخصوص TRH در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس به دست می‌آید. تحت این شرایط، ظرفیت بیشینه برای جذب نفت خام سنگین ۱۵ گرم بر گرم است (Kenes et.al, 2012).

در سال ۲۰۰۶ بانرجی و همکارانش از خاک اره اصلاح شده با اسید چرب به عنوان جاذب برای حذف آلودگی نفتی استفاده کردند. نتایج این تحقیق نشان داد که ظرفیت جذب خاک اره زمانی که با اسید چرب و روغن گیاهی اصلاح می‌شود، افزایش می‌یابد. خاک اره اصلاح شده با اولئیک اسید (OGSD)^۱ بهترین راندمان جذب را برای نفت خام دارد. طبق داده‌های حاصل از آزمایش، بیشینه ظرفیت جذب نفت خام با خاک اره، ۳/۶ گرم بر گرم و با خاک اره اصلاح شده با اولئیک اسید (OGSD) ۶ گرم بر گرم می‌باشد (Banerjee et al 2006).

کوتیان‌نژاد و همکاران در سال ۱۳۹۱ از یک نمونه خاک طبیعی به عنوان جاذب برای حذف نفت خام، گازوئیل و بنزین از آب‌های آلوده استفاده کردند. در این تحقیق اثر مقدار جاذب، زمان اختلاط و دور همزن بر فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ۱ گرم این خاک توانست در شرایط دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH خنثی، دور همزن ۶۰۰ rpm و زمان ۳۰ دقیقه مقدار ۱۰۰۰ ppm نفت خام، گازوئیل و بنزین موجود در ۵۰ میلی‌لیتر آب را به ترتیب به ۲/۳، ۷/۳۸ و ۹/۵۵ ppm برساند (کوتیان‌نژاد و همکاران، ۱۳۹۱).

در تحقیقی از رس آلی (رس اصلاح شده با مونتموریلونیت) به عنوان جاذب برای حذف هیدروکربن‌های مختلف نفتی استفاده شده است. داده‌های آزمایشگاهی نشان داد که رس آلی نسبت به رس اصلاح نشده مقدار بیشتری نفت خام، نفت سفید، گازوئیل و تولوئن را به خود جذب کرده است. با توجه به داده‌های حاصل از آزمایش، حذف هیدروکربن‌ها با فرآیند جذب توسط رس اصلاح شده در مدت ۱۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. با افزایش زمان تماس (بیش تر از ۱۰ ساعت)، میزان جذب به مقدار بسیار ناچیز افزایش می‌یابد. واضح است که با در نظر گرفتن ملاحظات اقتصادی، این زمان

¹ Oleic acid grafted sawdust

طولانی مناسب نمی‌باشد. نتایج به دست آمده نشان داد که با توجه به نوع هیدروکربن، ظرفیت جذب در محدوده ۱۰-۴ گرم بر گرم جاذب قرار دارد (Masooleh et al, 2009).

طی تحقیقی از بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت (SMB)^۱ به عنوان جاذب برای حذف ۲، ۴ و ۶ تری‌کلروفنول (TCP)^۲ از آب استفاده شده است. یکی از مهم‌ترین عوامل موثر بر فرآیند جذب، اصلاح سطح جاذب می‌باشد. بررسی‌ها نشان داد که میزان جذب TCP توسط SMB، ۲/۳ برابر بنتونیت سدیک است. مطالعات سینتیکی نشان داد زمان مناسب برای رسیدن به تعادل ۶ ساعت و فرآیند جذب، شبه مرتبه اول است. با توجه به داده‌های آزمایش، ایزوترم لانگمویر فرآیند جذب را توصیف می‌کند. ظرفیت جذب بیشینه جاذب در دمای ۳۰ درجه سلسیوس، ۷۰/۴۲ میکرومول بر گرم به دست آمده است (Anirudhan and Ramachandran, 2014).

براندا و همکاران در مطالعه‌ای از ساقه نیشکر به عنوان جاذب برای حذف هیدروکربن‌های نفتی استفاده کردند. نتایج نشان داد که پتانسیل ساقه نیشکر برای حذف گازوئیل ۹۹٪ و برای حذف ان هپتان ۹۰٪ می‌باشد (Brandao et al, 2010).

در تحقیقی از کربن ته نشین شده (DC)^۳، بنتونیت و کربن فعال (PAC)^۴ به عنوان جاذب برای حذف بخش نامحلول نفت از آب استفاده شده است. از عوامل تاثیرگذار بر این فرآیند، غلظت اولیه مواد نامحلول موجود در آب است. مطالعات آزمایشگاهی نشان داد که با افزایش غلظت اولیه مواد نامحلول در آب، مقدار نفت نامحلول جذب شده در واحد وزن جاذب افزایش اما درصد حذف کاهش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که قابلیت حذف کربن فعال، بنتونیت و کربن ته‌نشین شده به ترتیب ۸۲/۶ و ۹۶/۵ و ۹۷/۵ بوده و ایزوترم جذب نیز از نوع فروندلیچ می‌باشد (Okiel et al, 2011).

¹ Surfactant-modified bentonite

² 2,4,6-trichlorophenol

³ Deposited carbon

⁴ Powdered activated carbon

۸-۲ ایزوترم‌های جذب

۸-۲-۱ ایزوترم لانگمویر

ایزوترم لانگمویر یکی از پر کاربردترین معادلات ایزوترم می‌باشد که در اکثر فرآیندهای جذب به محاسبه و تفسیر آن پرداخته می‌شود. ایزوترم لانگمویر در سال ۱۹۱۸ توسط لانگمویر به منظور بررسی فرآیند جذب گازها بر سطوح همگن توسعه یافت، اما پس از آن برای جذب مواد موجود در محلول‌ها نیز مورد استفاده قرار گرفت. با اینکه این معادله دارای ظاهری ساده است اما از بنیان تئوریک قوی برخوردار می‌باشد. معادله لانگمویر بر اساس چندین فرضیه نوشته شده است. این فرضیات عبارتند از:

- تعداد محل‌های موجود در سطح جاذب برای جذب، ثابت می‌باشد.
- جذب تنها در یک لایه اتفاق می‌افتد.
- رفتار جذب مستقل از نوع پوشش سطح جاذب است.
- تمام محل‌های جذب دارای گروه‌های عاملی مشابه می‌باشند.
- فرآیند جذب برگشت‌پذیر می‌باشد و شرایط تعادل بدست می‌آید.

ایزوترم لانگمویر به صورت ریاضی و با معادله زیر قابل بیان می‌باشد:

$$S + C \leftrightarrow SC \quad (۵-۲)$$

در این واکنش S بیانگر سطح جاذب، C غلظت ماده شیمیایی در محلول (mg/L) و SC نشان‌دهنده کمپلکس تشکیل شده از ماده شیمیایی و سطح جاذب (mg/g) می‌باشد.

معادله فوق به صورت زیر بسط داده می‌شود:

$$K_L = \frac{[SC]}{[S][C]} \quad (6-2)$$

$$[SC] = K_L [S][C] \quad (7-2)$$

$$S = [S_T] - [SC] \quad (8-2)$$

در رابطه (۸-۲)، S_T نشان دهنده همه محل‌های جذب موجود بر روی سطح جذب می‌باشد. با جای-گذاری معادله (۸-۲) در معادله (۷-۲) معادله (۹-۲) بدست می‌آید:

$$SC = \frac{K_L S_T C}{1 + K_L C} \quad (9-2)$$

اگر پارامترهای SC ، S_T ، K_L و C به ترتیب به صورت q_e ، q_{max} ، b و C_e نشان داده شوند، معادله به شکل زیر قابل نمایش است:

$$q_e = \frac{b q_{max} C_e}{1 + b C_e} \quad (10-2)$$

معادله شماره (۱۰-۲)، شکل غیر خطی ایزوترم لانگمویر می‌باشد. با بسط دادن این معادله، می‌توان شکل خطی ایزوترم لانگمویر را به صورت رابطه (۱۱-۲) نوشت:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (11-2)$$

به منظور آنالیز بیش‌تر ایزوترم لانگمویر می‌توان پارامتر بدون بعدی به نام R_L را تعریف کرد. این پارامتر با عنوان ضریب جدایی^۱ شناخته می‌شود و می‌توان آن را مطابق رابطه (۱۲-۲) بیان کرد:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (12-2)$$

که در این رابطه، C_0 غلظت اولیه ماده جذب‌شونده در محلول (mg/L) می‌باشد. اگر مقدار این پارامتر برابر با صفر باشد ($R_L = 0$)، ایزوترم برگشت‌ناپذیر است، اگر این مقدار بین صفر و یک باشد

¹ Separation factor

($0 < R_L < 1$) ایزوترم مطلوب است، اگر این مقدار برابر با یک باشد ($R_L = 1$) نشان می‌دهد که ایزوترم خطی است و اگر این مقدار بزرگ‌تر از یک باشد ($R_L > 1$) ایزوترم نامطلوب می‌باشد (Gupta and Babu, 2009).

۲-۸-۲ ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ توسط فروندلیک^۱ در سال ۱۹۰۶ و با فرض جذب چند لایه‌ای بر روی مکان‌های جذب ناهمگن و دارای انرژی‌های نابرابر و غیر همسان بدست آمده است. این ایزوترم به صورت ریاضی به صورت معادله زیر قابل بیان می‌باشد:

$$S + \frac{1}{n} C \leftrightarrow SC \quad (۱۳-۲)$$

در این واکنش S بیانگر سطح جاذب، $\frac{1}{n}$ ثابت تجربی جهت خطی سازی، C غلظت ماده شیمیایی در محلول (mg/L) و SC نشان‌دهنده کمپلکس تشکیل شده از ماده شیمیایی و سطح جاذب (mg/g) می‌باشد.

با توجه به رابطه فوق:

$$K_D = \frac{SC}{C^n} \quad (۱۴-۲)$$

رابطه (۱۴-۲) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۱۵-۲)$$

در رابطه (۱۵-۲)، K_f و n ثابت‌های فروندلیچ هستند. K_f نشان‌دهنده ظرفیت جذب جاذب بوده و وابسته به انرژی پیوند می‌باشد. n نیز پارامتر تجربی می‌باشد که وابسته به شدت جذب است و با توجه به ناهمگنی و غیر یکنواختی سطح جاذب تغییر می‌کند. با تبدیل این معادله به شکل لگاریتمی فرم

¹ Frundlich

خطی این ایزوترم بدست می‌آید. فرم خطی ایزوترم فروندلیچ در رابطه (۲-۱۶) نشان داده شده است (Dada et al, 2012).

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (۲-۱۶)$$

اگر با استفاده از داده‌های حاصل از انجام آزمایش نمودار $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ رسم شود، شیب خط بدست آمده از برازش خطی این داده‌ها بیانگر مقدار $\frac{1}{n}$ و عرض از مبداء این خط برابر با مقدار $\ln K_f$ است. افزایش مقدار K_f به معنای افزایش ظرفیت جذب جاذب برای ماده جذب شونده می‌باشد و اگر مقدار ثابت n بین ۱ تا ۱۰ باشد ($1 < n < 10$)، نشان دهنده مناسب بودن فرآیند جذب است. اگر مقدار ثابت n به ۱ نزدیک‌تر باشد نشان می‌دهد که ناهمگنی سطح جاذب اهمیتی ندارد و هر چه این عدد به ۱۰ نزدیک‌تر شود بدین معنی است که ناهمگنی سطح جاذب از اهمیت بیش‌تری برخوردار است (Jimenes et al, 2005).

ایزوترم فروندلیچ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت یون‌های ماده جذب شونده در محلول، میزان غلظت یون‌های جذب شده بر روی سطح جاذب نیز افزایش می‌یابد. این ایزوترم بیان دیگری از ایزوترم لانگمویر می‌باشد که برای سطوح بی‌شکل توسعه یافته است و فرآیندهای جذب برگشت‌پذیر را توصیف می‌کند (Nadeem et al, 2006).

۲-۸-۳ ایزوترم D-R

ایزوترم D-R در سال ۱۹۴۷ و توسط Dubinin و Radushkevich و با فرض جذب بر روی سطوح ناهمگون توسعه یافته است. این ایزوترم یکی دیگر از ایزوترم‌هایی است که می‌توان با استفاده از آن مشخصات فرآیند جذب را بدست آورد. با محاسبه پارامتر E که به عنوان انرژی آزاد جذب شناخته شده و بر حسب (KJ/mol) بیان می‌شود، می‌توان نوع فرآیند جذب (فیزیکی و شیمیایی) را تشخیص داد. اگر مقدار این پارامتر کم‌تر از ۸ کیلوژول بر مول باشد ($E < 8$) بدین معنی است که فرآیند غالب بر جذب، جذب فیزیکی می‌باشد و چنانچه مقدار این پارامتر بین ۸ و ۱۰ باشد ($8 < E < 16$) فرآیند

جذب شیمیایی غالب است که به صورت تبادل یونی انجام می‌شود. پارامتر E مستقل از دمای فرآیند بوده و به طبیعت جاذب و ماده جذب‌شونده وابسته می‌باشد (Chakravarty et al, 2010). روابط (۲-۱۷) و (۱۷) و (۲-۱۸) به ترتیب شکل خطی معادله ایزوترم D-R و پارامتر E را نشان می‌دهد.

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (17-2)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (18-2)$$

در این رابطه q_{max} ماکزیمم ماده جذب شده تحت شرایط موجود بر حسب (mg/g) و q_e مقدار یون-هایی از ماده جذب‌شونده می‌باشد که در غلظت C_e بر روی واحد جرم جاذب جذب شده اند (mg/g). ثابت K_{DR} در این رابطه معرف متوسط انرژی آزاد در حین فرآیند جذب بر حسب (mol^2/J^2) بوده و پارامتر ε از رابطه (۲-۱۹) بدست می‌آید. در این رابطه پارامتر R همان ثابت جهانی گازها بوده و همواره برابر ($8.3145 J/mol.K$) و T دمای ترمودینامیک بر حسب درجه کلونین ($^{\circ}K$) است (Ding et al, 2012).

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (19-2)$$

۴-۸-۲ ایزوترم تمکین

ایزوترم تمکین در سال ۱۹۴۰ و توسط Pyzhev و Tempkin محاسبه گردید. در رابطه ایزوترم تمکین پارامتری وجود دارد که وابسته به واکنش‌های بین جاذب و ماده جذب‌شونده می‌باشد. شکل غیر خطی معادله تمکین در رابطه (۲-۲۰) نشان داده شده است.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (20-2)$$

شکل خطی رابطه (۲-۲۰) در رابطه (۲-۲۱) و به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (21-2)$$

در رابطه (۲-۱۹) و (۲-۲۰)، T دما بر حسب (°K) و R ثابت جهانی گاز برابر با $8/3145$ (J/mol.K) است. ثابت b_T وابسته به گرمای جذب می‌باشد و A_T ثابت پیوند تعادل بر حسب (L/min) است که به ماکزیمم انرژی پیوند بستگی دارد و پارامتر B_T از رابطه (۲-۲۲) بدست می‌آید.

$$B_T = \frac{RT}{b_T} \quad (2-22)$$

برای بدست آوردن ثابت‌های ایزوترم تمکین کافی است بر حسب داده‌های بدست آمده از آزمایش، نمودار q_e بر حسب $\ln C_e$ رسم شود. در این صورت شیب نمودار برابر با B_T بوده و عرض از مبدا نمودار مقدار $B_T \ln A_T$ را در نشان می‌دهد.

۲-۹ سینتیک‌های جذب

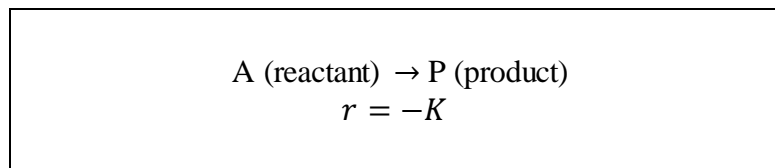
سینتیک جذب، نرخ جذب ماده جذب شونده به سطح جاذب را توصیف می‌کند. بدیهی است که مدت زمان تماس ماده جذب شونده و جاذب در فضای جامد-مایع، تحت تاثیر و کنترل نرخ جذب قرار دارد. هر چه نرخ جذب در یک فرآیند بیشتر باشد، مدت زمان مورد نیاز برای تکمیل فرآیند جذب نیز کم-تر می‌باشد. بنابراین یکی از مهم‌ترین فاکتورها برای طراحی سیستم‌های جذب (جهت تعیین زمان تماس ماده جذب شونده و جاذب و ابعاد راکتور)، پیش‌بینی سرعت فرآیند جذب می‌باشد که توسط سینتیک فرآیند تعیین می‌شود. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد. بحث سینتیک در یک واکنش شیمیایی عبارت است از سرعت کاهش غلظت مواد اولیه و سرعت افزایش غلظت محصولات. به منظور بررسی مکانیزم جذب و محاسبه ثابت‌های جذب، از معادله سینتیک مرتبه صفر (Gupta and Babu, 2009)، معادله سینتیک شبه مرتبه اول (Ho, 2004) و معادله سینتیک شبه مرتبه دوم (Ho and Mckay, 1999) استفاده می‌شود.

۲-۹-۱ سینتیک مرتبه صفر

اگر در یک واکنش، سرعت انجام واکنش به میزان غلظت ماده واکنش دهنده بستگی نداشته باشد و واکنش مستقل از غلظت مواد واکنش دهنده انجام شود، سینتیک آن واکنش از نوع مرتبه صفر می-باشد. فرم خطی سینتیک مرتبه صفر در رابطه (۲-۲۳) بیان شده است.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (2-23)$$

در این رابطه نیز q_t مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه t بر حسب (mL/g) ، α و β به ترتیب نرخ جذب اولیه بر حسب $(g/mL \cdot min)$ و ثابت وا جذبی بر حسب (g/mL) می باشند. اگر نمودار q_t بر حسب $\ln(t)$ رسم شود، خط مستقیمی بدست می آید و با استفاده از شیب خط و عرض از مبدا آن، ثابت های α ، β و ضریب همبستگی R^2 قابل محاسبه است (Gupta and Babu, 2009).



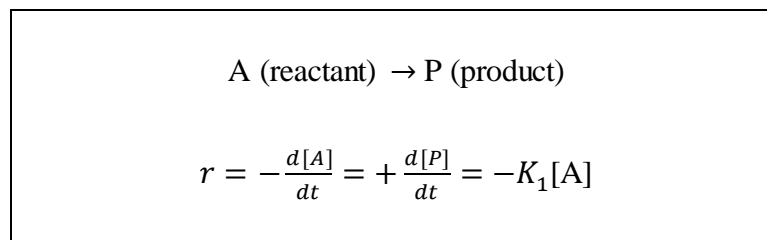
شکل ۲-۳: واکنش سینتیک مرتبه صفر

۲-۹-۲ سینتیک شبه مرتبه اول

هنگامی که در یک واکنش کاهش غلظت یک ماده اولیه (مثلا غلظت ماده A) مستقیما منجر به افزایش غلظت یک محصول گردد (مثلا غلظت ماده P)، می توان گفت که واکنش نسبت به ماده A دارای سینتیک مرتبه اول است و چنان چه ماده A تنها ماده اولیه دخیل در واکنش باشد می توان گفت سینتیک این واکنش از مرتبه اول است. فرم خطی معادله شبه مرتبه اول در رابطه (۲-۲۴) نشان داده شده است.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (2-24)$$

در این رابطه q_e مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه تعادل بر حسب (mL/g) ، q_t مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه t بر حسب (mL/g) و K_1 ثابت سرعت تعادل جذب شبه مرتبه اول بر حسب (min^{-1}) می‌باشد. اگر نمودار $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t برای داده‌های حاصل از آزمایش رسم گردد، خط مستقیمی بدست می‌آید که می‌توان ثابت سرعت K_1 و ضریب همبستگی R^2 را از این نمودار محاسبه کرد (Ho, 2004). شکل ۲-۴ نشان دهنده سینتیک مرتبه اول برای یک واکنش است.



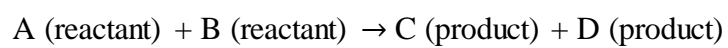
شکل ۲-۴: واکنش سینتیک مرتبه اول

۲-۹-۳ سینتیک شبه مرتبه دوم

هنگامی که در یک واکنش هم‌زمان با کاهش غلظت دو ماده اولیه، غلظت محصولات افزایش یابد می‌توان گفت که سینتیک این واکنش از مرتبه دوم است. فرم خطی معادله شبه مرتبه دوم در رابطه (۲-۲۵) نشان داده شده است.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (25-2)$$

در این رابطه q_e مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه تعادل بر حسب (mL/g) ، q_t مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه t بر حسب (mL/g) و K_2 ثابت سرعت تعادل جذب شبه مرتبه دوم بر حسب $(g/mL \cdot min)$ می‌باشد. با رسم نمودار $\frac{t}{q_t}$ بر حسب t ثابت‌های K_2 و R^2 بدست می‌آید (Ho and Mckay, 1999). در شکل ۲-۵ روند محاسبات برای سینتیک شبه مرتبه دوم نشان داده شد.



$$r = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt} = +\frac{d[D]}{dt}$$

$$\rightarrow r = K_2[A][B]$$

$$\text{If } [A] = [B] \rightarrow r = -\frac{d[A]}{dt} = K_2[A][A] = K_2[A]^2$$

شکل ۲-۵: واکنش سینتیک شبه مرتبه دوم

فصل سوم

مواد و روش‌ها

۳-۱ مقدمه

انتخاب جاذب مناسب و به کارگیری روش صحیح در آزمایشات، امری ضروری برای رسیدن به اهداف تحقیق می باشد. این بخش به معرفی مواد مورد استفاده، شکل های مختلف گل قرمز به عنوان جاذب و چگونگی آماده سازی آن ها، روند کلی آزمایشات انجام شده برای انتخاب نوع اصلاح برای جاذب گل قرمز، روند کلی آزمایشات انجام شده برای مراحل بهینه سازی، محاسبات به کار رفته برای بدست آوردن نتایج حاصل از آزمایش، آنالیزهای انجام شده بر روی جاذب قبل و بعد از انجام آزمایش جذب در حالت بهینه اختصاص یافته است. شایان ذکر می باشد که جهت افزایش اطمینان، کاهش خطای آزمایش و افزایش قابلیت تکرار در آزمایشات، کلیه آزمایشات انجام شده به صورت سه تایی و یا Triplicate صورت پذیرفت.

۳-۲ مواد

- گل قرمز: گل قرمز مورد استفاده در این مطالعه از کارخانه آلومینای جاجرم تهیه گردید. سپس پودر شده و از الک شماره ۱۰۰ عبور داده شد.
- گازوئیل: گازوئیل مورد استفاده، تهیه شده از پالایشگاه شهید تندگویان تهران می باشد.
- HCl : خریداری شده از شرکت مرک آلمان
- NaOH : خریداری شده از شرکت مرک آلمان
- بنتونیت: بنتونیت مورد استفاده از شرکت آلد ریچ آلمان خریداری گردید.
- نشاسته صنعتی (Starch): نشاسته مورد استفاده خریداری شده از شرکت مرک آلمان می باشد.

۳-۳ روش‌های مورد استفاده

۳-۳-۱ مبنای انتخاب جاذب

- انتخاب جاذب با رویکرد زیست‌محیطی بر مبنای استفاده از ماده زائد جهت حذف آلودگی از محیط آبی بوده است.
- یکی دیگر از مهم‌ترین شرایط انتخاب این ماده به عنوان جاذب، دسترسی آسان و صرفه اقتصادی می‌باشد.
- با توجه با مطالعات انجام شده در این راستا مشخص گردید که تاکنون از این ماده به عنوان جاذب برای حذف آلودگی‌های نفتی استفاده نشده است.
- جهت اطمینان از قابلیت جاذب در جذب گازوئیل، آزمایشات اولیه برای جاذب انجام گردید.

۳-۳-۲ اصلاح گل قرمز با روش‌های مختلف

در این تحقیق از جاذب گل قرمز به شکل‌های مختلف جهت حذف بخش نامحلول گازوئیل از محیط آبی استفاده شده است. هدف از انجام این مطالعه، به دست آوردن مناسب‌ترین جاذب با بیشترین قابلیت حذف برای این منظور می‌باشد.

گل قرمز پودری شسته شده با آب مقطر

در بخشی از آزمایشات، گل قرمز به صورت خام و بدون انجام فرآیندی بر روی آن جهت حذف گازوئیل از محیط آبی استفاده شد. به دلیل قلیابیت بسیار بالای این جاذب و به منظور کم شدن قلیابیت، گل قرمز به وسیله آب مقطر و در پنج مرحله مورد شستشو قرار گرفت و PH آن به ۱۰ رسانیده شد.

اصلاح گل قرمز به وسیله اسید

اسیدی کردن گل قرمز در فشار اتمسفر و در ظرف شیشه‌ای درپوش‌دار، در دمای ۲۵ درجه سانتی-گراد انجام شد. نمونه گل قرمز رد شده از الک شماره ۱۰۰ و محلول اسیدی ۰/۲۵ M HCl با نسبت ۱ به ۲۰ (۱ گرم گل قرمز به ۲۰ میلی لیتر محلول اسیدی) در ظرف قرار گرفت و به مدت ۲ ساعت بر روی دستگاه استیرر و به وسیله مگنت بهم زده شد. سرعت بهم زدن بر روی مقدار ثابتی تنظیم گردید. در انتهای آزمایش، نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه و با سرعت ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ و سوپرناتانت توسط سرریز شدن از خاک جدا گردید. گل قرمز باقی مانده با آب مقطر شسته شد و به مدت یک شب در اون و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید (Li et al, 2006).

اصلاح گل قرمز به وسیله سود

قلیایی کردن گل قرمز در فشار اتمسفر و در ظرف شیشه‌ای درپوش‌دار، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. نمونه گل قرمز رد شده از الک شماره ۱۰۰ و محلول قلیایی ۰/۲۵ M NaOH با نسبت ۱ به ۲۰ (۱ گرم گل قرمز به ۲۰ میلی لیتر محلول قلیایی) در ظرف قرار گرفت و به مدت ۲ ساعت بر روی دستگاه استیرر و به وسیله مگنت بهم زده شد. سرعت بهم زدن بر روی مقدار ثابتی تنظیم گردید. در انتهای آزمایش، نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه و با سرعت ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ و سوپرناتانت توسط سرریز شدن از خاک جدا گردید. گل قرمز باقی مانده با آب مقطر شسته شد و به مدت یک شب در اون و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید (Li et al, 2006).

اصلاح گل قرمز به صورت دانه‌ای

مواد اولیه برای تهیه گل قرمز دانه‌ای (RMGA)^۱ شامل گل قرمز، بنتونیت و نشاسته می‌باشد. همه این مواد از الک شماره ۱۰۰ عبور داده شدند. گل قرمز به عنوان ماده اصلی و بنتونیت و نشاسته به ترتیب به عنوان مواد ایجاد کننده چسبندگی و تخلخل مورد استفاده قرار گرفتند. مواد پودری نشاسته، بنتونیت و گل قرمز به ترتیب با نسبت جرمی ۵:۱۰:۸۵ با یکدیگر مخلوط شدند، سپس تا جایی که ماده خمیری شکل ایجاد شود به آن آب مقطر اضافه شد. از خمیر به دست آمده دانه‌های استوانه‌ای شکل با ابعاد ۱/۵ میلی‌متر تهیه گردید. دانه‌های به دست آمده ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط، سپس به ترتیب به مدت ۲۰ و ۱۰ دقیقه در دماهای ۴۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. پس از خنک شدن و رسیدن دانه‌ها به دمای اتاق، جاذب، آماده برای مصرف گردید (Zhao et al, 2012).

اصلاح جاذب گل قرمز با استفاده از حرارت

در این قسمت از تحقیق، جاذب گل قرمز پودری خام عبور داده شده از الک ۱۰۰، در کوره تحت دماهای مختلف ۲۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و سپس از آن‌ها جهت انجام آزمایش جذب استفاده گردید.

۳-۲-۱ روش انجام آزمایش در مرحله انتخاب جاذب

گازوئیل به مدت ۲۴ ساعت در ظرف در باز و در محیط آزمایشگاه قرار گرفت تا بخش قابل تبخیر و فرار آن از بین رود و پایدار شود. سپس محلول آلاینده با غلظت ۰.۵٪ گازوئیل تهیه گردید. pH تمامی نمونه‌ها با استفاده از HCl ۰/۱ مولار به ۷ رسانیده شد و در طول آزمایش تغییرات pH با استفاده از

^۱ Red mud granular adsorbent

دستگاه pH سنج Lutron مدل YK-2001CT مورد پایش و اندازه‌گیری قرار گرفت. نسبت جرم جاذب (شامل گل قرمز پودری خام، گل قرمز دانه‌ای، گل قرمز پودری اصلاح شده با اسید، گل قرمز پودری اصلاح شده با سود و گل قرمز اصلاح شده با حرارت) به حجم محلول و زمان آزمایش با انجام آزمایشات بهینه‌سازی به ترتیب ۱ به ۲۰ و ۹۰ دقیقه در نظر گرفته شد، بنابراین در هر نمونه ۲۰۰ میلی‌لیتری مقدار ۱۰ گرم جاذب با استفاده از ترازوی WT مدل WT5003N وزن شده و اضافه گردید (شکل ۱-۳). نمونه‌های حاوی جاذب‌های مختلف به مدت ۹۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰ rpm و با استفاده از لرزاننده DRAGON LAB مدل SK-0180-Pro، مخلوط گردید. لازم به ذکر می‌باشد که شرایط انتخابی جهت انجام آزمایش شامل pH معادل ۷، زمان تماس ۹۰ دقیقه و نسبت جرم جاذب به حجم محلول ۱ به ۲۰، بر اساس روش معمول مورد استفاده در تحقیقات پیشین محققین دیگر بوده است. پس از اتمام مخلوط شدن و به تعادل رسیدن واکنش، برای جدا شدن قسمت محلول و جاذب، نمونه‌ها در سانتریفیوژ Centurion Scientific مدل K2042 قرار گرفته و سپس از قیف بوختر تحت خلاء ایجاد شده توسط پمپ خلاء VALUE مدل VE115N گذرانده شدند (شکل ۲-۳). جهت اطمینان در جداسازی مواد نفتی جذب شده به جاذب، جاذب توسط حجم مشخصی از آب شستشو داده شد و محلول بدست آمده از شستشو، فیلتر و به محلول رد شده از فیلتر افزوده گردید. برای اندازه‌گیری مقدار گازوئیل باقی‌مانده (بخش نامحلول در آب)، محلول رد شده از قیف بوختر در قیف جداکننده تخلیه شد (شکل ۳-۳). ظرفیت جذب جاذب برای جذب بخش نامحلول گازوئیل در آب، از تفاضل حجم هیدروکربن‌های نامحلول در گازوئیل اولیه با حجم هیدروکربن‌های نامحلول در گازوئیل باقی‌مانده بدست آمد.



شکل ۱-۳: نمونه‌های حاوی مخلوط آب، گازوئیل و جاذب گل قرمز پودری



شکل ۲-۳: سیستم فیلتراسیون تحت شرایط خلاء



شکل ۳-۳: مخلوط آب و گازوئیل در قیف جداکننده

۳-۴ آزمایشات بهینه‌سازی جذب

در طی فرآیند جذب مواد جذب‌شونده موجود در یک محلول توسط جاذب، شرایط انجام آزمایش (شرایط فیزیکی و شیمیایی محلول، دمای انجام آزمایش، مدت زمان تماس، مقدار جرم جاذب و ...) بر میزان جذب تاثیر زیادی دارد. بنابراین پس از انتخاب یک جاذب که در شرایط اولیه، قابلیت جذب قابل قبولی را نشان می‌دهد لازم است که پارامترهای موثر بر فرآیند جذب بررسی و بهینه‌سازی گردد تا جاذب مورد نظر بتواند به بیش‌ترین ظرفیت جذب خود برسد. در این تحقیق چهار عامل موثر بر فرآیند جذب مورد مطالعه قرار گرفت و بهینه‌سازی گردید. چهار عامل بررسی شده در این تحقیق شامل pH، مدت زمان تماس، نسبت جرم جاذب به حجم محلول و غلظت اولیه گازوئیل در محلول است. در ادامه روند انجام هر کدام از مراحل بهینه‌سازی آورده شده است.

۳-۴-۱ روند کلی انجام آزمایشات در مراحل بهینه‌سازی

گازوئیل مورد استفاده به مدت ۲۴ ساعت در ظرف درباز و در محیط آزمایشگاه قرار گرفت تا بخش قابل تبخیر و فرار آن از بین رود و پایدار شود. متناسب با هر مرحله‌ی بهینه‌سازی، نمونه‌ها با

مشخصات مورد نیاز (نسبت جرم جاذب به حجم محلول، زمان، غلظت اولیه آلاینده در محلول و pH مشخص) در ظروف مخصوص تهیه گردیده و برای مدت زمان مشخص و به منظور انجام فرآیند جذب، بر روی لرزاننده قرار گرفت. پس از اتمام آزمایش، دو فاز جامد (جاذب) و مایع (مخلوط آب و گازوئیل) توسط قیف بوختر و تحت شرایط خلاء از یکدیگر جدا گردید. جهت اطمینان از جدا شدن بخش جذب نشده به جاذب، پس از اتمام فیلتراسیون، جاذب با مقدار مشخصی از آب مقطر شستشو داده شد و محلول شستشو فیلتر شده و به محلول رد شده از فیلتر در مرحله قبل اضافه گردید. مایع رد شده از قیف بوختر به منظور پایدار شدن قسمت محلول و نامحلول گازوئیل در آب و هم‌چنین جداسازی قسمت نامحلول گازوئیل از حجم کل نمونه، به مدت ۱۵ دقیقه در قیف جداکننده قرار گرفت. سپس قسمت نامحلول گازوئیل از نمونه جدا شده و حجم آن اندازه‌گیری گردید. مقدار درصد حذف هیدرو-کربن‌های نامحلول گازوئیل در آب از رابطه ۳-۱ محاسبه شد. خلاصه روند کلی انجام آزمایش در شکل ۳-۴ آورده شده است.



شکل ۳-۴: روند کلی انجام آزمایش

۳-۴-۱-۱ بررسی اثر pH محلول بر میزان جذب گازوئیل

در این مطالعه با توجه به اهمیت pH در فرآیند جذب نخستین پارامتری که جهت بهینه‌سازی مد نظر قرار گرفت، pH بوده است. تمامی آزمایشات در حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر، غلظت آلاینده ۵٪، زمان ماند ۹۰ دقیقه، نسبت جرم جاذب به حجم محلول معادل ۱ گرم به ۲۰ میلی‌لیتر و سرعت لرزاننده ۵۰۰ دور بر دقیقه انجام گردید. برای این منظور در هر ظرف نمونه مقدار ۱۰ میلی‌لیتر گازوئیل و ۱۹۰ میلی‌لیتر آب مقطر قرار گرفت. آزمایش در pH های اولیه ۳، ۵، ۷، ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱ انجام شد. برای تنظیم pH از NaOH و HCl ۰/۱ مولار استفاده شد. پس از تنظیم pH اولیه مخلوط آب‌مقطر و گازوئیل بر روی مقادیر ذکر شده، مقدار ۱۰ گرم از جاذب در هر ظرف ریخته شد و pH نمونه‌ها در این حالت که به عبارتی در ابتدای آزمایش و پس از اختلاط جاذب و محلول نفتی می‌باشد نیز اندازه-

گیری و ثبت گردید. سپس نمونه‌ها به مدت ۹۰ دقیقه بر روی لرزاننده قرار گرفتند. پس از اتمام زمان مورد نظر، pH در انتهای آزمایش مجدداً اندازه‌گیری و ثبت شد. به عبارتی در طی این مرحله علاوه بر بهینه‌سازی pH محلول، اثر جاذب بر تغییر pH محلول نیز بررسی گردید.

۳-۴-۱-۲ بررسی اثر مدت زمان تماس بین جاذب و محلول بر میزان جذب گازوئیل

پس از انتخاب pH بهینه، در این مرحله اثر مدت زمان تماس بین جاذب و محلول بر میزان جذب بررسی شد. بهینه‌سازی تاثیر پارامتر زمان بر فرآیند جذب در شرایط مقدار آلاینده ۰.۵٪، نسبت جرم جاذب به حجم محلول ۱ گرم به ۲۰ میلی‌لیتر و pH بهینه بدست آمده از مرحله قبل، انجام گردید. سرعت لغزنده نیز ۵۰۰ دور بر دقیقه لحاظ شد. در ظرف‌های مخصوص مقدار ۱۰ میلی‌لیتر گازوئیل، ۱۹۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۱۰ گرم جاذب قرار گرفت و تمامی نمونه‌ها در pH بهینه به‌دست آمده از مرحله قبل مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج آزمایش مرحله بهینه‌سازی مدت زمان تماس، برای چهار زمان شامل ۵، ۱۵، ۳۰ و ۹۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. با توجه به اختلاف کم بین بازه‌های زمانی انتخاب شده برای انجام آزمایش، پر واضح است که سرعت عمل در این مرحله دارای اهمیت بوده و طولانی شدن زمان انجام آزمایش موجب تداخل بازه‌های زمانی با یکدیگر و ایجاد خطا در نتایج می‌شود. بنابراین برای رفع این مشکل و به حداقل رساندن خطای آزمایش، هر کدام از نمونه‌ها به صورت مجزا و با نهایت دقت و سرعت عمل، مورد آزمایش قرار گرفتند. پس از قرار دادن نمونه‌ها بر روی لرزاننده برای مدت زمان‌های تعیین شده و اتمام آزمایش بر اساس روند ذکر شده، حجم باقی‌مانده گازوئیل در هر نمونه اندازه‌گیری و درصد حذف محاسبه شد.

۳-۴-۱-۳ بررسی اثر نسبت جرم جاذب به حجم محلول بر میزان جذب گازوئیل

سومین پارامتر مورد تحقیق، دز جاذب است. در این مرحله از بهینه‌سازی، آزمایش با شرایط گازوئیل ۰.۵٪، pH و زمان بهینه به‌دست آمده از مراحل قبل انجام گردید. سرعت اختلاط لرزاننده نیز بر روی ۵۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. نسبت جرم جاذب به حجم محلول مورد استفاده ۱ گرم به ۱۰، ۲۰،

۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌لیتر است. آزمایش در حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر انجام شد، بنابراین در هر ظرف به ترتیب مقادیر ۲۰، ۱۰، ۴، ۲ و ۱ گرم جاذب گل قرمز اضافه گردید. به بیانی دیگر جاذب در غلظت-های ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ گرم بر لیتر مورد آزمایش قرار گرفت. سایر شرایط آزمایش برای تمامی نمونه‌ها یکسان است. پس از اتمام آزمایش، درصد حذف برای بخش نامحلول گازوئیل محاسبه گردید.

۳-۴-۱-۴ بررسی اثر غلظت اولیه گازوئیل موجود در محلول بر میزان جذب این آلاینده

به منظور بهینه‌سازی غلظت گازوئیل در آب، آزمایش در شرایط بهینه‌ی بدست آمده از مراحل قبل شامل pH، زمان و نسبت جرم جاذب به حجم محلول بهینه انجام شد. گازوئیل در غلظت‌های ۱، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰٪ مورد آزمایش قرار گرفت. بنابراین در ظروف ۲۰۰ میلی‌لیتری حاوی آب مقطر به ترتیب مقادیر ۲، ۴، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ میلی‌لیتر گازوئیل اضافه گردید. تمامی نمونه‌ها در مدت زمان تعیین شده و با استفاده از لرزاننده با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه لرزانده شدند. پس از اتمام زمان آزمایش، حجم باقی‌مانده بخش نامحلول گازوئیل در نمونه‌ها اندازه‌گیری شده و در نتیجه درصد حذف محاسبه گردید.

۳-۵ شیوه محاسبه درصد حذف گازوئیل از محلول و ظرفیت جذب جاذب

درصد حذف بخش نامحلول گازوئیل توسط جاذب با استفاده از رابطه ۱-۳ و برای محاسبه ظرفیت جذب جاذب (q) که با واحد میلی‌لیتر بر گرم معرفی شده و بیانگر مقدار گازوئیل جذب شده به واحد جرم جاذب می‌باشد از رابطه ۲-۳ استفاده گردید.

$$R = \frac{V_i - V_e}{V_i} \times 100 \quad (1-3)$$

$$q = \frac{V_i - V_e}{m} \quad (2-3)$$

در رابطه ۱-۳ و ۲-۳، R درصد حذف، q مقدار گازوئیل جذب شده توسط جاذب و بر حسب حجم بخش نامحلول گازوئیل قبل از انجام آزمایش، V_i (mL/g)، V_e حجم بخش نامحلول باقی مانده گازوئیل پس از انجام فرآیند جذب بر حسب mL و m مقدار جاذب استفاده شده بر حسب g در فرآیند جذب می باشد.

۳-۶ محاسبه ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب

پس از انجام آزمایشات بهینه‌سازی پارامترها در فرآیند جذب برای جاذب مورد نظر، چهار ایزوترم فروندلیچ، لانگمویر، D-R و Tempkin بررسی گردید و ثابت‌های هر کدام از ایزوترم‌ها محاسبه شد. همچنین سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مرتبه صفر بررسی گردید و ثابت‌های مربوط به هر کدام محاسبه شد. لازم به ذکر می باشد که با محاسبه ضریب همبستگی برای هر کدام از ایزوترم‌ها و مدل‌های سینتیکی، مشخص شد که جاذب مورد نظر با کدام ایزوترم و مدل سینتیکی تطابق بیش‌تری دارد.

۳-۷ Scanning Electron Microscopy

به منظور ارزیابی جاذب قبل و بعد از انجام فرآیند جذب، تصویر جاذب توسط میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. در این روش با توجه به عکسی که از نمونه با درجه بزرگنمایی مشخص گرفته می شود تغییرات سطح جاذب پس از انجام فرآیند جذب قابل مشاهده است. همچنین با توجه به مقیاس عکس اندازه کوچکترین ذره جاذب قابل تشخیص می باشد، به عبارتی توزیع اندازه ذرات جاذب قابل تشخیص و شناسایی است. در ادامه به طور مختصر به معرفی این روش پرداخته می شود. SEM نوعی میکروسکوپ الکترونی می باشد که با اسکن کردن نمونه با استفاده از پرتو متمرکز الکترون، تصویری از آن تولید می کند. الکترون‌ها با اتم‌های موجود در نمونه برخورد کرده، سیگنال-

¹ SEM

های متفاوتی تولید می‌کند که قابل تشخیص بوده و حاوی اطلاعاتی از توپوگرافی و ساختار سطح نمونه می‌باشد. اندازه ذرات تا حدود ۱ nm نیز توسط SEM قابل اندازه‌گیری می‌باشد.

پرتو الکترونی تابیده شده بر روی نقطه کوچکی از سطح نمونه به قطر ۱ نانومتر متمرکز می‌شود. در نتیجه‌ی برخورد این پرتوی الکترونی به نمونه، سیگنال‌های مختلف با شدت‌های متفاوت ایجاد و اندازه‌گیری شده و در حافظه کامپیوتر ذخیره می‌گردد. مقادیر ذخیره شده به صورت تابعی از روشنایی، تصویر می‌شود. سیگنال‌های الکترون ثانویه (SE)^۱، بیش‌ترین سیگنال مورد استفاده می‌باشد. این سیگنال‌ها با توجه به توپوگرافی سطح نمونه، تغییر می‌کنند، لبه‌ها روشن و تورفتگی‌ها تاریک می‌باشند. نسبت اندازه‌ی عکس نمایش داده شده به اندازه‌ی منطقه اسکن شده بر روی نمونه‌ی مورد آزمایش، بزرگنمایی را مشخص می‌کند (FEI Company, 2012).

۳-۸ X-ray powder diffraction

در پراش اشعه X، یک سری پرتوهای X موازی با طول موج $\lambda = 0.5 - 2 \text{ \AA}$ طبق قانون براگ به نمونه تابیده شده و توسط فاز کریستاله موجود در نمونه، بازتاب می‌گردند. شدت پرتو X بازتابیده شده بر اساس تابعی از زاویه پراش 2θ و جهت نمونه، اندازه‌گیری می‌شود. از الگوی انکسار جهت تشخیص فاز کریستاله نمونه و اندازه‌گیری خواص ساختاری شامل کشش، اندازه و جهت ذرات بلورین استفاده می‌شود. XRD هم‌چنین می‌تواند نمودار تمرکز، ضخامت لایه، ساختار اتمی در مواد بی‌شکل و چند-لایه را تشخیص دهد.

¹ Secondary electron

² XRD

فصل چهارم

نتایج و بحث

۱-۴ مقدمه

هدف اصلی از انجام تحقیق حاضر، در درجه اول امکان‌سنجی حذف گازوئیل از محلول آبی به وسیله یک نوع ماده زائد به عنوان جاذب (گل قرمز) و سپس بهینه‌سازی شرایط آزمایشات جذب می‌باشد. در این بخش به ارائه نتایج بدست آمده از آزمایشات و بحث پیرامون این نتایج پرداخته شده است.

۲-۴ خصوصیات جاذب مورد استفاده

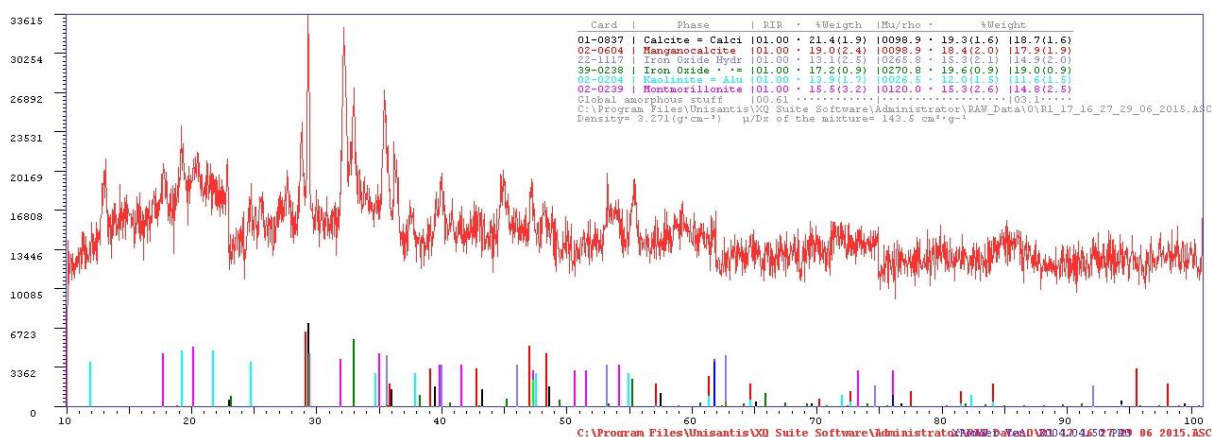
نتایج آنالیزهای XRF (اکسیدهای اصلی) و XRD (کانی شناسی) انجام شده بر روی گل قرمز در جداول ۱-۴ و ۲-۴ و شکل ۱-۴ آورده شده است:

جدول ۱-۴: نتایج حاصل از آنالیز XRF بر روی گل قرمز (Sang Ab Nano Pajohesh Co.)

Major Oxides			
۰/۰۶	MnO	۱۳	SiO ₂
۲۴/۲۵	CaO	۱۳/۹۸	Al ₂ O ₃
۰/۱۶	P ₂ O ₅	۴/۲	Na ₂ O
۲۲/۱۷	Fe ₂ O ₃	۲/۰۱	MgO
۱/۶۳	SO ₃	۰/۴۲	K ₂ O
۹/۵۵	LOI	۷/۱۷	TiO ₂

جدول ۲-۴: نتایج حاصل از آنالیز XRD بر روی گل قرمز

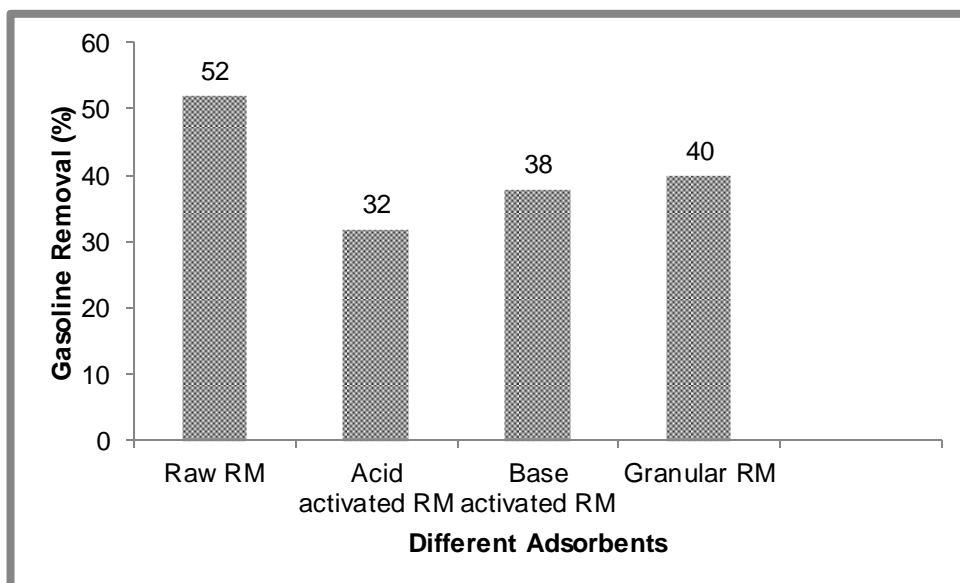
Iron oxide	Calcite
Kaolinite	Manganocalcite
Montmorillonite	Iron hydroxide



شکل ۴-۱: طیف حاصل از آنالیز XRD بر روی گل قرمز پودری خام

۴-۳ ارزیابی تاثیر اصلاح گل قرمز با روش‌های مختلف در فرآیند جذب

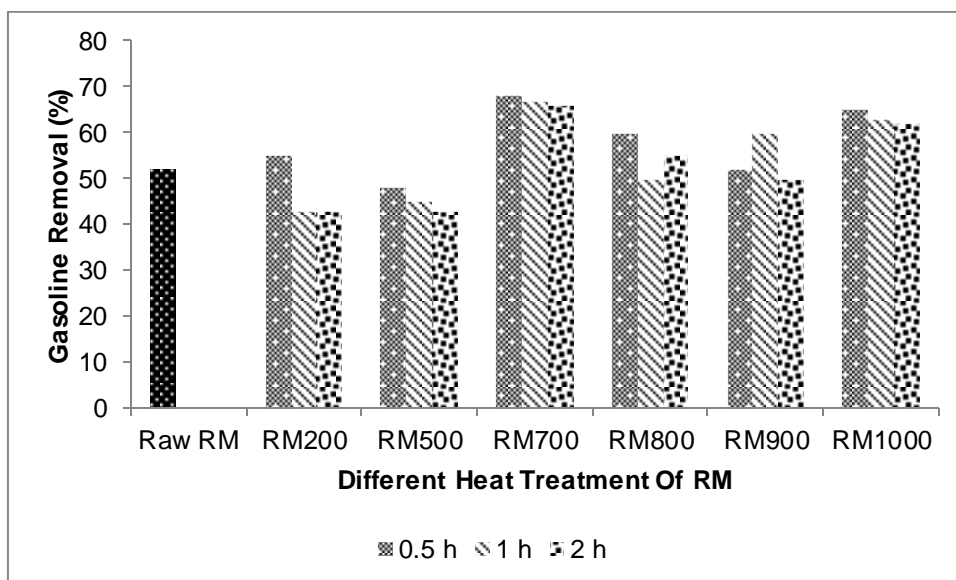
در این مرحله از تحقیق، فرآیندهای مختلف جهت اصلاح گل قرمز مورد استفاده قرار گرفت و مقدار جذب جاذب‌های اصلاح‌شده برای بخش نامحلول گازوئیل جهت انتخاب جاذب برای مراحل بعدی آزمایشات محاسبه گردید. مقدار گازوئیل جذب شده به جاذب‌های مختلف (گل قرمز اصلاح شده با اسید، گل قرمز اصلاح شده با سود، گل قرمز دانه‌ای، گل قرمز اصلاح شده با حرارت و گل قرمز پودری خام)، با غلظت اولیه گازوئیل ۰.۵٪ و نسبت جرم جاذب به حجم محلول ۱ به ۲۰، مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۴-۲ و ۴-۳). نتایج نشان می‌دهد که اصلاح گل قرمز با اسید و باز باعث کاهش درصد حذف گازوئیل از آب به ۳۲٪ و ۳۸٪ به ترتیب گردیده است.



شکل ۴-۲: تاثیر جاذب‌های اصلاح‌شده و خام گل قرمز بر میزان حذف گازوئیل از محلول آبی (PH=۵، زمان تماس ۹۰ دقیقه و نسبت جرم جاذب به حجم محلول ۱ گرم به ۲۰ میلی‌لیتر)

در واقع نتایج بازگو کننده این مطلب می‌باشند که اضافه کردن یون‌های H^+ در جاذب اصلاح‌شده با اسید، OH^- در جاذب اصلاح‌شده با باز، نه تنها کمکی به فرآیند جذب نمی‌کند، بلکه باعث کاهش ظرفیت جذب جاذب نیز گردیده است. به عبارتی دیگر تغییرات pH نمی‌تواند تاثیر چندانی بر فرآیند جذب داشته باشد و مکانیسم غالب در فرآیند جذب از نوع تبادل یونی نمی‌تواند باشد (Brandao et al, 2010) و فرآیندهای دیگری نظیر کمپلکس‌سازی، می‌تواند فرآیند موثر در پدیده جذب توسط گل قرمز محسوب گردند.

امکان‌سنجی جذب گازوئیل توسط جاذب‌های مختلف (گل قرمز اصلاح‌شده با اسید، گل قرمز اصلاح‌شده با سود، گل قرمز دانه‌ای و گل قرمز پودری خام)، نشان داد که گل قرمز پودری خام نسبت به سایر جاذب‌ها، دارای عملکرد بهتری می‌باشد (شکل ۴-۲). بیشترین میزان جذب برای غلظت آلودگی ۵٪ گازوئیل در شرایط زمان تماس ۹۰ دقیقه و نسبت جرم جاذب به حجم محلول ۱ گرم به ۲۰ میلی‌لیتر، برای گل قرمز خام، معادل ۵۲٪ اندازه‌گیری گردید.



شکل ۳-۴: تاثیر اصلاح حرارتی جاذب گل قرمز در دماهای مختلف بر حذف گازوئیل از محلول آبی

با توجه به شکل ۳-۴ و جدول ۳-۴ مشاهده می‌شود که مناسب‌ترین میزان حذف گازوئیل (۶۸٪) با استفاده از جاذب گل قرمز کلسینه‌شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد (RM700) و به مدت ۰/۵ ساعت اتفاق افتاده است. نتایج را چنین می‌توان تفسیر نمود که افزایش حرارت تا ۷۰۰ درجه سلسیوس باعث افزایش فعالیت مکان‌های فعال در جاذب و یا باعث افزایش سطح جاذب و هم‌چنین افزایش پایداری ساختار جاذب گردیده است (Zhao et al, 2012) که این امر در نهایت درصد جذب را افزایش داده است. از سویی دیگر افزایش بیش‌تر دما از ۷۰۰ درجه سلسیوس باعث افزایش سطح جذب نگردیده و سطح جذب را تغییر نداده و یا حتی موجب کاهش آن گردیده (Kenes et al, 2012) در نتیجه درصد جذب و بازده جذب کاهش یافته و یا ثابت مانده است.

هم‌چنین شایان ذکر می‌باشد که به جز در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس، تغییر مدت ماندگاری جاذب در دماهای مختلف شامل ۰/۵، ۱ و ۲ ساعت، تغییر چندانی در بازده فرآیند جذب توسط جاذب ایجاد نکرده است که این امر تغییرات سریع سطح جاذب در دماهای مختلف در همان ۳۰ دقیقه اول را نشان داده و بی‌تاثیر بودن زمان ماندگاری جاذب در دماهای مختلف را روشن می‌سازد.

با توجه از نتایج بدست آمده از مقایسه درصد جذب در گل قرمز اصلاح شده با روش های مختلف ذکر شده، جهت بهینه سازی فرآیند جذب، دو جاذب گل قرمز پودری اصلاح نشده و گل قرمز پودری اصلاح شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۰/۵ ساعت انتخاب گردیدند.

جدول ۴-۳: درصد حذف گازوئیل توسط جاذب های اصلاح شده با حرارت در دماهای مختلف

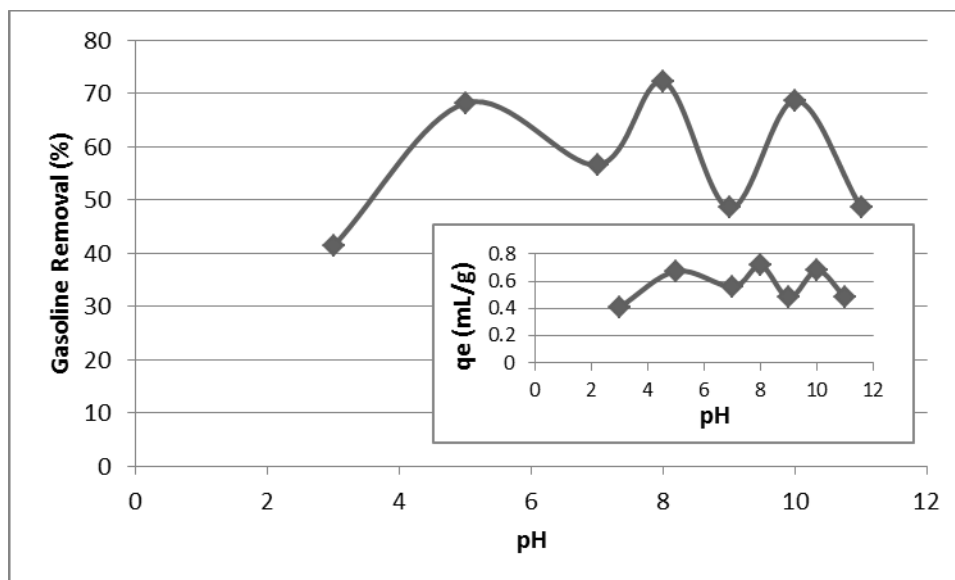
میزان حذف (%)	زمان (h)	دمای آزمایش	میزان حذف (%)	زمان (h)	دمای آزمایش
۶۰	۰/۵	۸۰۰	۵۵	۰/۵	۲۰۰
۵۰	۱		۴۳	۱	
۵۵	۲		۴۳	۲	
۵۲	۰/۵	۹۰۰	۴۸	۰/۵	۵۰۰
۶۰	۱		۴۵	۱	
۵۰	۲		۴۳	۲	
۶۵	۰/۵	۱۰۰۰	۶۸	۰/۵	۷۰۰
۶۳	۱		۶۷	۱	
۶۲	۲		۶۶	۲	

۴-۴ نتایج حاصل از آزمایشات انجام شده جهت بهینه سازی پارامترهای مختلف در فرآیند جذب

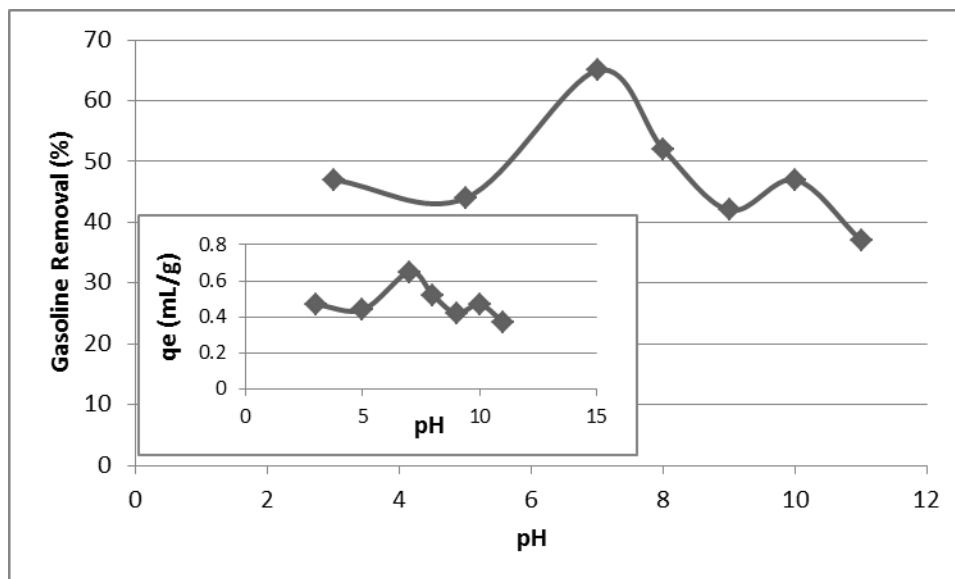
۴-۴-۱ تاثیر pH بر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول آبی

pH محلول یکی از مهم ترین متغیرهایی است که بر روی بار سطحی جاذب، درجه یونیزه شدن و گونه زایی ماده جذب شونده و مشخصات جذب تاثیر می گذارد. این پارامتر به طور معمول در جذب گونه هایی همانند هیدروکربن ها از روند خاصی پیروی نمی کند (Brandao et al, 2010, Nadaroglu et al, 2010) که شکل های ۴-۴ و ۵-۴ این نتیجه را تایید می کند. در این تحقیق تاثیر pH محلول

در حذف آلودگی ناشی از گازوئیل در آب در محدوده pH بین ۱۱-۳ مورد بررسی قرار گرفت. روند انجام آزمایش مطابق مطالب ذکر شده در بخش ۳-۴-۱-۱ می باشد.



شکل ۴-۴: تاثیر pH بر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول آبی به وسیله گل قرمز پودری خام



شکل ۴-۵: تاثیر pH بر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول آبی به وسیله گل قرمز پودری اصلاح شده با حرارت (۷۰۰ درجه سلسیوس در ۰/۵ ساعت)

با توجه به داده‌های به دست آمده از آزمایشات انجام شده، مشاهده می شود که کمترین مقدار حذف برای هر دو جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاح شده با حرارت در pH های کاملاً اسیدی و کاملاً

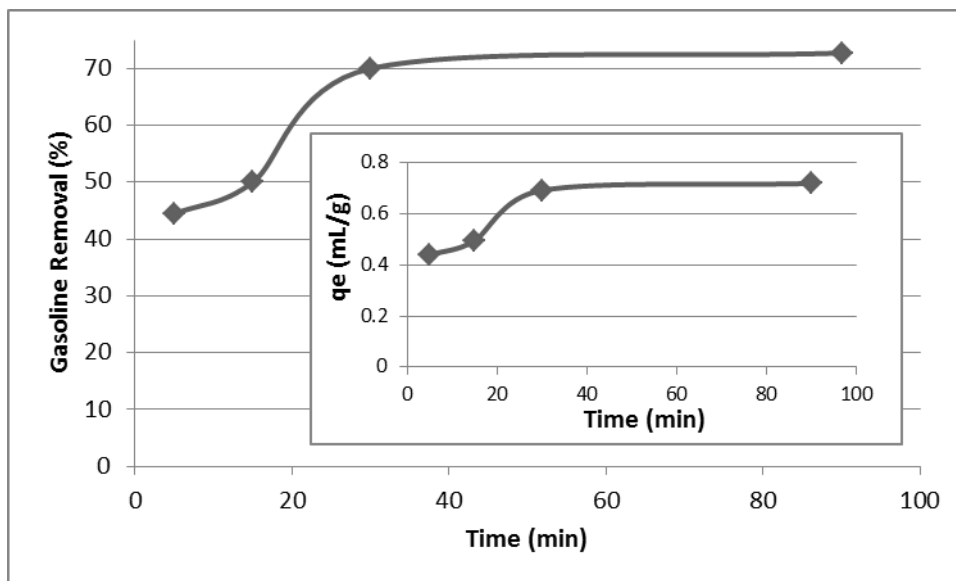
بازی بوده است. این جاذب‌ها به ترتیب در pH های ۸ و ۷ بیشترین مقدار جذب را داشته‌اند. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش بیش‌تر pH به مقادیر ۹، ۱۰ و ۱۱، درصد حذف آلاینده کاهش می‌یابد. بنابراین pH بهینه برای جذب گازوئیل بر روی جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاح شده با حرارت به ترتیب ۸ و ۷ می‌باشد و تمامی آزمایشات با جاذب‌های مذکور در مراحل بعد، در این pH انجام گردید. با توجه به اینکه pH انتخاب شده در بازه pH معمول آب قرار دارد، بنابراین تنظیم pH جهت انجام آزمایشات آسان‌تر می‌گردد. در جدول ۴-۴ میزان حداکثر جذب گازوئیل از محلول در مرحله بهینه‌سازی pH برای هر دو جاذب مورد آزمایش نشان داده شده است.

جدول ۴-۴: حداکثر میزان جذب گازوئیل از محلول در مرحله بهینه‌سازی pH توسط جاذب‌ها (زمان تماس ۹۰ دقیقه، جرم جاذب به حجم محلول ۱ گرم به ۲۰ میلی‌لیتر و غلظت اولیه گازوئیل ۰.۵٪)

جاذب	حداکثر جذب در مرحله بهینه - سازی pH	pH بهینه
گل قرمز پودری خام	٪۷۱	۸
گل قرمز اصلاح‌شده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد	٪۶۵	۷

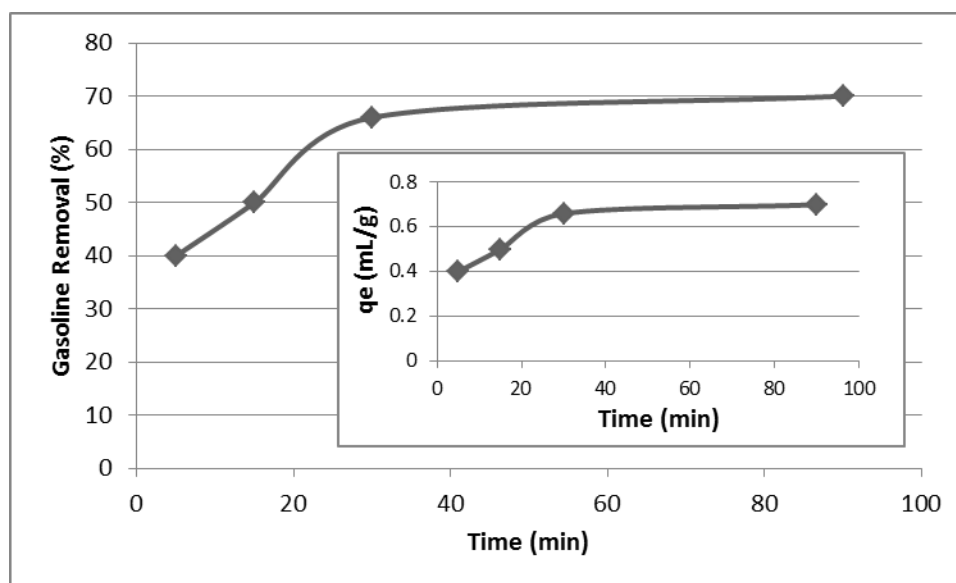
۴-۴-۲ تاثیر مدت زمان تماس بر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول آبی

بررسی اثر مدت زمان تماس بین محلول و جاذب بر میزان جذب گازوئیل از محلول توسط جاذب‌ها دومین گام از مراحل بهینه‌سازی انجام شده در این تحقیق می‌باشد. روند انجام آزمایش در این مرحله مطابق مطالب ذکر شده در بخش ۳-۴-۱-۲ می‌باشد. با توجه به نتایج در مرحله بخش بهینه‌سازی pH، در این مرحله برای دو جاذب گل قرمز پودری خام و گل قرمز پودری اصلاح‌شده با حرارت به ترتیب pH های برابر با ۸ و ۷ به عنوان pH محلول مورد آزمایش انتخاب گردید.



شکل ۴-۶: تاثیر مدت زمان تماس جاذب و محلول بر میزان جذب گازوئیل از محلول آبی به وسیله گل قرمز پودری

خام



شکل ۴-۷: تاثیر مدت زمان تماس جاذب و محلول بر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول آبی به وسیله گل قرمز پودری اصلاح شده با حرارت (۷۰۰ درجه سلسیوس در ۰/۵ ساعت)

با توجه به شکل‌های ۴-۶ و ۴-۷ مشاهده گردید که در هر دو جاذب، روند جذب در دقایق ابتدایی با شیب بسیار تندی سیر صعودی پیدا کرده است. سپس با گذشت زمان نمودار به تدریج به حداکثر میزان جذب رسیده و پس از آن میزان جذب تقریباً ثابت باقی ماند. روند سریع جذب در ابتدای آزمایش می‌تواند به دلیل وجود مکان‌های خالی برای جذب و سطح در دسترس بیشتر برای جذب

باشد. کند شدن سرعت جذب در ادامه آزمایش نیز به دلیل اشغال و فرسودگی مکان‌های جذب می‌باشد (T-Mostaedi et al, 2013). نتیجه ذکر شده با نتایج به دست آمده توسط دیگر محققین نیز تطابق دارد (Yang et al, 2010). با توجه به نتایج، مدت زمان تماس بهینه برای هر دو جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاح شده با حرارت برابر ۳۰ دقیقه به دست آمد. همان طور که در این دو نمودار (اشکال ۴-۶ و ۴-۷) مشخص است دو جاذب در این مرحله از آزمایشات رفتار مشابهی را نشان دادند. در جدول ۴-۵ میزان حداکثر جذب برای این مرحله از بهینه سازی نشان داده شده است.

جدول ۴-۵ حداکثر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول آبی در مرحله بهینه سازی مدت زمان تماس توسط جاذب‌ها (نسبت جرم جاذب به حجم محلول ۱ گرم به ۲۰ میلی لیتر و غلظت اولیه گازوئیل ۰.۵٪)

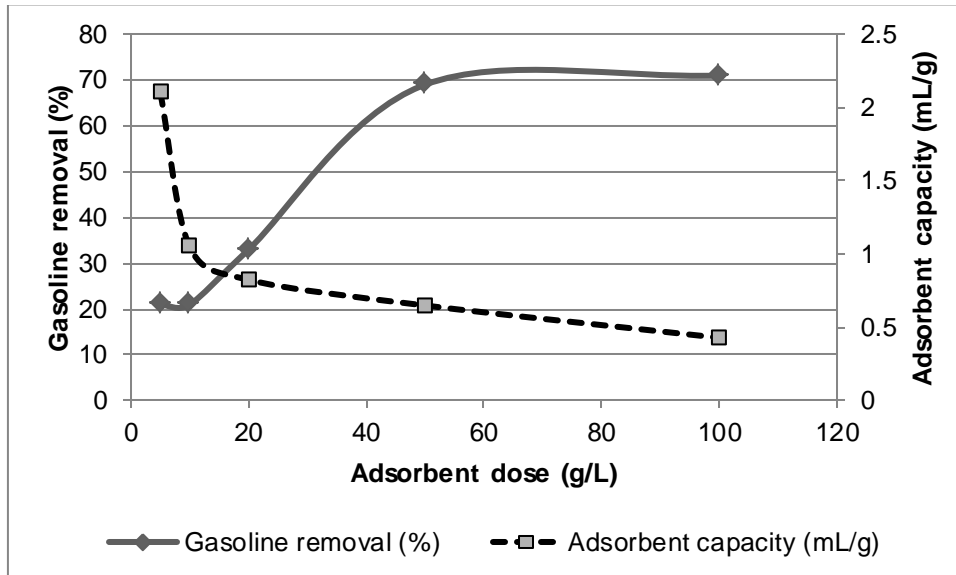
جاذب	حداکثر جذب مرحله بهینه سازی مدت زمان تماس	زمان بهینه (min)	pH بهینه
گل قرمز پودری خام	٪۷۰	۳۰	۸
گل قرمز اصلاح شده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد	٪۶۶	۳۰	۷

۴-۴-۳ تاثیر نسبت جرم جاذب به حجم محلول بر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از

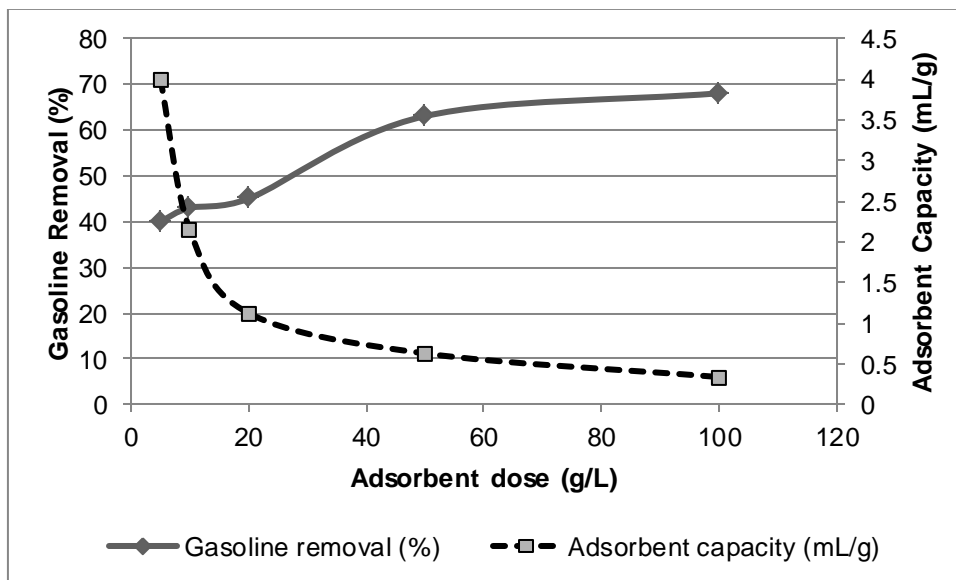
محلول آبی

سومین مرحله از مراحل بهینه سازی فرآیند جذب گازوئیل از محلول‌های آبی، بررسی اثر نسبت مقدار جرم جاذب به حجم محلول بر میزان جذب است. روند انجام آزمایشات در این مرحله مطابق مطالب ذکر شده در بخش ۳-۴-۱-۳ می‌باشد. در دو مرحله قبل (بررسی اثر pH و اثر مدت زمان تماس) مقدار ۱۰ گرم از جاذب در ۲۰۰ میلی لیتر از محلول (دوز ۵۰ gr/L) برای انجام آزمایشات استفاده شد. در این مرحله به ترتیب از مقادیر ۱، ۲، ۴، ۱۰ و ۲۰ گرم از جاذب در ۲۰۰ میلی لیتر مخلوط گازوئیل

و آب استفاده شد (بخش ۳-۴-۱-۳). به عبارت دیگر در این مرحله پنج نسبت مقدار جرم جاذب به حجم محلول برابر ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ گرم بر لیتر مورد آزمایش قرار گرفت.



شکل ۴-۸: تاثیر نسبت جرم جاذب به حجم محلول بر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول به وسیله گل قرمز پودری خام



شکل ۴-۹: تاثیر نسبت جرم جاذب به حجم محلول بر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول به وسیله گل قرمز پودری اصلاح شده با حرارت (۷۰۰ درجه سلسیوس در ۰/۵ ساعت)

انتظار می رود که با افزایش نسبت مقدار جرم جاذب مورد استفاده به حجم محلول میزان درصد جذب گازوئیل نیز افزایش پیدا کند که نمودارهای ۴-۸ و ۴-۹ در این بخش نیز این پیش بینی را تصدیق

می‌کنند. علت این امر را می‌توان این‌گونه بیان کرد که با افزایش مقدار جاذب، مکان‌های جذب بیش-تری برای جذب هیدروکربن‌های موجود در محلول فراهم می‌گردد. لذا با افزایش مقدار جاذب، درصد بیش‌تری از هیدروکربن‌های گازوئیل جذب می‌گردد.

همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند، در گل قرمز پودری خام، روند تغییرات جذب پس از رسیدن به نسبت ۵۰ گرم از جاذب در یک لیتر از محلول، ثابت شده و پس از آن با افزایش نسبت جرم جاذب به حجم محلول میزان درصد جذب رشد محسوسی را نشان نمی‌دهد. بنابراین برای جاذب گل قرمز پودری خام نسبت ۵۰ g/L و برای جاذب گل قرمز پودری اصلاح شده با حرارت نسبت ۱۰۰ g/L به عنوان نسبت جرم جاذب به حجم محلول بهینه در نظر گرفته شد. لازم به تذکر است که برای جاذب گل قرمز پودری خام، همین نسبت جرم جاذب به حجم محلول در مراحل قبلی بهینه‌سازی جزء شرایط اولیه در نظر گرفته شده بود که نتایج این مرحله از بهینه‌سازی همان انتخاب اولیه را تایید می‌کند.

با افزایش جرم جاذب به دلیل افزایش مکان‌های جذب (مساحت سطح بیش‌تر برای جذب) که باعث افزایش تعداد گروه‌های عاملی فعال در جذب (افزایش تعداد مکان‌های جذب فعال) می‌شود (Yang et al, 2010)، میزان درصد جذب از محلول افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است که افزایش میزان جاذب تا حدی باعث افزایش میزان درصد جذب می‌شود و این تا زمانی است که گازوئیل قابل جذب در محلول به جاذب جذب شده و پس از آن افزایش جذب نقشی در افزایش درصد جذب ندارد. در دزهای بالای جاذب، هیدروکربن‌های در دسترس برای جذب قادر به پوشاندن تمام مکان‌های فعال موجود در سطح جاذب نیستند، در نتیجه باعث کاهش ظرفیت جذب جاذب می‌گردند. به عبارتی دیگر کاهش ظرفیت جذب به دلیل تعداد هیدروکربن‌های ناکافی نسبت به تعداد مکان‌های در دسترس برای جذب می‌باشد. (Shafique et al, 2012 , T-Mostaedi et al, 2013). این مطلب، روند درصد جذب و روند معکوس ظرفیت جذب را توجیه می‌کند. بدین معنا که با افزایش جرم جاذب، نسبت مقدار هیدروکربن

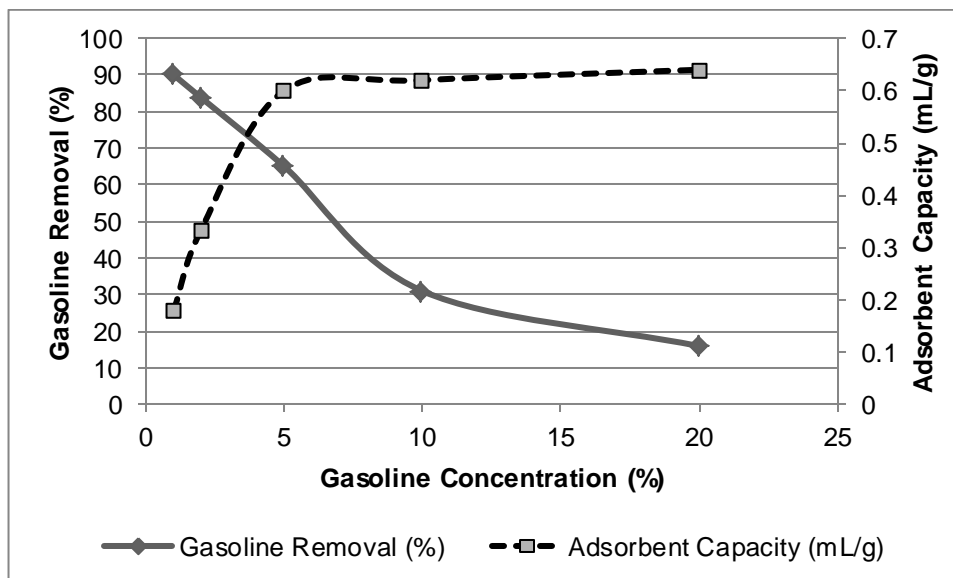
جذب شده به کل جرم جاذب کاهش می‌یابد (اشکال ۴-۸ و ۴-۹). جدول ۴-۶ میزان حداکثر جذب برای هر کدام از جاذب‌ها در این مرحله از بهینه‌سازی را نشان داده است.

جدول ۴-۶: میزان حداکثر جذب گازوئیل از محلول در مرحله بهینه‌سازی نسبت جرم جاذب به حجم محلول

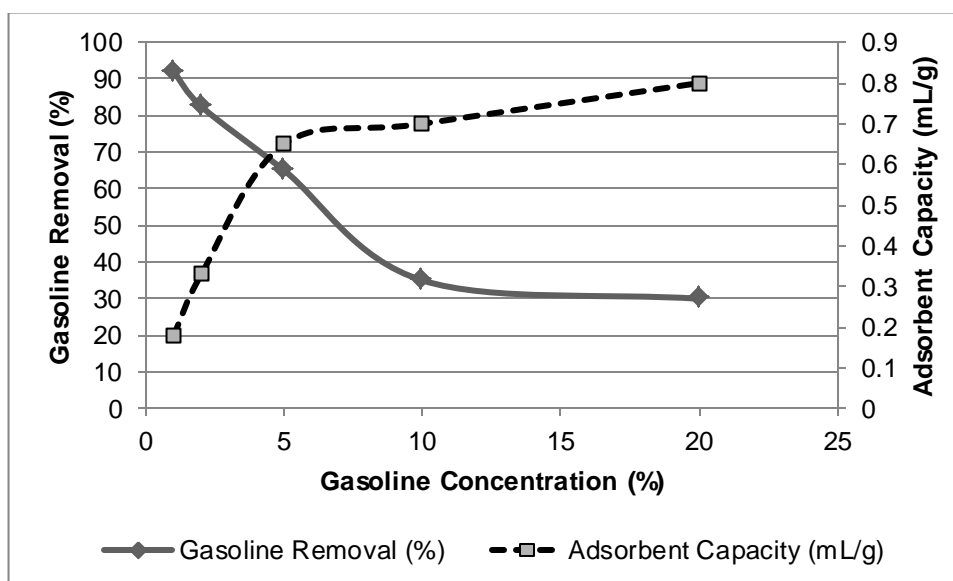
جاذب	حداکثر جذب مرحله بهینه‌سازی نسبت جرم جاذب به حجم محلول	نسبت بهینه جرم جاذب به حجم محلول (g/L)	زمان بهینه (min)	pH بهینه
گل قرمز پودری خام	٪۶۹	۵۰	۳۰	۸
گل قرمز اصلاح‌شده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سانتی-گراد	٪۶۸	۱۰۰	۳۰	۷

۴-۴-۴ تاثیر غلظت اولیه گازوئیل موجود در محلول بر میزان جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول آبی

چهارمین و آخرین مرحله از انجام آزمایشات بهینه‌سازی صورت گرفته در این تحقیق بررسی اثر میزان غلظت اولیه گازوئیل موجود در محلول بر میزان جذب توسط جاذب است. روند آزمایشات مطابق با بخش ۳-۴-۱-۴ صورت پذیرفت. در این مرحله از بهینه‌سازی مانند دو مرحله قبل از پارامترهای بهینه بدست آمده در مراحل قبلی در روند آزمایش استفاده گردید. برای انجام این مرحله از آزمایشات بهینه‌سازی تاثیر پنج غلظت اولیه ۱، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰٪ از گازوئیل، بر میزان جذب آن از محلول مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۴-۱۰: تاثیر میزان غلظت اولیه گازوئیل بر میزان جذب آن از محلول به وسیله گل قرمز پودری خام



شکل ۴-۱۱: اثر میزان غلظت اولیه گازوئیل بر میزان جذب آن از محلول به وسیله گل قرمز پودری اصلاح شده با حرارت (۷۰۰ درجه سلسیوس در ۰/۵ ساعت)

جذب هیدروکربن‌های نامحلول موجود در گازوئیل به شدت تحت تاثیر غلظت اولیه هیدروکربن در محلول آبی می‌باشند. بر اساس نتایج نشان داده شده در شکل‌های ۴-۱۰ و ۴-۱۱، بین افزایش غلظت گازوئیل موجود در محلول با میزان درصد جذب رابطه عکس وجود دارد. بطوریکه میزان درصد جذب گازوئیل در غلظت‌های پایین تقریباً به ۹۰٪ می‌رسد و به مرور با افزایش میزان غلظت اولیه، از درصد

جذب نیز کاسته می‌شود. در غلظت‌های پایین هیدروکربن‌ها، نسبت مقدار هیدروکربن‌ها به سطح در دسترس برای جذب، کم می‌باشد، بنابراین فرآیند جذب مستقل از غلظت اولیه هیدروکربن انجام می‌شود. در غلظت‌های اولیه بالاتر، مکان‌های در دسترس برای جذب نسبت به مقدار هیدروکربن‌های موجود کم می‌باشد، در نتیجه درصد جذب هیدروکربن به غلظت اولیه آن در محلول بستگی پیدا می‌کند (chakravarty et al, 2010). افزایش در ظرفیت جذب جاذب می‌تواند به دلیل افزایش گرادیان غلظت، و کاهش در درصد حذف نیز می‌تواند به دلیل تعداد مکان‌های جذب ناکافی باشد (Yang et al, 2010). نتایج به‌دست آمده از این مرحله با نتایج دیگر محققین تطابق نشان می‌دهد (Ebrahimi et al, 2015, Shao-hua et al, 2012).

در مورد نسبت معکوس بین افزایش غلظت اولیه گازوئیل و میزان درصد جذب می‌توان علت را این‌گونه بیان کرد که هر چه غلظت هیدروکربن‌های نفتی در محلول بیشتر باشد تعداد هیدروکربن‌های مستعد جذب در محلول بیشتر است ولی از سویی دیگر مکان‌های جذب در روی جاذب و تعداد هیدروکربن‌های جذب شونده روی سطح جاذب محدود است. در نتیجه هر چه غلظت اولیه هیدروکربن‌های نفتی افزایش یابد با توجه به محدود بودن محل‌های جذب، درصد حذف نیز کاهش می‌یابد. در جدول ۴-۷ برای هر دو جاذب مورد آزمایش، میزان درصد جذب برای کم‌ترین (۰.۱) و بیش‌ترین (۲۰٪) میزان غلظت اولیه گازوئیل نشان داده شده است.

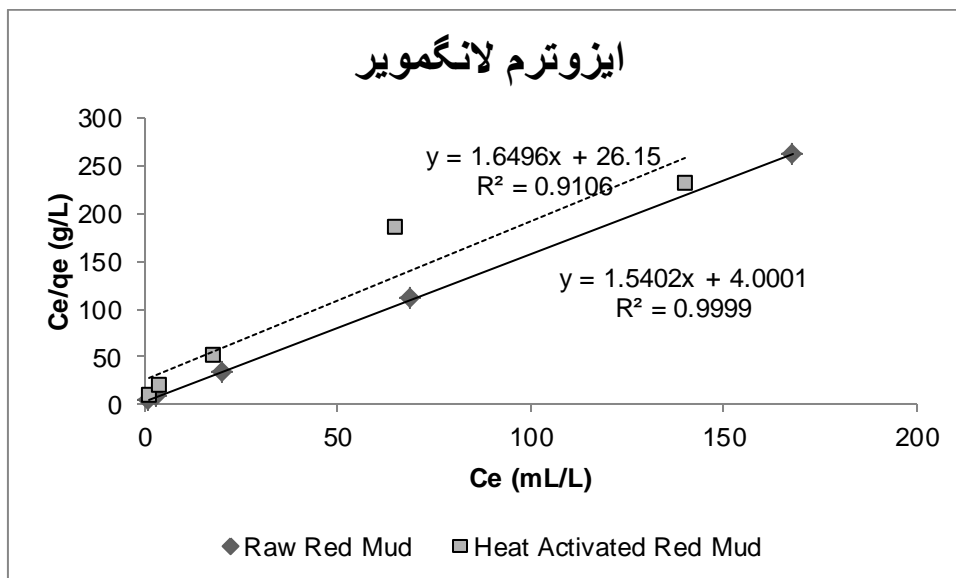
جدول ۴-۷: میزان حداکثر جذب بخش نامحلول گازوئیل از محلول در مرحله بهینه‌سازی غلظت اولیه گازوئیل در محلول

جاذب	میزان درصد جذب برای کم-ترین غلظت اولیه (%۱)	میزان درصد جذب برای بیش‌ترین غلظت اولیه (%۲۰)	نسبت بهینه جرم جاذب به حجم محلول (g/L)	زمان بهینه (min)	pH بهینه
گل قرمز پودری خام	%۹۰	%۱۶	۵۰	۳۰	۸
گل قرمز اصلاح-شده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد	%۹۲	%۳۰	۱۰۰	۳۰	۷

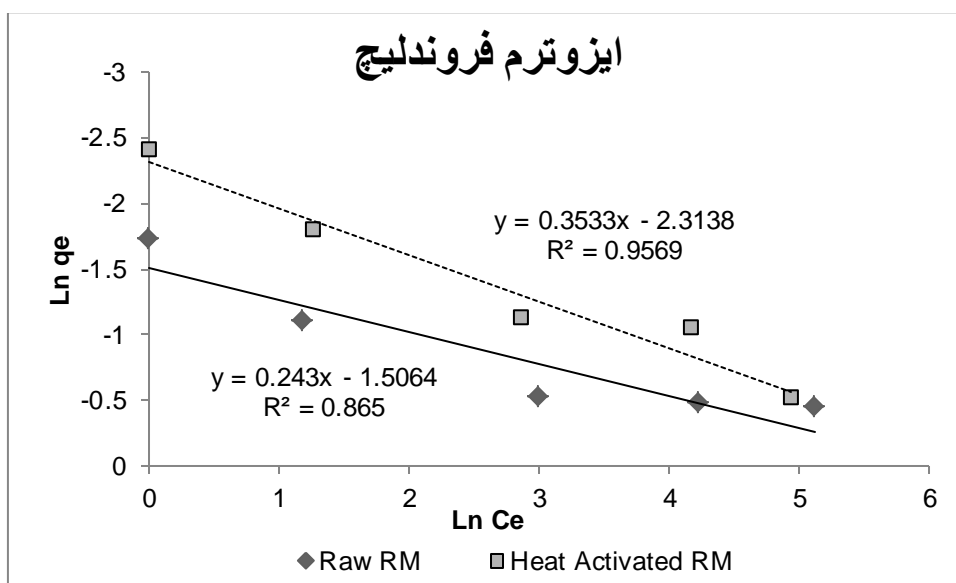
با توجه به نتایج بدست آمده از مراحل بهینه‌سازی، بالاترین درصد حذف و ظرفیت جذب بخش نا-محلول گازوئیل در حضور ۱٪ غلظت اولیه آلاینده، توسط گل قرمز پودری خام به ترتیب معادل ۹۰٪ و ۱۸/۰ میلی‌لیتر بر گرم می‌باشد که در شرایط pH معادل ۸، زمان تماس ۳۰ دقیقه، دوز جاذب ۵۰ گرم بر لیتر، و توسط گل قرمز پودری اصلاح‌شده با حرارت به ترتیب معادل ۹۲٪ و ۰/۰۹ میلی‌لیتر بر گرم می‌باشد که در شرایط pH معادل ۷، زمان تماس ۳۰ دقیقه و دوز جاذب ۱۰۰ گرم بر لیتر بدست آمده است.

۴-۵ بررسی ایزوترم‌های جذب

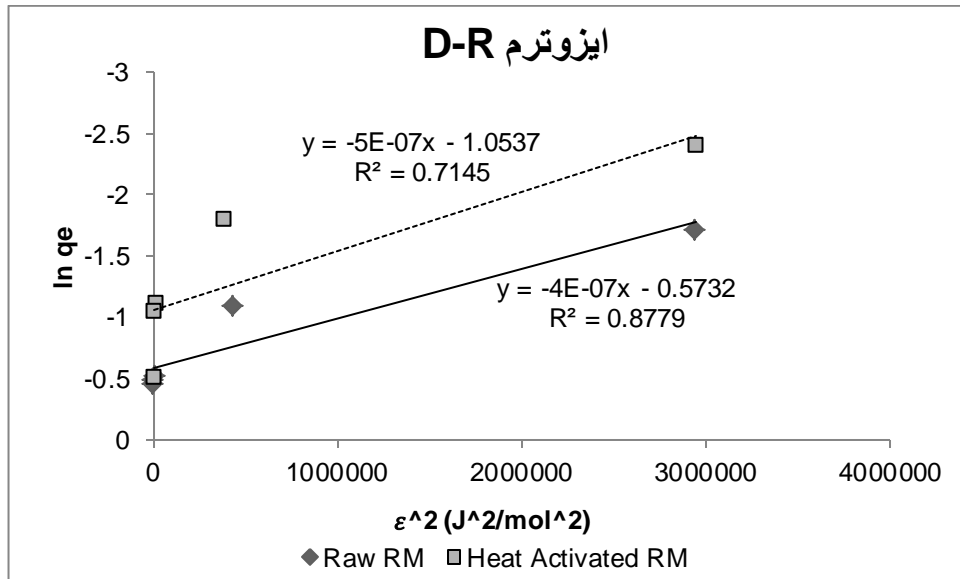
در این بخش با استفاده از نتایج بدست آمده از آزمایشات انجام شده در مراحل بهینه‌سازی، تاثیر میزان غلظت اولیه گازوئیل بر فرآیند جذب با استفاده از چهار ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، D-R و تمکین با استفاده از معادلات ذکر شده در بخش ۲-۷، مورد ارزیابی قرار گرفت. در این قسمت ابتدا نمودار نتایج بدست آمده برای هر یک از ایزوترم‌ها در مورد جاذب‌ها نشان داده شده است (شکل‌های ۴-۱۲ تا ۴-۱۵). سپس ثابت‌های هر کدام از ایزوترم‌ها به همراه ضرایب همبستگی آن‌ها در جدول ۴-۸ برای هر یک از جاذب‌ها ثبت گردیده است.



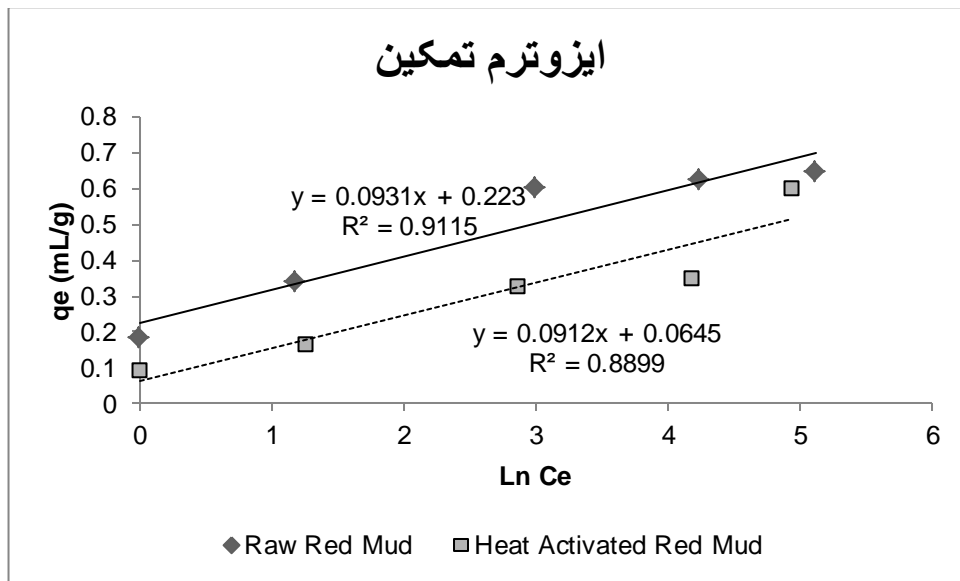
شکل ۴-۱۲: تغییرات Ce/qe بر حسب Ce جهت بررسی ایزوترم جذبی لانگمویر برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاح شده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس



شکل ۴-۱۳: تغییرات $\ln(qe)$ بر حسب $\ln(Ce)$ جهت بررسی ایزوترم جذبی فروندلیچ برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاح شده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس



شکل ۴-۱۴: تغییرات $\ln(q_e)$ بر حسب ϵ^2 جهت بررسی ایزوترم جذبی D-R برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاح شده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس



شکل ۴-۱۵: تغییرات q_e بر حسب $\ln(C_e)$ جهت بررسی ایزوترم جذبی تمکین برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاح شده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس

جدول ۴-۸: ثابت‌های ایزوترم‌های جذب محاسبه شده برای جاذب‌های گل قرمز پودری خام و اصلاح‌شده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس

گل قرمز اصلاح شده با حرارت (۷۰۰ درجه سلسیوس)	گل قرمز پودری خام		
۰/۶۰	۰/۶۴	q_{max} (mL/g)	ایزوترم لانگمویر
۰/۰۶	۰/۳۸	b (L/mL)	
۰/۹۱	۰/۹۹	R^2	
۰/۰۹۸	۰/۲۲	K_f $((\frac{mL}{g})/(\frac{mL}{L})^n)$	ایزوترم فروندلیچ
۲/۸۳	۴/۱۱	n	
۰/۹۵	۰/۸۶	R^2	
۰/۳۴	۰/۵۶	q_{max} (mL/g)	ایزوترم D-R
5×10^{-7}	4×10^{-7}	K_{DR} (mol ² /J ²)	
۱	۱/۱۱	E (KJ/mol)	
۰/۷۱	۰/۸۷	R^2	
۰/۰۹	۰/۰۹	B_T	ایزوترم تمکین
۲/۰۲	۱۰/۹۷	A_T	
۲۷۱۶۷/۹۹	۲۶۶۱۱/۹	b_T	
۰/۸۸	۰/۹۱	R^2	

در مورد نتایج بدست آمده در این بخش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- با توجه به ضرایب همبستگی بدست آمده برای ایزوترم‌ها می‌توان گفت که فرآیند جذب در جاذب گل قرمز پودری خام، بیش‌ترین انطباق را با ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۹ دارد و پس از آن به ترتیب با ایزوترم‌های تمکین، D-R و فروندلیچ با ضرایب همبستگی ۰/۹۱، ۰/۸۷ و ۰/۸۶ منطبق می‌باشد. بدین معنا که جذب در سطح گل قرمز پودری خام به صورت تک لایه و بر روی سطح همگن جاذب و تعداد محدود مکان‌های فعال

برای جذب، اتفاق می‌افتد. این امر نشان می‌دهد که در این نوع از جذب، بین سطح جاذب و مولکول‌های جذب شده به آن فعل و انفعال شیمیایی انجام نگرفته و جابه‌جایی^۱ مولکول‌ها انجام نمی‌شود (Chakravarty et al, 2010). در مورد فرآیند جذب در جاذب گل قرمز پودری اصلاح‌شده با حرارت نیز باید گفت که بیش‌ترین انطباق را با ایزوترم فروندلیچ با ضریب همبستگی ۰/۹۵ دارد و پس از آن به ترتیب با ایزوترم‌های لانگمویر، تمکین و D-R با ضرایب همبستگی ۰/۹۱، ۰/۸۸ و ۰/۷۱ منطبق هستند. در این فرآیند، جذب به صورت چندلایه و بر روی سطح ناهمگن جاذب اتفاق می‌افتد. در این فرآیند با افزایش غلظت هیدروکربن در محلول، ظرفیت جذب جاذب نیز افزایش می‌یابد (Shafique et al, 2012).

۲- با توجه به این که بازه غلظت اولیه گازوئیل در آزمایشات بین ۱ تا ۲۰٪ بوده است، پارامتر R_L یا ضریب جدایی (رابطه ۲-۱۲) برای جاذب‌های گل قرمز پودری خام و گل قرمز پودری اصلاح شده با حرارت به ترتیب در بازه‌های ۰/۱۲۸۱۹ تا ۰/۲۰۶۱۶۹ و ۰/۰۷۳۵۲۹ تا ۰/۶۱۳۴۹۷ بدست آمده است. با توجه با این که مقدار این پارامتر برای این جاذب‌ها بزرگ‌تر از ۰ و کوچک‌تر از ۱ بدست آمده است، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب هیدروکربن-های موجود در گازوئیل با استفاده از این جاذب‌ها، مطلوب می‌باشد (Chakravarty et al, 2010).

۳- ثابت شدت جذب (n) در محاسبه ایزوترم فروندلیچ (رابطه ۲-۱۶) در فرآیند جذب برای جاذب‌های گل قرمز پودری خام و گل قرمز پودری اصلاح‌شده با حرارت به ترتیب برابر با ۴/۱۱۵۲ و ۲/۸۳۰۴۵ محاسبه گردید. همانطور که مشاهده می‌شود این عدد در بازه بین ۱ تا ۱۰ قرار دارد و بیانگر این امر می‌باشد که فرآیند جذب هیدروکربن‌ها بر روی این جاذب‌ها (شدت جذب) مناسب و قابل قبول بوده و با توجه با اینکه عدد بدست آمده به عدد یک

¹ Migration

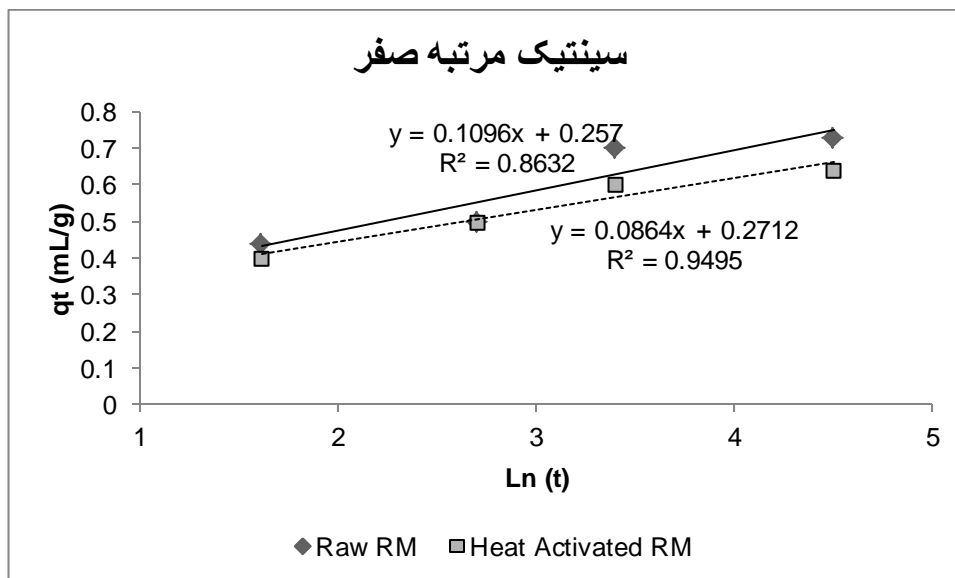
نزدیک‌تر است بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که ناهمگن بودن سطح جاذب تاثیر بسیار زیادی بر فرآیند جذب ندارد (Jimenes et al, 2005).

۴- مقدار متوسط انرژی آزاد جذب^۱ (E) در ایزوترم D-R (رابطه ۲-۱۸) برای جاذب‌های گل قرمز پودری خام و گل قرمز پودری اصلاح شده با حرارت به ترتیب معادل ۱/۱۱۸ و ۱ کیلوژول بر مول بدست آمد. با توجه با این که مقدار بدست آمده کم‌تر از ۸ کیلوژول بر مول می‌باشد بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند غالب در جذب گازوئیل توسط جاذب مورد استفاده در این تحقیق از نوع جذب فیزیکی است (Ding et al, 2012). بدین معنی که هیدروکربن‌ها با استفاده از نیروهای ضعیف واندروالس و الکترواستاتیکی بین مولکولی به سطح جاذب، جذب شده‌اند. بنابراین این نوع از فرآیند جذب برگشت‌پذیر می‌باشد.

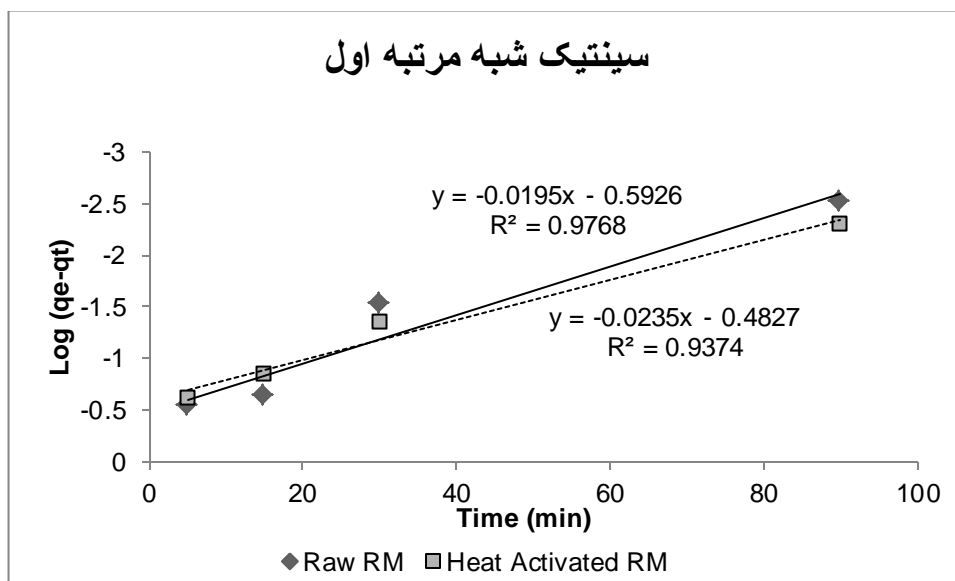
۴-۶ بررسی سینتیک‌های جذب

در این بخش با استفاده از نتایج بدست آمده از مرحله بهینه‌سازی تاثیر مدت زمان تماس بر میزان جذب گازوئیل توسط جاذب‌ها، سه مدل سینتیکی مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم و با استفاده از روابط ارائه شده در بخش ۲-۸ مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. در این قسمت ابتدا نمودار بدست آمده برای هر کدام از مدل‌های سینتیکی (شکل‌های ۴-۱۶ تا ۴-۱۸) نشان داده شده است. سپس ثابت‌های مدل‌های سینتیکی و ضرایب همبستگی آن‌ها در جدول ۴-۹ آورده شده است.

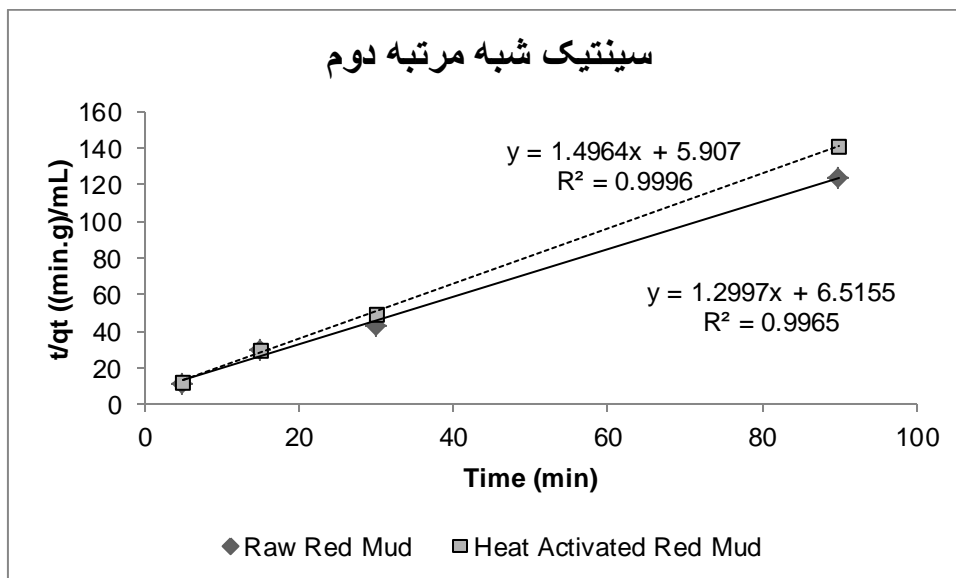
¹ Mean Energy of Adsorption



شکل ۴-۱۶: نمودار مدل سینتیکی مرتبه صفر برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاح شده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس



شکل ۴-۱۷: نمودار مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاح شده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس



شکل ۴-۱۸: نمودار مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاح شده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس

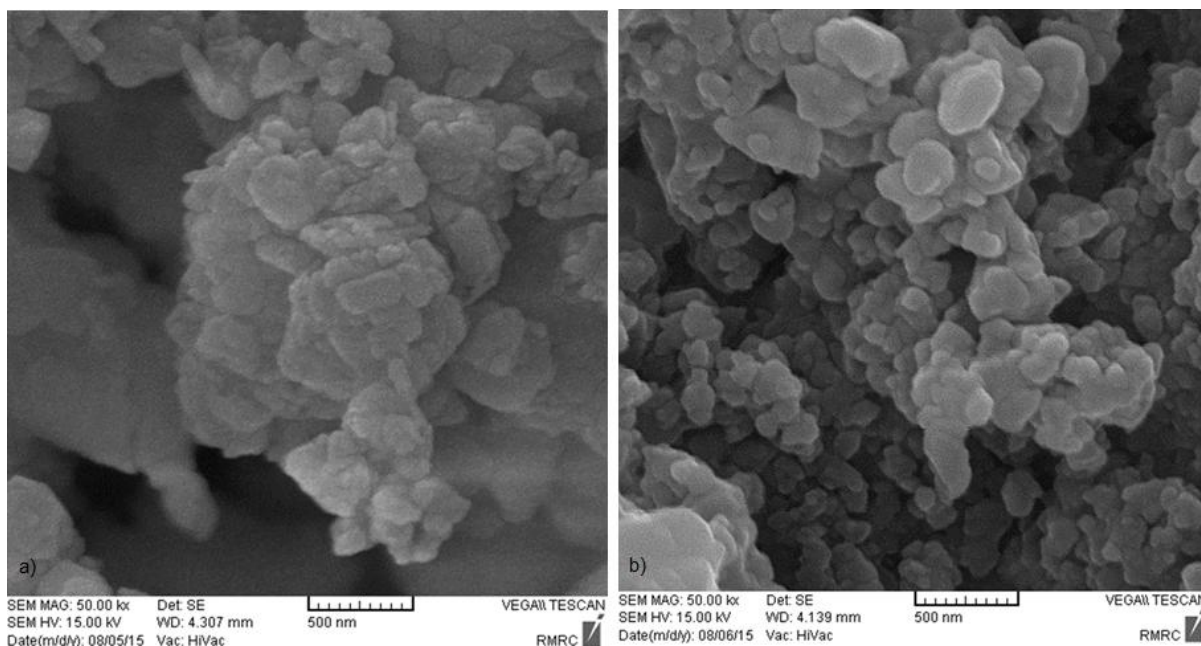
جدول ۴-۹: ثابت‌های سینتیک‌های جذب محاسبه شده برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاح شده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس

Heat Activated Red mud	Raw Red mud		
۰/۹۴۹۵	۰/۸۶۳۲	R^2	مدل سینتیکی مرتبه صفر
۱۱/۵۷۴	۹/۱۲۴	β (g/mL)	
۱/۹۹۳۹	۱/۱۴۳	α (g/mL.min)	
۰/۹۸۷۷	۰/۹۰۲	R^2	مدل سینتیکی شبه مرتبه اول
۰/۶۴۹۴	۰/۶۲۱۱	q_e (mL/g)	
۰/۰۷۲۵	۰/۰۹۸۳	K_1 (min ⁻¹)	
۰/۹۹۹۶	۰/۹۹۶۵	R^2	مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم
۰/۶۶۸۲۷	۰/۷۶۹۴	q_e (mL/g)	
۰/۳۷۹	۰/۲۵۹۲	K_2 (g/mL.min)	
۰/۶	۰/۷	(mL/g)	q_e آزمایشگاهی

نتایج بدست آمده از بخش سینتیک جذب نشان داد که هر دو جاذب گل قرمز پودری خام و گل قرمز پودری اصلاح شده با حرارت با ضریب همبستگی حدود ۰/۹۹ از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کنند. ضریب همبستگی برای سینتیک شبه مرتبه دوم، بالا بوده و مقادیر q_e تجربی، شباهت و نزدیکی زیادی به q_e بدست آمده از آزمایشات دارد. این نتایج نشان می دهد که جذب هیدروکربن ها بر روی جاذب گل قرمز، انطباق زیادی با مدل شبه مرتبه دوم دارد.

۷-۴ نتایج حاصل از آزمایش SEM

با توجه به شکل ۴-۱۹ مشاهده می شود که ساختار گل قرمز پودری خام حین انجام آزمایش، به دلیل افزودن NaOH به منظور تنظیم pH گازوئیل از ساختار توده ای جاذب کاسته شده و شکل مجزاتری پیدا کرده است. هم چنین به دلیل جذب هیدروکربن های نفتی به جاذب، سطح جاذب حالت روغنی به خود گرفته و براق شده است. براق شدن سطح جاذب که در شکل ۴-۱۹ b- به صورت واضح نشان داده شده است، وجود هیدروکربن های نفتی جذب شده به سطح جاذب را تایید می کند.



شکل ۴-۱۹: تصویر گل قرمز پودری خام (a) قبل از انجام آزمایش (b) بعد از انجام آزمایش

فصل پنجم

نتیجه‌گیری و

پیشنهادات

۵-۱ مقدمه

در این بخش ابتدا به جمع‌بندی نتایج بدست آمده از تحقیق حاضر پرداخته شده است و برای هر جاذب کلیه شرایط بهینه به همراه ایزوترم و سینتیک جذب مطلوب بیان شده است. در پایان پیشنهادهای پیرامون ادامه و تکمیل این تحقیق ارائه گردید.

۵-۲ جمع‌بندی نتایج فرآیند جذب

در تحقیق حاضر جهت حذف بخش نامحلول گازوئیل از محلول آبی از جاذب گل قرمز (ماده زائد بدست آمده از فرآیند تولید آلومینیوم) استفاده گردید. پارامترهای مهم تاثیرگذار بر فرآیند جذب بررسی و حذف مشتقات نفتی نامحلول در آب برای پارامترهای مذکور بهینه‌سازی گردید. تفسیر فرآیند حذف گازوئیل با استفاده از مطالعات ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب انجام گرفت. نتایج بخش حاضر به صورت زیر جمع‌بندی می‌گردد:

۵-۲-۱ انتخاب جاذب

در این مرحله از آزمایش، جاذب گل قرمز پودری خام با روش‌های مختلف (با اسید، با سود، بصورت دانه‌ای و با حرارت) اصلاح گردید. با توجه به نتایج حاصل از آزمایش، جاذب گل قرمز پودری اصلاح‌شده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه با راندمان حذف ۶۸٪ برای انجام آزمایشات بهینه‌سازی انتخاب گردید.

۵-۲-۲ بهینه‌سازی فرآیند جذب

- بهینه‌سازی پارامتر pH: با توجه به نتایج، مشاهده گردید که جذب بخش نامحلول گازوئیل از محیط آبی توسط جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاح‌شده با حرارت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه مستقل از pH بوده و تغییر در این پارامتر از روند خاصی پیروی نمی‌کند. بنابراین pH بهینه جهت انجام ادامه آزمایشات، برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاح‌شده با حرارت به ترتیب ۸ و ۷ در نظر گرفته شد.

- بهینه‌سازی پارامتر زمان تماس: نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که هر دو جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاح‌شده با حرارت، در زمان ۳۰ دقیقه به تعادل رسیدند و افزایش بیش‌تر زمان تاثیری بر افزایش راندمان فرآیند نداشت. بنابراین زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای ادامه آزمایشات انتخاب گردید.
- بهینه‌سازی پارامتر دوز جاذب: نسبت جرم جاذب به حجم محلول، یکی از مهم‌ترین عوامل تاثیرگذار در فرآیند جذب می‌باشد که به وسیله انجام آزمایشات مربوطه در شرایط pH بهینه ۸ و ۷ برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاح‌شده با حرارت و زمان تماس بهینه ۳۰ دقیقه برای هر دو جاذب، بهینه‌سازی گردید. برای جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاح‌شده با حرارت به ترتیب دوزهای ۵۰ و ۱۰۰ گرم بر لیتر، به عنوان دوز بهینه در نظر گرفته شد.
- بهینه‌سازی غلظت اولیه آلاینده در محلول آبی: نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که در شرایط بهینه بدست آمده از مراحل قبل و در حضور ۱٪ گازوئیل در آب، مقدار حذف توسط جاذب‌های گل قرمز پودری خام و اصلاح‌شده با حرارت به ترتیب معادل ۹۰ و ۹۲٪ بدست آمد.

۵-۳ ایزوترم‌های جذب

مطالعات انجام شده جهت بررسی ایزوترم جذب برای دو جاذب گل قرمز پودری خام و اصلاح‌شده با حرارت نشان داد که جاذب گل قرمز پودری خام با ضریب همبستگی ۰/۹۹ از ایزوترم لانگمویر و جاذب پودری اصلاح‌شده با حرارت با ضریب همبستگی ۰/۹۵ از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کنند. بدین معنا که جذب در سطح گل قرمز پودری خام به صورت تک لایه و بر سطح همگن و بر تعداد محدود مکان‌های جذب اتفاق می‌افتد. برای جاذب گل قرمز پودری اصلاح‌شده با حرارت نیز جذب به صورت چندلایه و بر روی سطح ناهمگن جاذب اتفاق می‌افتد.

۴-۵ سینتیک جذب

با توجه به نتایج حاصل از محاسبات سینتیک جذب برای جاذب‌های گل قرمز پودری خام و اصلاح-شده با حرارت مشخص گردید که هر دو جاذب با ضریب همبستگی بیش از ۰/۹۹ از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کنند.

نتایج کلی بدست آمده از آزمایشات انجام شده در این تحقیق به طور مختصر در جدول ۵-۱ ارائه گردیده است. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که گل قرمز خام و اصلاح‌شده با حرارت توانایی بالایی را در حذف و جذب بخش نامحلول گازوئیل دارا می‌باشند و جاذب مناسبی جهت پاکسازی آب از مشتقات نفتی محسوب می‌گردند.

جدول ۵-۱: نتایج کلی آزمایشات انجام شده در این تحقیق

گل قرمز پودری اصلاح‌شده با حرارت (700°C, 30 min)	گل قرمز پودری خام	
۷	۸	pH بهینه
۳۰	۳۰	زمان بهینه (min)
۱۰۰	۵۰	دوز بهینه (g/L)
%۹۲	%۹۰	راندمان حذف گازوئیل در غلظت اولیه ۱٪ گازوئیل
فروندلیچ	لانگمویر	ایزوترم
۰/۹۵	۰/۹۹	ضریب همبستگی
شبه مرتبه دوم	شبه مرتبه دوم	سینتیک
۰/۹۹	۰/۹۹	ضریب همبستگی

۵-۵ پیشنهادها برای مطالعات آتی

با توجه به کارایی گل قرمز در حذف گازوئیل، پیشنهادات زیر جهت انجام مطالعات آتی ارائه می‌گردد:

۱- استفاده از جاذب گل قرمز جهت حذف بخش نامحلول دیگر مشتقات نفتی

۲- ارزیابی بازده جذب توسط جاذب گل قرمز اصلاح‌شده با فرآیندهای مختلف

۳- ارزیابی کارایی جاذب گل قرمز در حذف بخش محلول مشتقات نفتی در آب

۴- بهینه‌سازی فرآیند جذب برای پارامترهای دیگر از جمله دما

۵- انجام آزمایشات جذب در شرایط continues و در ستون‌های جذب

۶- ارزیابی عملکرد جاذب در حذف مشتقات نفتی در حضور آلاینده‌های دیگر

مراجع

رضوی ز، (۱۳۹۰)، "کاربرد مواد جاذب برای حذف آلودگی نفتی"، دومین همایش علوم و فناوریهای نوین در صنعت پالایش نفت، اصفهان، ایران

کوتیان نژاد ح، مولا د و کشاورز پ، (۱۳۹۱)، "حذف نفت خام، گازوئیل و بنزین از آبهای آلوده توسط جذب با یک نمونه خاک طبیعی"، اولین کنفرانس بین المللی نفت گاز پتروشیمی و نیروگاهی، تهران، ایران

Adebajo M. O., Frost R. L., Klopogge J. T., Carmody O. and Kokot S. (2003) "Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties" **J. Of Porous Mater.**, 10, pp 159-170.

Anirudhan T. S. and Ramachandran M. (2014) "Removal of 2,4,6-trichlorophenol from water and petroleum refinery industry effluents by surfactant-modified bentonite" **J. Water Process Eng.**, 1, pp 46-53.

ASTM D910-11.

Banerjee S. S., Joshi M. V. and Jayaram R. V. (2006) "Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust" **Chemosphere**, 64, pp 1026-1031.

Bayat A., Aghamiri S. F. and Moheb A. (2008) "Oil sorption by synthesized graphite (EG)" **J. Of Chem. Eng.**, 5, 1, pp 51-64.

Brain, R. E. (1997) "Treatment of oily wastes using High-Shear Rotary ultrafiltration" **J. Environ. Eng.**, 123, 12, pp 1234-1242.

Brandao P. C., Souza T. C., Ferreira C. A., Hori C. E. and Romanielo L. L. (2010) "Removal Of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent" **J. Hazard. Mater.**, 175, pp 1106-1112.

Campos J. C., Borges R. M. H., Filha A. M. and Oliveria N. R. (2002) "Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes" **Water Res.**, 36, 1, pp 95-104.

Chakravarty P., Sarma N. S. and Sarma H. P. (2010) " Biosorption of Cadmium(II) from aqueous solution using heartwood powder of Areca catechu" **Chem. Eng. J.**, 162, pp 949-955.

Chunrong L., Wenke W., Yuqing C. and Lijuan W. (2007) "Petroleum pollutants degradation by microorganisms" **Ecol. Environ.**, 29, 2, pp 125-127.

Chun-rong L., A-bao W. and Tao C. (2011) "Study on biodegradation of petroleum pollutants" College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University Xi'an, China.

Crittenden J. (2005), "**Water treatment: Principles and Design**" 2nd edition, John Willy & Sons, New York.

Cumming W. I., Holdich G. R. and Smith I. M. (1999) "The rejection of oil using an asymmetric metal microfilter to separate an oil in water dispersion" **Water Res.**, 33, 17, pp 3587-3594.

Kabsinski A. K. M., Cyran j. and Juszczak R. (2002) "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water (including drinking water) of Lotz" **Pol. J. Environ. Stud.**, 11, 6, pp 695–706.

Dada A. O., Olalekan A. P., Olatunya A. M. and Dada O. (2012) "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk" **IOSR J. Appl. Chem.**, 3, 1, pp 38-45.

Ding Y., Jing D., Gong H., Zhou L. and Yang X. (2012) "Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw" **Bioresource Technol.**, 114, pp 20-25.

Dabelstein W., Reglitzky A., Schütze A. and Reders K. (2007). Automotive Fuels, In: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH, Germany

Ebrahimi A., Ehteshami M. and Dahrazma B. (2015) "Biosorption of Cd(II) from aqueous solutions using Crataegus oxyacantha stone and Punica granatum seed" **Desalin. Water Treat.**, pp 1-12.

Engber D. (2006) "How Gasoline Becomes CO₂" Slate Magazine

Evangelou V. P. (1998), "Environmental soil and water chemistry (Principles and applications)", 1st Edition, John Wiley & Sons, New York, Chapter 4, pp 167-169.

Gupta S. and Babu B. V. (2009) "Utilization of waste product (tamarind seeds) for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics and regeneration studies" **J. Environ. Manage.**, 90, pp 3013-3022.

Ho C. C. and Chan C. Y. (1986) "The application of lead dioxide-coated titanium anode in the electroflotation of palm oil mill effluent" **Water Res.**, 20, 12, pp 1523-1527.

Ho Y. S. (2004) "Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions" **Scientometrics**, 59, 1, pp 171-177.

Ho Y. S. and McKay G. (1999) " Pseudo-second order model for sorption processes" **Process Biochem.**, 34, pp 451-465.

<http://www.FEI.Com> (2012) "Introduction to Electron Microscopy"

<http://www.eia.gov/>

Huang X., Wu T., Li Y., Sun D., Zhang G., Wang Y. and Wang G. (2012) "Removal of petroleum sulfonate from aqueous solutions using freshly generated magnesium hydroxide" **J. Hazard. Mater.**, 219, pp 82-88.

Jimenez M. M. D., Gonzalez M. P. E. and Cid A. A. P. (2005) "Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution" **Colloid Surface A.**, 254, 1-3, pp 107-114.

Kandasamy J., Vigneswaran S., Hoang T. T. L. and Chaudhary D. N. S. (2005) "Adsorption and biological filtration in wastewater treatment" **Water Wastewater Treat. Technol.**, Sydney

Lifang Zh., Chengzhi J. and Donghui L. (2001) "Study on effect of surfactants on biodegradation of petroleum with petroleum-degrading bacterial strains" **J. Shenyang I. Technol.**, 20, 4, pp 79–83.

Kenes K., Yerdos O., Zulkhair M. and Yerlan D. (2012) "Study on the effectiveness of thermally treated rice husks for petroleum adsorption" **J. Non-Cryst. Solids**, 358, pp 2964-2969.

Li Y., Liu C., Luan Z., Peng X., Zhu C., Chen Z., Zhang Z., Fan J. and Jia Z. (2006) "Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash" **J. Hazard. Mater.**, B137, pp 374-383.

Liu Y., Naidu R., Ming H. (2011) "Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases" **Geoderma**, 163, pp 1-12.

Luo L., Ma C., Ma Y., Zhang S., Lv J. and Cui M. (2011) "New insights into the sorption mechanism of cadmium on red mud" **Environ. Pollut.**, 159, pp 1108-1113.

Lv G., Wu L., Liao L., Zhang Y. and Li Z. (2013) "preparation and characterization of red mud sintered porous materials for water defluoridation" **Appl. Clay Sci.**, 74, pp 95-101.

Masooleh M. S., Validi M. and Kordkand H.Gh., (2009) "Adsorption of petroleum hydrocarbons on organoclay" First International conference on Advances in wastewater treatment and reuse, Tehran, Iran

Menzie Ch. A., Potocki B. B. and Santodonato J. (1992) "Exposure to carcinogenic PAHs in the environment" **Environ. Sci. Technol.**, 26, 7, pp 1278-1284.

Metcalf and Eddy, (2002), "**Wastewater Engineering, Treatment and Reuse**", Fourth Edition, McGraw-Hill, New York, pp 10-20.

Mostaedi t. M., Asadollahzadeh M., Hemmati A. and Khosravi A. (2013) " Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel" **J. Taiw. I. Chem. Eng.**, 44, pp 295-302.

MSDS 2003

MSDS, 2007

MSDS, 2008

Nadaroglu H., Kalkan E. and Demir N. (2010) "Removal of copper from aqueous solution using red mud" **Desalination**, 251, pp 90-95.

Nadeem M., Mahmood A., Shahid S. A., Shah S. S., Khalid A. M. and Mckay G. (2006) "Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents" **J. Hazard. Mater.**, 138, 3, pp 604-613.

- Nkansah M. A., Christy A. A., Barth T. and Francis G. W. (2012) "The use of lightweight expanded clay aggregate (LECA) as sorbent for PAHs removal from water" **J. Hazard. Mater.**, 217-218, pp 360-365.
- Okiel K., El-Sayed M. and El-Kady M. (2011) "Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon" **Egypt. J. Petrol.**, 20, pp 9-15.
- Oleszczuk P. and Baran S. (2005) "Leaching of Individual PAHs in Soil Varies with the Amounts of Sewage Sludge Applied and Total Organic Carbon Content" **Pol. J. Environ. Stud.**, 14, pp 491-500.
- Robert L. and Burwell J. R. (1976) "MANUAL OF SYMBOLS AND TERMINOLOGY FOR PHYSICOCHEMICAL QUANTITIES AND UNITS-APPENDIX II" **Pure & Appl Chem.**, 46, pp 71-90.
- Sahu M. K., Mandal S., Dash S. S., Badhai P. and Patel R. K. (2013) "Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud" **J. Environ. Chem. Eng.**, 1, pp 1315-1324.
- Sahu R. C., Patel R. and Ray B. C. (2011) "Adsorption of Zn(II) on activated red mud: Neutralized by CO₂" **Desalination**, 266, pp 93-97.
- Schmitz Ch. (2006), "**Handbook of aluminium recycling, fundamentals mechanical preparation metallurgical processing plant design**" Vulkan-Verlag GmbH, Germany, pp 15-18.
- Shafique U., Jiaz A., Salman M., Zaman W. U., Jamil N., Rehman R. and Javaid A. (2012) "Removal of Arsenic from water using pine leaves" **J. Taiw. I. Chem. Eng.**, 43, pp 256-263.
- Shao-hua J., Shuai-dan L., Jin-hui P., Li-bo Z., Crinivasakannan C., Sheng-hui G. and Wei L. (2012) "Removal of cadmium from aqueous solutions using red mud granulated with cement" **Trans. Nonferrous Met. Soc. China.**, 22, pp 3140-3146.
- Sharmani A. A., James A. and Xiao H. (2002) "Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation" **Water Res.**, 36, 6, pp 1503-1512.
- Suni S., Kosunen A. L., Hautala M., Pasila A. and Romantschuk M. (2004) "Use of a by-product of peat excavation, cotton grassfibre, as a sorbent for oil-spills" **Mar. Pollut. Bull.**, 49, 11-12, pp 916-921.
- Wang S., Ang H.M., Tade M.O. (2008) "Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes" **Chemosphere**, 72, 11, pp 1621-1635.
- Yang Ch., Wang J., Lei M., xie G., Zeng G. and Luo Sh. (2010) "Biosorption of Zinc(II) from aqueous solution by dried activated sludge" **J. Environ. Sci.**, 22, 5, pp 675-680.
- Zhao Y., Yue Q., Li Q., Li Q., Gao B., Han S. and Yu H. (2012) "Influence of sintering temperature on orthophosphate and pyrophosphate removal behaviors of red mud granular adsorbents (RMGA)" **Colloid Surface A.**, 394, pp 1-7.

Zhao Y., Yue Q., Li Q., Xu X., Yang Z., Wang X., Gao B. and Yu H. (2012) "Characterization of red mud granular adsorbent (RMGA) and its performance on phosphate removal from aqueous solution" **Chem. Eng. J.**, 193-194, pp 161-168.

Abstract

Contamination of water resources with petroleum products is of environmental problems in the recent years. The current study was carried out to investigate the using raw and heat modified red mud as adsorbent to remove insoluble fraction of gasoline in aqueous solution. The parameters such as pH, contact time, adsorbent dose and initial concentration were optimized in sorption process to obtain the highest removal. Maximum removal of gasoline by raw and heat modified red mud at the following conditions of pH at 8 and 7 and adsorbent dose of 50 and 100 g/L were 90% and 92% respectively while contact time of 30 minutes and 1% initial concentration of gasoline were the same for both adsorbents. Results of isotherm studies for raw and heat modified red mud showed high consistency with Langmuir and Frundlich isotherms, respectively. The kinetics of adsorption process was described by a pseudo-second-order model for both adsorbents. According to the results, the adsorbents used in this study, have an appropriate efficiency for removal of the non-soluble fraction of gasoline from aqueous solution.

Keywords: Sorption, Gasoline, Aqueous solution, Red mud.



University of Shahrood

Faculty of Civil Engineering

Oil Pollution removal from water with red mud

Hajar Ghasemian Gorji

Supervisor

Dr. B. Dahrazma

December 2015