

دانشگاه صنعتی شاهرود
دانشکده مهندسی معدن و ژئوتکنیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان :

مدلسازی فرآیند جذب رنگزاهای سنتزی از پساب ها با استفاده از جاذب
دیاتومیت

دانشجو :

فهیمة فرهادی

اساتید راهنما :

دکتر فرامرز دولتی ارده جانی

دکتر خشایار بدیعی

بهمن ۸۶

چکیده

پسابهای صنعتی حاوی رنگزاهای که توسط صنایع مختلف، خصوصاً صنعت نساجی تولید می شوند، مشکلات زیست محیطی بسیاری را تولید می کنند. بررسی امکان حذف چنین آلاینده هایی از پسابها موضوعی بسیار مهم است. در این پایان نامه فرآیند جذب رنگزاهای سنتزی از فاز آبی به کمک جاذب های مختلف مدلسازی شده است. ایزوترمهای غیرخطی در نظر گرفته شده برای انتقال، ایزوترمهای لانگمویر و فروندلیچ است. مدل ریاضی حاکم بر جذب غیر خطی با استفاده از نرم افزار PHOENICS که یک نرم افزار دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) است، حل شده است. نهایتاً نتایج حاصل از مدلسازی با نتایج آزمایشگاهی برای حذف آلاینده های رنگزای مستقیم ۸۰، رنگزای مستقیم ۸۱ و اسید آبی ۲۵ توسط جاذب معدنی و ارزان قیمت دیاتومیت، مقایسه شده است. نتایج مدلسازی تطابق خوبی با نتایج آزمایشگاهی داشته اند. همچنین به منظور بررسی میزان تأثیر هر کدام از پارامترها، شامل مقدار آلاینده جذب شده در حالت تعادل (q_e)، ضریب سینتیک شبه مرتبه دوم (K_2) و ثابت لانگمویر (K_L) بر روی فرآیند حذف آلاینده، تحلیل حساسیت انجام شد، که طبق آن، مدل برای رنگزاهای مستقیم ۸۰ و ۸۱ نسبت به ثابت لانگمویر و برای اسید آبی ۲۵ نسبت به مقدار آلاینده جذب شده در حالت تعادل حساس تر است. کمی کردن اثر تغییر پارامترهای مدل به منظور تکمیل سیستم تصفیه مناسب و همچنین کنترل حجم آلودگی که به محیط زیست وارد می شود، بسیار مهم است. اگرچه تولید چنین پساب هایی توسط صنایع مختلف تقریباً اجتناب ناپذیر است، ولی با استفاده از نتایج حاصل از چنین شبیه سازی هایی می توان به طراحی مناسب برنامه های مدیریت زیست محیطی پساب های صنعتی به منظور به حداقل رساندن اثرات نامطلوب آن بهره گرفت.

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه

تردید نیست که همواره آب و خاک از عوامل اساسی حیات در روی کره زمین محسوب می شوند. بدون هر یک از آنها زندگی برای موجودات زنده غیر ممکن است. روزگاری بود که انسان و سایر موجودات زنده از نعمت آب و هوای پاک برخوردار بودند، اما پدید آمدن انقلاب صنعتی در قرن نوزدهم و توسعه و تکامل آن در قرن بیستم موجب آلودگی تدریجی آب و خاک شد. آلودگی محیط زیست امروزه به حدی رسیده است که سلامتی انسان و سایر موجودات زنده را تهدید می کند. محیط زیست از ارکان توسعه پایدار در هر کشوری است. بدون توجه به مسئله محیط زیست منابع طبیعی و انسانی دچار نقصان شده و پیامدهای ناگواری را بر کره خاکی و حتی جوامع انسانی باقی خواهد گذاشت. فعالیت های صنعتی، مواد و امکانات لازم برای حیات و پیشرفت بشر را فراهم می کند و از طرفی با افزایش آلاینده ها امکان حیات و استفاده از محیط زیست سالم را از بشر سلب می کند. به همین جهت در بسیاری از کشورها، تأثیرات محیط زیستی فعالیت های صنعتی و عملیات معدنکاری مورد بررسی قرار گرفته و در نهایت استانداردهایی در این زمینه برای این فعالیتها و حدود آلاینده های مختلف حاصل از این صنایع در نظر گرفته شده است. با توجه به اینکه ایران یک کشور در حال توسعه است و برای پیشرفت خود ناچار به توسعه صنایع است، بنابراین برای توسعه پایدار صنایع مختلف کشور لازم است تا جنبه های زیست محیطی این صنایع در کشور (با توجه به اقلیم کشور) مورد شناسایی قرار گیرد. آلاینده های فلزی مختلف بسته به شرایط، دارای آثار و پیامدهای زیست محیطی متفاوتی می باشند. این مواد بر اساس شدت آلودگی و نوع آلودگی، تحت بررسی قرار می گیرند. بر اساس شدت آلودگی، این مواد را می توان در سه دسته، مواد با آثار زیست محیطی شدید، متوسط و ضعیف طبقه بندی نمود [۱]. در جدول ۱-۱ این تقسیم بندی مشاهده می شود.

مدلسازی فرآیند جذب رنگزاهای سنتزی از پساب ها با استفاده از جاذب دیاتومیت

جدول ۱-۱- تقسیم بندی مواد فلزی براساس شدت آلاینده‌گی [۱]

شدت آلودگی	آلاینده هوا	آلاینده آب	آلاینده خاک	اثر بر فعالیت و سلامت انسان
شدید	آزبست، کرم بریلیوم، جیوه، کادمیم	اورانیوم، جیوه سیانور	اورانیوم، بریلیوم، کادمیم	کادمیم، بریلیوم، اورانیوم، آرسنیک
شدید تا متوسط	مس، اورانیوم، آرسنیک، سرب	مولیبدن، آرسنیک، بریلیوم	کبالت، جیوه، آرسنیک، منگنز، مس، کرم	کبالت، سرب، آنتیموان، مولیبدن
متوسط	سیلیس، آنتیموان	مس، منگنز، نیکل، کرم	قلع، سرب، آنتیموان، آلومینیم، نیکل	منگنز، کرم، نیکل
متوسط تا ضعیف	قلع، آلومینیم، نیکل، روی، آهن	قلع، آلومینیم، کبالت، روی، آهن	روی، مولیبدن	روی، آهن، آلومینیم
ضعیف	-	-	زغالسنگ، سیلیس، آهن	-

در جدول ۱-۲ بیماری‌های به وجود آمده در انسان توسط مواد فلزی با آلودگی شدید مشاهده می‌گردد.

جدول ۱-۲- بیماری‌های بوجود آمده در انسان توسط مواد فلزی با آلودگی شدید [۱]

ماده فلزی	نوع بیماری
آرسنیک	ماده ای بسیار سمی و کشنده می باشد که عوارض مزمن و اولسراسیون پوست و تخریب مجاری بینی را به همراه خواهد داشت
آزبست	الیاف آزبست پس از ورود به ریه باعث ایجاد گره های فیبروزی می گردد که بیماری حاصل از آن آزبستوزیس نام دارد
بریلیوم	در بسیاری موارد گرد و غبار آن کشنده بوده و بطور کلی ضایعات و تخریب ریه ها را بهمراه دارد
جیوه	در اشخاصی که در عملیات استخراج جیوه از سنگهای معدنی اشتغال دارند مسمومیت حاد در اثر استنشاق بخارات جیوه دیده می شود
کادمیم	در معدنچیان باعث ایجاد بیماری ربوی می شود و در مسمومیت‌های حاد می تواند کشنده باشد
کرم	در کارگران معدن ایجاد بیماری اولسر کرم می کند که در اثر تماس با کرومات‌ها ایجاد می شود و شامل زخمهای عمیق بر روی دستها و بازوهاست
اورانیم	در موارد بسیاری کارگران معدن در اثر تماس با ترکیبات اورانیم تلف شده اند. از عوارض مشخصه آن، تاثیر بر روی چشم و دستگاه عصبی می باشد.
کبالت	کبالت قادر است سه نوع از عوارض حاصل از اشتغال در معادن را بهمراه داشته باشد: ۱- ایجاد حساسیت در اثر گرد و غبار حاصل از کبالت ۲- ایجاد عکس‌العمل‌های شدید تنفسی ۳- بروز ناراحتی‌های ربوی در کارگران، حین استخراج کبالت

جدول ۳-۱ بیماریهای بوجود آمده در انسان توسط مواد فلزی با آلودگی شدید تا متوسط را بیان می کند.

جدول ۳-۱- بیماریهای بوجود آمده در انسان توسط مواد فلزی با آلودگی شدید تا متوسط [۱]

نوع بیماری	ماده فلزی
بر روی دستگاه تنفس به مرور زمان تأثیر می گذارد	مولیبدن
عوارض مس برای کارگران معدن نسبتاً اندک بوده و عملاً بی خطر است. اثر سمی مس در نتیجه استنشاق، ده برابر اثر سمی آن از راه خوراکی می باشد	مس
ناراحتیهای معده، کم خونی، ضعف کلی و اثرات زیان بار بر اعصاب در مورد کارگران معادن مس بروز می کند.	سرب
در عده ای از کارگران عوارض پوستی، نسبتاً زیاد دیده شده است.	آنتیموان
از جمله عوارضی که بر روی معدنچیان به همراه دارد، پنومونی منگنز می باشد.	منگنز
سیلیس در انسان ایجاد بیماری سیلیکوز می کند. سیلیس در نسوج حل شده و به صورت اسید سیلیسیک در می آید که در نهایت باعث ایجاد فیبروز و سیلیکوز در ریه می شود.	سیلیس

جدول ۴-۱ بیماریهای بوجود آمده در انسان توسط مواد فلزی با آلودگی متوسط تا ضعیف را بیان می کند.

جدول ۴-۱- بیماریهای بوجود آمده در انسان توسط مواد فلزی با آلودگی متوسط تا ضعیف [۱]

نوع بیماری	نوع ماده فلزی
آلومینیم و گرد و غبار حاصل از آن در انسان ایجاد بیماری ریوی می کند.	آلومینیم
عوارض و جراحات پوستی حاصل از ترکیبات قلع شدید بوده و انواع حاد آن سوختگی بوده که بصورت التهاب در کارگران معدن مشاهده می شود.	قلع
بروز پنوموکونیوز هماتیت در معدنچیان که نوعی فیبروز سنگین است، می تواند گاهی به همراه بیماریهای شدید ریوی باشد	آهن
بیماری حاد یا مزمنی دیده نشده و صرفاً با بروز تب و لرز زودگذر همراه می باشد	روی
در کارگران معادن باعث ایجاد بیماریهای درماتیت و ریوی می شود.	نیکل
در اثر استنشاق گرد و غبار، باعث بروز بیماری آنتراکوز در کارگران شده که در نهایت به تنگی نفس منجر می شود	زغالسنگ

در قرن اخیر رشد جمعیت، بزرگ شدن شهرها، تولیدات صنعتی و کشاورزی و مصرف مواد شیمیایی گوناگون باعث شده که کره زمین بیش از هر زمان دیگری در معرض آلودگی قرار بگیرد. ورود مواد آلاینده به آب ها و تجمع آنها در آبزیان به واسطه خطراتی که برای انسان و دیگر موجودات ایجاد می کنند، بخش مهمی از آلودگی محیط زیست را شامل می شوند. آلودگی ناشی از یون های فلزات سنگین که روز به روز با پیشرفت صنعت بر مقدار و انتشار آن افزوده می شود، از مهم ترین و خطرناک ترین آلوده سازهای زیست محیطی محسوب می شود. خطر اصلی این مواد به علت خاصیت تجمع پذیری آنها در بدن موجودات زنده است که از طریق زنجیره غذایی در کل اکوسیستم به گردش درآمده و در اثر فعل و انفعالات شیمیایی به مواد سمی تر و خطرناک تر که خاصیت سرطان زایی دارند، تبدیل می شود. از این رو کنترل، کاهش بار آلودگی و تصفیه پساب ها از دیدگاه سلامت و بهداشت عمومی، پیشگیری از نابودی آبزیان و جلوگیری از به هم خوردن زنجیره غذایی در اکوسیستم حائز اهمیت است. مهمترین عوامل ضرورت عدم تخلیه فضلابهای صنعتی به آبهای جاری و زیر زمینی به شرح زیر است:

- اسیدیته آزاد
- مواد قلیایی قوی
- غلظت زیاد مواد محلول
- چربی و روغن
- فلزات سنگن و مواد سمی
- گازهای بدبو و سمی
- مواد رادیو اکتیو
- مواد معلق، رنگ، بو
- ازدیاد دما
- وجود میکرو ارگانیسم های بیماری زا

رابطه انسان عصر حاضر با محیط زیست دستخوش بحران است. این بحران در اثر دخالت و بهره برداری نامعقول و تخریب سودجویانه، در محیط زیست ایجاد شده و اثرات زیانباری برای انسان و محیط اطراف او به همراه دارد. در این میان پساب های ناشی از تولیدات صنعتی و کارخانه ها و فاضلاب های شهری، در کنار تخریب و کاهش منابع خدادادی، فشار مضاعفی را بر اکوسیستم کره زمین تحمیل می کند. آب شرط وجود حیات می باشد و اکثر قریب به اتفاق واکنشهای شیمیایی در محیط آبی صورت می گیرد. آب به علت پاره خواص ویژه نقش اساسی تنظیم کننده ای در طبیعت داشته و آن را در برابر تغییرات ناگهانی دما حفظ می کند. آب بعد از مصارف گوناگون (خانگی، کشاورزی و صنعتی و ...) تبدیل به پساب می شود. برای جلوگیری از آلودگی آب و محیط زیست توسط این پسابها باید راهکارهایی برای تصفیه و استفاده مجدد از آنها اتخاذ کرد. بهمین دلیل کشورهای جهان بویژه کشورهای پیشرفته اقدامات اساسی برای جلوگیری از آلودگی محیط بعمل می آورند. جذب سطحی فلزات در سلولهای مرده یا زنده به عنوان جذب بیولوژیکی بیان می شود، که با برهم کنش های فلز - میکروب سروکار دارد و شامل محیط زیست خاکی و دریایی می شود. جذب بیولوژیکی توسط باکتری های دریایی نقش مهمی را در سمیت زدایی فلزات سنگین در سیستم های آبی ایفا می کند [۲]. در هر حال، با توجه به آنچه در بالا ذکر شد، جنبه های اقتصادی و زیست محیطی عظیم فناوریهای جذب نوین، سبب رقابتهای بسیاری برای پیشرفتهای گوناگون در آینده می شود. در سالهای اخیر، چندین فرآیند رنگبری فیزیکوشیمیایی مانند جداسازی غشایی [۳]، الکتروشیمیایی [۴]، انعقاد - لخته زایی [۵]، فوتوکاتالیز [۶]، اکسیداسیون توسط ازن [۷]، تصفیه بیولوژیکی [۸] و ... توسعه یافته است. در هر حال این روشها گران هستند و نیاز به زیربنای اقتصادی خاصی دارند. با توجه به اینکه رنگزاهای سمیت را منتقل کرده و از نفوذ نور جلوگیری می کنند و در نتیجه بر فعالیت فتوسنتز گیاهان آبی تأثیرگذار می باشند، هم اکنون حساسیت قابل ملاحظه ای بر تخلیه پسابهای رنگی حاصل از صنایع نساجی، کاغذ سازی، چرم سازی، فرش و چاپ در آبراهها وجود دارد. در خروجی پساب نساجی علاوه بر رنگزاهای ممکن است ترکیبات دیگری مانند پلی اکریلاتها، فسفوناتها و عوامل ضدلخته موجود باشد. برای حفظ تعادل اکولوژیکی، حذف رنگزاهای و سایر مواد آلاینده سمی از پسابهای خروجی صنایع نساجی ضروری

می باشد. رنگزها به علت ساختار پیچیده مولکولی که دارند در مقابل نور، گرما و تجزیه بیولوژیکی پایدار هستند، بنابراین با روشهای معمول تصفیه پساب، به آسانی حذف نمی شوند [۱]. در میان تمام تکنیک های مذکور فرآیند جذب به خاطر به صرفه بودن از نظر اقتصادی، کارآمد و ساده بودن در اولویت قرار دارد و از این روش در حذف رنگ، فلزات سنگین و دیگر ناخالصی های خطرناک آلی و غیرآلی از سیال استفاده می شود. با استفاده از این فرآیند آلاینده خطرناک از فاز مایع به جامد منتقل می شود.

جذب سطحی را می توان، جذب مولکولها توسط سطوح داخلی و خارجی جامدات یا سطح مایعات تعریف کرد. جذب بر روی این سطوح به علت نیروهای جذب کننده اتمها و مولکولهایی که سطوح را ساخته اند اتفاق می افتد. زمانی که ناخالصی ها (آلاینده ها) از یک مایع بر روی یک سطح جامد جذب می شوند، فرآیند جذب سطحی در تماس دو فاز جامد - مایع اتفاق می افتد و پدیده هایی که در این رویارویی رخ می دهد سرعت و مقدار جذب سطحی را تعیین می کند.

در راستای جذب آلودگی، تکنولوژی های تغییر پذیر یا جاذب ها مفید می باشند. مواد طبیعی که در مقیاس بزرگ قابل دسترس هستند و یا محصولات فرعی صنایع خاص یا فعالیت های کشاورزی ممکن است به پتانسیلی به عنوان جاذب های ارزان قیمت تبدیل شوند. جاذبها در بسیاری از صنایع و فرآیندهای کنترل آلودگی، کاربرد دارند. از جاذبهای جامد که بیشترین استفاده را در صنایع دارند می توان آلومینای فعال، سیلیکاژل و کربن فعال را نام برد [۱]. در این میان کربن فعال از جمله جاذبهایی است که به طور وسیع، برای حذف رنگزا از پساب مورد استفاده واقع شده است [۱]. از آنجا که کربن فعال گران است و نیاز به احیاء دارد، تلاش بر این است که آن را با جاذبهای دیگر که از نظر زیستی تجزیه پذیر، ارزان قیمت و در دسترس تر و یا از مواد موجود در پسماندها تهیه می شوند، جایگزین کنند و با توجه به اینکه هزینه، پارامتری مهم در کشورهای در حال توسعه است، تلاش برای یافتن جاذبهای ارزان قیمت با قابلیت جذب بالا ادامه دارد. در این راستا جاذبهایی چون تورب [۹]، چیتوسان [۱۰، ۱۱]، ساقه بلال [۱۲]، خاکستر^۱ [۱۰، ۱۳]، پوست موز [۱۴]، چلتوک برنج [۱۵]، پوست فندق [۱۵]، دیاتومیت [۱۶، ۱۷]

^۱- Fly ash

ژئولیت [۱۸]، رسها [۱۹]، لیگنین [۲۰]، پوست درخت، خاک اره، علفهای دریایی، آلژینات، ژانتات^۱ [۱۰] و... مورد مطالعه قرار گرفته است.

اگرچه کارهای آزمایشگاهی بسیاری به منظور ارزیابی قابلیت و نحوه عملکرد جاذبهای مختلف در حذف آلاینده ها از پساب های حاصل از صنعت نساجی انجام شده ولی تحقیقات اندکی به منظور مدلسازی فرآیند جذب آلاینده از این پساب ها و ارزیابی چگونگی تأثیر پارامترهای اصلی بر روی جذب آلاینده انجام شده است. مدل‌های عددی ابزاری با ارزش برای فراهم کردن دید کلی و صحیح در مورد فرآیند جذب هستند. یک مدل ریاضی امکان پیش بینی حوادث آتی را فراهم می کند و نشان می دهد که در یک سیستم واقعی کدام فاکتورها از نقطه نظر حساسیت مهم ترند. یک مدل می تواند به طراحی، بهینه سازی و پیش بینی نحوه عملکرد عملیات تصفیه پسابهای آلوده کمک کند.

در پایان نامه حاضر از یک مدل عددی حجم های محدود به کمک نرم افزار PHOENICS [۱۳] جهت شبیه سازی فرآیند حذف آلاینده های نساجی از پسابها ارائه شده است و با آنالیز حساسیت انجام شده پارامترهای تأثیرگذار مشخص گردیده اند.

۱-۲- تئوری جذب سطحی

جذب سطحی یک سیستم ترمودینامیکی است که در آن ترکیبات مختلف برای رسیدن به تعادل در حال رقابت هستند. جذب سطحی تحت شرایط پایدار و ناپایدار اتفاق می افتد. نیروهای اولیه مؤثر در جاذبه بین جذب کننده و جذب شونده، نیروی جاذبه و دافعه الکترواستاتیک بین مولکولهای جذب کننده و جذب شونده می باشد که این نیروهای مؤثر می توانند فیزیکی یا شیمیایی باشند.

^۱- Xanthate

۱-۲-۱- جذب سطحی فیزیکی

جذب سطحی فیزیکی در نتیجه نیروهای بین مولکولی بین جاذب و جذب شونده ایجاد می‌شود. نیروهای الکترواستاتیک فیزیکی شامل نیروی واندروالس است که این نیرو در اثر جاذبه و دافعه ضعیف برهم کنشهای دوقطبی - دوقطبی، برهمکنشهای تفرق و پیوند هیدروژنی می‌باشد. برهمکنشهای دوقطبی - دوقطبی در اثر جهت‌گیری ترکیبات قطبی براساس بارهایشان حاصل می‌شود. برهمکنشهای تفرق، به علت نیروهای جاذبه بین الکترونها و پروتونها در سیستمهای مولکولی ایجاد می‌شود. اگر مولکولها خیلی به هم نزدیک شوند نیروهای دافعه، مولکولها را از هم دور می‌کند. پیوند هیدروژنی یک مورد ویژه از برهمکنشهای دوقطبی - دوقطبی می‌باشد و در آن اتم هیدروژن در مولکول خود که دارای بار مثبت جزئی است، اتمها یا مولکولهای دیگر را که دارای بار منفی جزئی می‌باشد، جذب می‌کند. در سیستمهای فاز مایع، نیروی واندروالس، نیروی فیزیکی اولیه مؤثر در جذب سطحی است. جذب فیزیکی یک واکنش به آسانی برگشت‌پذیر است و شامل پوشش تک لایه و چند لایه می‌باشد. از آنجا که جذب فیزیکی، شامل تغییر ساختار الکترونی نیست، دارای انرژی جذب پایین‌تری خواهد بود و به طور مشخصی معین نمی‌شود. گرمای جذب فیزیکی در حدود 40 Btu/lb در هر مول از جذب کننده است. وقتی که نیروهای بین مولکولی بین یک مولکول شیمیایی در جریان مایع و یک جامد (جاذب) بزرگتر از نیروهای بین مولکولها در جریان مایع باشد، مواد شیمیایی در سطح جاذب جذب می‌شوند. فرض بر این است ذراتی که به طریقه فیزیکی جذب شده‌اند، برای حرکت بر روی سطح جاذب، آزاد بوده و جذب سطحی، چند لایه‌ای است، که هر لایه جدید مولکولی روی لایه‌های جذب شده قبلی تشکیل می‌شود. اگر کربن فعال به عنوان جاذب استفاده شود، فرض بر این است که جذب سطحی فیزیکی بر روی سطوح قطبی ذرات کربن انجام می‌شود. این سطوح ذاتاً هم شکل بوده و شامل گروه‌های عاملی نمی‌شوند، زیرا الکترونها اتمهای کربن دارای پیوند کووالانسی هستند. لازم به ذکر است که مقدار زیادی از مساحت سطح موجود در میکروپوره‌های ذرات کربن احتمالاً از نوع سطح قطبی است. بسیاری از فرآیندهای جذب سطحی در تصفیه پساب به طور خالص

فرآیندهای فیزیکی یا شیمیایی نبوده و ترکیبی از آن دو هستند. تمایز بین این دو فرآیند مشکل است و خوشبختانه این نوع تمایز برای آنالیز و طراحی فرآیندهای جذب سطحی لازم نمی‌باشد [۱۸].

۱-۲-۲- جذب سطحی شیمیایی

جذب سطحی شیمیایی همانند جذب فیزیکی بر پایه نیروهای الکترواستاتیک استوار است. مکانیزمهای جذب شیمیایی شبیه جذب فیزیکی است ولی اغلب قویتر هستند (در حدود انرژیهای جذب پیوندهای شیمیایی). به نظر می‌رسد که این نوع جذب سطحی در جوانب و گوشه‌های میکروکریستالیت‌های تشکیل دهنده جاذب اتفاق می‌افتد، این سایتها توسط حضور گروههای عاملی گوناگون مشخص می‌شوند که در جذب سطحی از طریق واکنشهای توزیع الکترونی رسوب می‌کنند. جذب شیمیایی با انتقال الکترونها و تشکیل پیوندهای شیمیایی بین جاذب و جذب شونده ایجاد می‌گردد. این امکان وجود دارد که واکنشها غیرقابل برگشت بوده و انرژیهای جذب بالایی داشته باشند. گرمای جذب به طور قابل توجهی بیش از جذب فیزیکی در گستره‌ای حدود $400-800 \text{ Btu/lb.mole}$ می‌باشد. این امر سبب می‌گردد که مواد جذب شونده به علت واکنش شیمیایی دچار تغییر شوند. جذب شیمیایی فقط شامل پوشش تک لایه بوده و محل ویژه واکنش در مکان گروههای عاملی ویژه‌ای اتفاق می‌افتد. بعبارتی دیگر، واکنش از طریق گروههای عاملی ویژه‌ای که وجود دارند انجام می‌گردد. گروههای عاملی ترتیب متفاوتی از اتمها در ترکیبات آلی هستند که خواص فیزیکی و شیمیایی خاصی به آن ترکیبات می‌دهند [۱۸].

۱-۳- جذب سطحی ویژه

بعضی از واکنشها انرژیهای جذب بیش از جذب سطحی فیزیکی و کمتر از جذب سطحی شیمیایی دارند، این برهمکنشها به عنوان جذب سطحی ویژه عنوان می‌شوند. جذب سطحی ویژه شامل برخورد بین یک گروه عاملی ویژه با سطح جاذب می‌باشد. اما این برخورد باعث تشکیل یک پیوند شیمیایی واقعی نمی‌شود. مهمترین ویژگی جذب سطحی ویژه این است که انرژی جذب، بین جذب سطحی شیمیایی (قوی) و فیزیکی (ضعیف) قرار دارد [۱۸].

۱-۳-۱- فاکتورهای مؤثر در جذب سطحی

در طول فرآیند جذب سطحی، مولکولهای حل شونده از محلول خارج شده و توسط جاذب، جذب می شوند. بخش اعظم مولکولها روی مساحت سطح بزرگی از خلل و فرج جاذب، جذب شده و به مقدار نسبتاً کمتری روی سطح بیرونی ذره، جذب می شوند. انتقال جذب شونده از محلول بر روی جاذب تا زمانی ادامه پیدا می کند که غلظت حل شونده باقیمانده در محلول با غلظت حل شونده جذب شده توسط جاذب در حال تعادل باشد. زمانی که تعادل برقرار می گردد انتقال جذب شونده متوقف شده و توزیع حل شونده بین فاز مایع و جامد را که قابل اندازه گیری است به خوبی می توان تعیین کرد. توزیع تعادل جسم حل شونده بین فاز جامد و مایع خاصیت مهمی از سیستم جذب است و به تعریف یک سیستم ویژه کمک می کند. خاصیت مهم دیگر برای مهندسان، سینتیک سیستم است که سرعت برقراری تعادل را تشریح می کند. سرعت جذب سطحی، زمان ماند مورد نیاز برای تصفیه و بنابراین اندازه سیستم های تماسی جاذب را تعیین می کند. سینتیک فرآیند، سرعت انتقال مولکولها از محلول به خلل و فرجهای جاذب را شرح می دهد. برای انجام پدیده جذب سطحی سه مرحله مجزا باید اتفاق بیافتد :

۱- مولکولهای جذب شونده باید از فاز توده ای محلول به سطح ذره جاذب انتقال یابند. در این عمل، مولکولهای جذب شونده باید از فیلم حلالی که ذره جاذب را احاطه کرده است عبور کند. این فرآیند تحت عنوان نفوذ در فیلم^۱ بیان می شود.

۲- مولکولهای جذب شده باید به سایتهای جاذب که در درون خلل و فرجها موجودند انتقال یابند. این فرآیند به عنوان نفوذ در تخلخل^۲ بیان می شود.

۳- ذره موجود در فاز محلول باید به سطح ماده جاذب متصل گردد، یعنی جذب شود.

سرعت واکنشهای جذب سطحی و مقدار جذب یک ماده ویژه تحت تأثیر فاکتورهای زیادی قرار دارد.

فاکتورهای مهم در اینجا مورد بررسی قرار می گیرند [۱۸].

^۱- Film diffusion

^۲- Pore diffusion

۱-۱-۳-۱- سرعت هم زدن

سرعت جذب سطحی توسط نفوذ در فیلم و یا توسط نفوذ در حفره های جاذب کنترل می شود که به زمان و شدت هم زدن در سیستم بستگی دارد. براساس نظریه وبر^۱ عموماً نفوذ در تخلخل در سیستم های تماسی نوع ناپیوسته که اغتشاش زیادی در آن ایجاد می شود، مرحله تعیین کننده سرعت است [۱۸].

۱-۳-۱-۲- خواص جاذب

اندازه ذره و مساحت سطح، دوخاصیت مهم جاذب می باشد. اندازه جاذب بر سرعتی که جذب سطحی در آن اتفاق می افتد تأثیر می گذارد. سرعت جذب سطحی با کاهش اندازه ذرات افزایش می یابد. ظرفیت جذب سطحی کل جاذب به مساحت سطح کل آن بستگی دارد.

۱-۳-۱-۳- حلالیت ماده جذب شونده

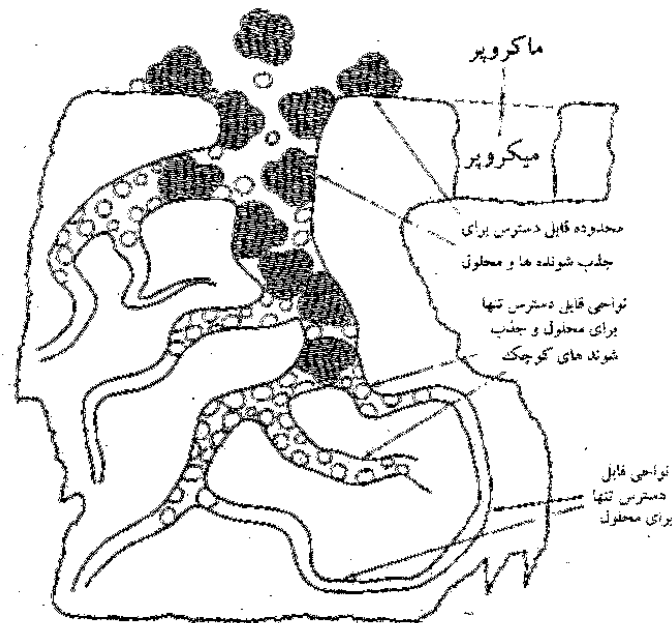
برای اینکه پدیده جذب سطحی اتفاق بیافتد باید یک مولکول از حلال جدا شده و به سطح جاذب متصل شود. اگر تمایل ماندن ترکیبات محلول در حلال زیاد باشد در نتیجه جذب آنها نسبت به ترکیبات غیر محلول سخت تر است.

۱-۳-۱-۴- اندازه مولکولهای جذب شونده

اندازه مولکولهای جذب شونده در جذب سطحی بسیار مؤثر است، به طوریکه مولکولها باید وارد فضاهای خالی ریز ذره جاذب شده و سپس جذب گردند. مطالعات تحقیقاتی نشان داده است که جذب سطحی سریهای هومولوگ از اسیدهای آلیفاتیک، آلدئیدها یا الکلها معمولاً با افزایش اندازه مولکول، افزایش می یابد. این موضوع را می توان به این صورت توضیح داد، در حالتیکه اندازه مولکولها نزدیک اندازه تخلخلهای جاذب باشد، نیروهای جاذبه بین جاذب و مولکول جذب شده زیادتر است. قویترین جذب سطحی زمانی خواهد بود که خلل و فرجها تا اندازه ای بزرگ بوده که به مولکولها اجازه ورود دهند. اکثر پسابها شامل مخلوطی از ترکیبات می باشند که در آن اندازه های مختلفی از مولکولها وجود دارند. در این

^۱ - Weber

وضعیت مشکل غربال مولکولی^۱ به وجود می‌آید. مولکولهای بزرگ تخلخلها را مسدود کرده و از ورود مولکولهای کوچک جلوگیری می‌کنند. به هر حال شکل نامنظم مولکولها و تخلخلها همانند حرکت ثابت مولکولها، از انسداد جلوگیری می‌نماید. علاوه بر این، تحرک بیشتر مولکولهای کوچک در مقایسه با مولکولهای بزرگ به آنها اجازه می‌دهد که سریعتر نفوذ کرده و وارد خلل و فرج ها شوند. موقعیت نسبی اندازه‌های مختلف مولکولی در طول پدیده جذب سطحی در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱- مفهوم غربال مولکولی در میکروپور [۱۸].

pH -۵-۱-۳-۱

pH هایی که در آن جذب سطحی اتفاق می افتد تأثیر زیادی بر مقدار جذب سطحی دارد. علت آن پدیده این است که خود یونهای هیدروژن به مقدار زیاد جذب می شوند. pH به مقدار جزئی بر یونیزاسیون و بنابراین بر جذب سطحی بسیاری از ترکیبات تأثیر می گذارد. اسیدهای آلی بیشترین جذب سطحی را در pH پایین نشان می‌دهند، در حالیکه جذب سطحی موادی که دارای بازهای آلی هستند، در pH های بالا مطلوب است. pH اپتیمم برای هر یک از فرآیندهای جذب سطحی باید توسط تستهای آزمایشگاهی تعیین شود.

^۱- Molecular screening

۱-۳-۱-۶-دما

دمایی که در آن فرآیند جذب رخ می‌دهد بر سرعت جذب سطحی و مقدار جذب سطحی تأثیر می‌گذارد. سرعتهای جذب سطحی با افزایش دما افزایش یافته و با کاهش دما، کاهش می‌یابد. به هر حال، از آنجا که جذب سطحی یک فرآیند گرمازا است، مقدار جذب سطحی در دماهای پایین افزایش و در دماهای بالا کاهش می‌یابد. فاکتورهای بسیاری علاوه بر آنچه در بالا ذکر شد بر واکنش‌های جذب سطحی تأثیر می‌گذارند. بنابراین، جذب سطحی فرآیندی بسیار پیچیده بوده و باید به دقت تحلیل شود تا در نتیجه آن طراحی فرآیندهای بهینه را تضمین کند.

۱-۳-۲- فاکتورهای مؤثر بر ظرفیت جذب

به طور کلی، ظرفیت جذب جاذب به مساحت سطح موجود بستگی دارد هر چند فاکتورهای دیگری وجود دارند که بر جذب سطحی تأثیر گذارند. در انتخاب جاذب مناسب برای یک کاربرد مشخص باید چندین عامل در نظر گرفته شود. این فاکتورها به طور خلاصه در بخشهای ذیل بحث شده است [۱۸].

۱-۳-۲-۱- قطبیت

کربن فعال ترجیحاً ترکیبات شیمیایی غیرقطبی را جذب می‌کند، زیرا این جاذب غیرقطبی است. قطبیت توسط نیروهای فیزیکی و شیمیایی مانند برهمکنش‌های دوقطبی - دوقطبی، برهمکنش‌های تفرق و پیوند هیدروژنی تحت تأثیر قرار می‌گیرد. قطبیت یکی از فاکتورهای مهم در جاذب‌های رزینی می‌باشد.

۱-۳-۲-۲- بار

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

۱-۳-۲-۳- وزن مولکولی

به طور کلی، مولکولهای بزرگتر بهتر جذب می‌شوند، مگر اینکه اندازه مولکول بزرگتر از قطر میکروپوره‌های ذره جاذب (کربن) باشد.

زمانیکه جذب ترکیبات شیمیایی آلی فرار مطرح باشد، دمای سیستم عامل بسیار مهمی می باشد. ظرفیت جذب با دما رابطه عکس دارد. با افزایش دما ظرفیت جذب کاهش می یابد. این اصل بر پایه انرژی آزاد گیبس می باشد. انرژی آزاد گیبس (G) مقیاسی از تغییر خود به خودی در یک سیستم است. تغییرات انرژی آزاد گیبس یک سیستم، در دما و فشار ثابت، مقیاسی از قابلیت جذب یک ترکیب می باشد. زمانی که $\Delta G < 0$ است، سیستم به طور خودبخودی واکنش می دهد و جذب سطحی اتفاق می افتد. ترکیباتی که در دمای داده شده واکنش نمی دهند، یا جذب نمی کنند. ($\Delta G > 0$)، ممکن است در دماهای پایین تر جذب کنند (اگر $\Delta G < 0$ باشد). در هر حال، زمانی که دما کاهش می یابد، سرعت های واکنش سینتیکی نیز کم می شوند. در عمل، دما نقش مهمی در کارایی جذب بیشتر پساب بازی نمی کند.

جذب سطحی یک واکنش گرمازا است. وقتی منطقه جذب در بستر جاذب جابجا می شود، دمای بستر افزایش می یابد و گرما به مایع منتقل می گردد. بعلاوه، زمانی که مایع، محدوده فعال جذب را ترک می کند، گرما را به بستر منتقل می نماید. برای برخی از ترکیبات شیمیایی و جاذب، گرمای منتقل شده می تواند قابل توجه باشد. در شرایط جذب فیزیکی، مقدار گرمای منتقل شده در طول فرآیند جذب تقریباً برابر با گرمای نهان تبخیر ماده جذب شونده و گرمای تر شدن جاذب توسط جذب شونده است. در طول جذب شیمیایی گرمای منتقل شده تقریباً برابر با گرمای واکنش شیمیایی می باشد. تغییرات دما در طول عمر بستر بر طبق فرمول زیر اندازه گیری می شود [۱۸]

$$\Delta T = \frac{6.1}{(C_p/C_l) \times 10^5 + 0.51(C_A/q_e)} \quad (1-1)$$

که در آن :

$$\Delta T = \text{افزایش دما (}^\circ\text{F)}$$

$$C_p = \text{ظرفیت گرمایی هوا (} \text{Btu}/\text{Ft}^3 \text{ }^\circ\text{F)}$$

$$C_l = \text{غلظت ماده جذب شونده ورودی (ppm)}$$

$$C_A = \text{ظرفیت گرمایی ماده جاذب (} \frac{Btu}{Ft^3} \text{)}^0 F$$

$$q_e = \text{تعادل پرشدن (اشباع شدن) جاذب (} lbs/100lbs \text{)}$$

۱-۳-۲-۵- مساحت سطح

خصوصیات فیزیکی در انتخاب مواد جاذب بسیار مهم هستند. یکی از مهمترین خصوصیات قابل توجه در انتخاب مواد بعنوان جاذب، مساحت سطح آنها است. مواد جاذبی که برای تصفیه پساب مورد استفاده قرار می‌گیرند، دارای تخلخل زیاد هستند. بزرگی مساحت سطح یک ذره جاذب به ساختار تخلخل آن بستگی دارد. از خواص دیگر مساحت سطح که بر جذب سطحی تأثیر گذارند توزیع اندازه قطر ذرات می باشد. مولکولهای بزرگتر جذب شونده فقط می‌توانند در قطره‌های بزرگتر خلل و فرجها، جذب گردند. دو ذره جاذب با توزیع اندازه ذرات متفاوت دارای جذبهای متفاوتی هستند. معیار اندازه‌گیری مساحت سطح در یک واحد حجم کربن اکتیو جذب یُد می‌باشد که توسط روش BET^۱ انجام شده است. مساحت سطح ذره به قطر ذره جاذب بستگی دارد. قطر ذره جاذب بر سرعت جذب مؤثر است. قطر کوچک ذراتی مانند کربن فعال پودری PAC^۲ در جذبهای سریع نفوذ کمتری دارند.

۱-۳-۲-۶- توزیع حفره ها

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

^۱- Brunauer-Emmett-Teller

^۲- Powder activated carbon)

۱-۳-۲-۷- فاکتورهای دیگر

علاوه بر پارامترهای ذکر شده در بالا که بر جذب تأثیر گذارند، فاکتورهای دیگری که می‌توانند برای طراحی سیستم کنترل جذب تأثیرگذار باشند شامل مقاومت جریان (که با توجه به اندازه و شکل ذرات جاذب تعیین می‌شوند)، عمق بستر جاذب، سرعت جریان پساب و راندمان حذف مورد نظر است.

۱-۴- مروری بر کارهای انجام شده

یکی از روشهای قدرتمند و با هزینه کم برای رنگبری رنگزاهای نساجی موجود در پسابهای خروجی، آبهای زیر زمینی و سطحی، استفاده از روش جذب سطحی می باشد. تلاشهای زیادی توسط محققین برای ارائه سیستمهای مناسبی جهت حذف این آلاینده های صنعتی که محصول صنایع مختلف و مشخصاً صنعت نساجی است انجام شده است. تاکنون فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی مختلفی برای این منظور استفاده شده است. که در این فرآیندها از روش هایی چون ته نشین شدن و رسوب گذاری مستقیم آلاینده ها [۴]، فتوکاتالیز [۵، ۳ و ۶]، جذب سطحی [۷]، ترکیب جذب و فتوکاتالیز [۸] و ... استفاده شده است. در میان تکنیک های مختلف مورد استفاده در حذف آلاینده ها، فرآیند جذب به دلیل ارزان بودن، مؤثر بودن و ساده بودن متداولترین روش است. از این روش برای پالایش پسابهای صنعتی حاوی رنگ، فلزات سنگین و دیگر ناخالصی های خطرناک آلی یا غیر آلی استفاده شده است. در این راستا از جاذبهایی از جمله پوست پرتقال، پوست بادام، پوست سویا، خاک اره و گل قرمز و تورب، چیتوسان، ساقه بلال، خاکستر، پوست موز، چلتوک برنج، پوست فندق، دیاتومیت، زئولیت، رسها، لیگنین، پوست درخت، خاک اره، علفهای دریایی، آلژینات، ژانتات^۱ [۱۸] و ... استفاده شده است. اگرچه در خصوص جذب آلاینده ها از پسابهای خروجی کارخانجات نساجی کارهای زیادی صورت گرفته ولی مدلسازی فرآیند جذب و بررسی عوامل مؤثر در این فرآیند کمتر صورت گرفته است.

^۱- Xanthate

یک مدل ریاضی امکان پیش بینی حوادث آتی را فراهم می کند و نشان می دهد که در یک سیستم واقعی کدام فاکتورها از نقطه نظر حساسیت مهم ترند. یک مدل می تواند به طراحی بهینه و پیش بینی نحوه عملکرد عملیاتهای تصفیه پسابهای آلوده کمک کند.

به منظور آشنایی با کارهای آزمایشگاهی انجام شده و مدلهای بکار رفته در مدلسازی عملیات تصفیه این پسابها بر اساس فرآیند جذب به مرور تعدادی از کارهای انجام شده و شرح برخی از مدل های عددی اجزاء محدود که به منظور شبیه سازی فرآیند جذب آلاینده های مصنوعی از پسابها بکارگرفته شده است، پرداخته می شود.

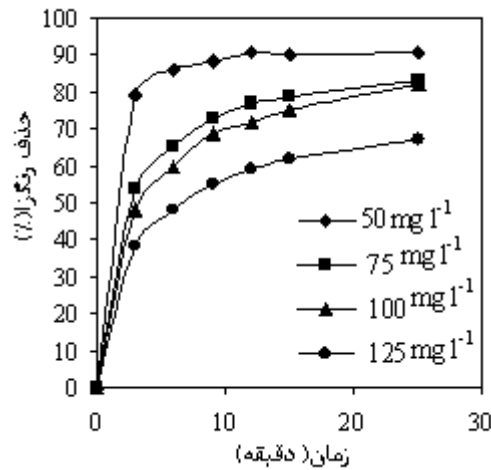
۱-۴-۱- رنگبری رنگزاهای مستقیم قرمز ۲۳ و قرمز ۸۰ از پسابهای نساجی توسط

جاذب طبیعی پوست پرتقال [۱۸]

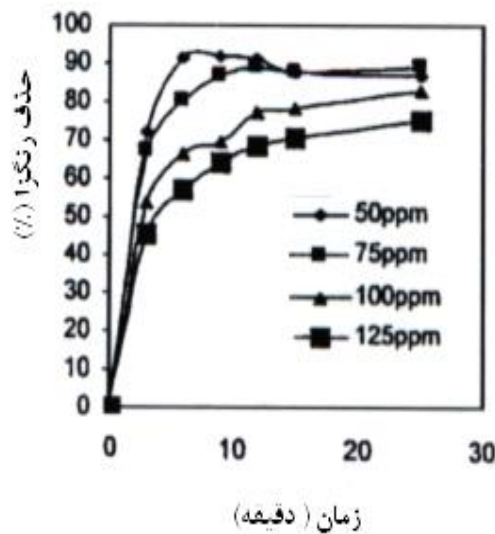
هدف از این مطالعه پیدا کردن جاذب طبیعی سازگار با محیط و ارزان برای حذف رنگزاهای باقیمانده در پسابهای رنگین بویژه پسابهای نساجی بوده است. در این راستا رنگبری رنگزاهای مستقیم قرمز ۲۳ و قرمز ۸۰ از محلولهای آبی، توسط جاذب طبیعی پوست پرتقال مورد مطالعه قرار گرفته است. تأثیر فاکتورهای مؤثر pH، دور همزدن، زمان تماس، اندازه ذرات جاذب و مقدار جاذب در میزان رنگبری رنگزاهای فوق مورد بررسی قرار گرفته و نتایج حاصل توسط ایزوترمهای لانگمویر و فروندلیچ ارزیابی شده است [۱۸].

نتایج تحقیقات نشان می دهد که پوست پرتقال قابلیت مناسبی در حذف دو رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و قرمز ۸۰ دارد. فرآیند جذب از هر دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ تبعیت می کند و سینتیک جذب نیز از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می کند. نتایج رنگبری محلول رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت ۵۰ و در pH=۲ و دور همزدن ۴۵ rpm پس از زمان ۱۵ دقیقه بیانگر این می باشد که جاذب پوست پرتقال با غلظت ۸ mg دارای راندمان حذف رنگزا برابر ۹۲/۴۷٪ می باشد. همچنین نتایج حاصل از رنگبری مستقیم قرمز ۸۰ با غلظت ۵۰ در pH=۲ و دور همزدن ۳۰ rpm پس از زمان ۱۵ دقیقه با غلظت ۴ mg جاذب، دارای راندمان حذف رنگزا برابر ۹۰/۶۰٪ می باشند. در شکل ۱-۲ درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ و در

شکل ۱-۳ درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ نسبت به زمان توسط پوست پرتقال نشان داده شده است.



شکل ۱-۲- نمودار درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ نسبت به زمان توسط پوست پرتقال [۱۸]



شکل ۱-۳- نمودار درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ نسبت به زمان توسط پوست پرتقال [۱۸]

۱-۴-۲- مدلسازی عددی حذف آلاینده رنگزای مستقیم ۸۰ از پسابهای نساجی با

استفاده از جاذب پوست پرتقال [۹]

در این مطالعه فرآیند جذب آلاینده های رنگزای مستقیم ۸۰ از پسابهای نساجی مورد مدلسازی عددی قرار گرفت. از پوست پرتقال به عنوان جاذب رنگزا از محلول آبی استفاده شد.

در این خصوص از معادلات ایزوترم خطی و ایزوترم لانگمویر بمنظور تشریح فرآیند جذب استفاده شده است. برای حل معادلات ریاضی، از تلفیق مدل‌های CTRN/W و SEEP/W استفاده شده است.

معادله ریاضی ارائه شده برای مدلسازی فرآیند جذب این آلاینده در زیر آمده است [۹]:

$$\left(\theta + \rho_d \frac{\partial S}{\partial C}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x_j^2} - U_j \frac{\partial C}{\partial x_j} - KS\rho_d - K\theta C \quad (۸-۲)$$

که در آن:

$$C = \text{غلظت اولیه آلاینده در آب (mg/L)}$$

$$S = \text{مقدار آلاینده جذب شده در سطح جامد (mg/g)}$$

$$\theta = \text{آب محتوای حجمی}$$

$$D = \text{ضریب پراکندگی دینامیکی (mm}^2/\text{s)}$$

$$x_j = \text{مختصات کارتیزین (mm)}$$

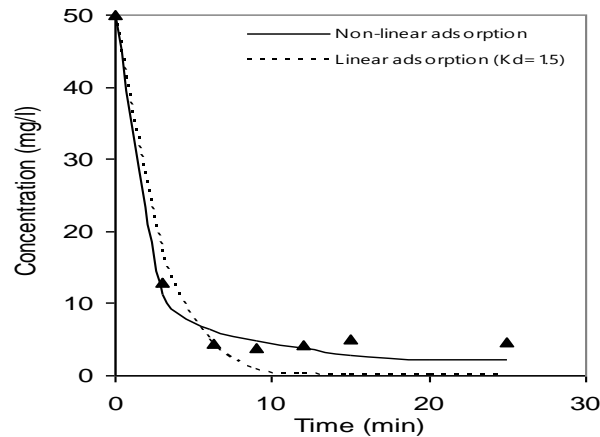
$$U_j = \text{سرعت دارسی در جهت } x_j \text{ (mm/s)}$$

$$\rho_d = \text{دانسپته متوسط جاذب (1/1000mg/mm}^3\text{)}$$

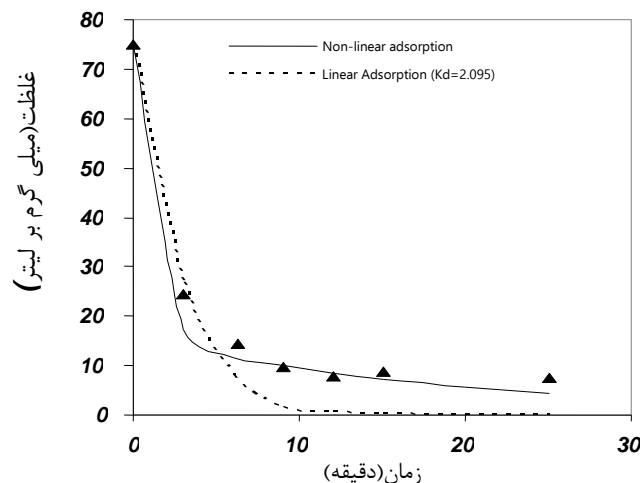
$$K = \text{ثابت نیمه عمر 1/s}$$

$$t = \text{زمان S}$$

نتایج بدست آمده از مدلسازی فرآیند جذب در شکل های ۱-۴ و ۱-۵ آمده است.



شکل ۴-۱- مقایسه نتایج مدلسازی عددی با نتایج آزمایشگاهی جهت حذف رنگزای قرمز ۸۰ با غلظت اولیه 50 mg/L با جاذب پوست پرتقال. در این شکل خط چین بیانگر مدل خطی با ضریب توزیع $1/5$ و خط پر نشاندهنده مدل غیرخطی است [۹].



شکل ۵-۱- مقایسه نتایج مدلسازی عددی با نتایج آزمایشگاهی جهت حذف رنگزای قرمز ۸۰ با غلظت اولیه 75 mg/L با جاذب پوست پرتقال. در این شکل خط چین بیانگر مدل خطی با ضریب توزیع $2/0.95$ و خط پر نشاندهنده مدل غیرخطی است [۹].

همانطور که از اشکال ۴-۱ و ۵-۱ بر می آید، هنگامی که غلظت های اولیه رنگزای مستقیم ۸۰ از ۵۰ تا ۷۵ افزایش پیدا کرد نرخ حذف توسط پوست پرتقال کاهش می یابد. بنابراین نرخ حذف آلاینده از پساب نساجی نسبت به غلظت اولیه آلاینده در فاز محلول حساس است.

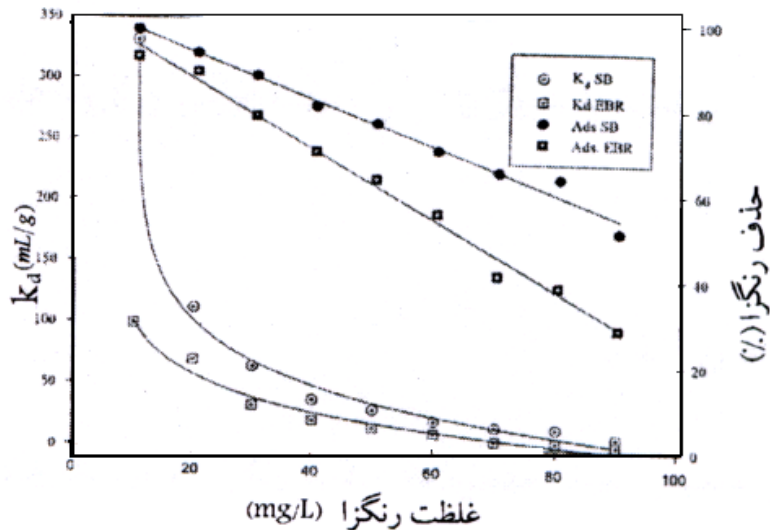
۱-۴-۳- مطالعه امکان پذیری رنگبری پسابهای صنعتی با استفاده از جاذب معدنی

دیاتومیت [۱۸]

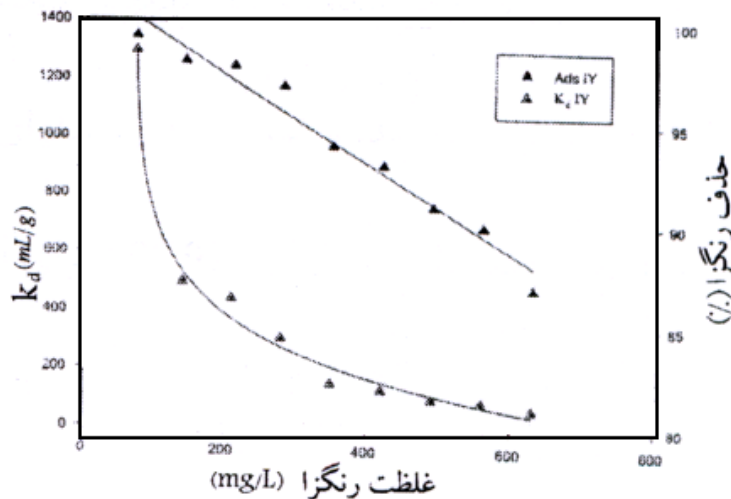
دیاتومیت بعنوان جاذب، بصورت محلی در دسترس و ارزان است و برای حذف رنگزای نساجی از آب قابل استفاده است. نتایج نشان داد که جذب رنگزاهای EBR، SB و IY بر روی دیاتومیت بسرعت صورت می گیرد. بنابراین دیاتومیت می تواند بعنوان جاذب مؤثر و ارزان قیمت برای حذف رنگزاهای خنثی بکار رود. ساختار بلورین دیاتومیت حاوی چندین کاتیون (Na^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) قابل جایگزین با یون است که این کاتیونها می توانند با کاتیونهای آلی و غیر آلی تعویض شوند. سطوح باردار دیاتومیت با واکنشهای شیمیایی افزایش می یابد.

خاصیت فیلتر کردن یکی از روشهای مؤثر در تصفیه آب است و چرا که بیشتر جاذبها براساس خاصیت فیلتر کردنشان عمل می کنند. فرآیند فیلتر کردن در دیاتومیت می تواند یکی از فرآیندهای مناسب برای جایگزینی روشهای قدیمی در تصفیه پسابها باشد.

جذب رنگزای نساجی بر روی دیاتومیت طبیعی بصورت تابعی از غلظت در دمای $30^{\circ}C$ مطالعه گردید که در آن غلظت رنگزاهای EBR و SB از $90 \frac{mg}{L}$ و IY از 70 تا $630 \frac{mg}{L}$ متغیر بوده و سایر پارامترها ثابت نگه داشته شد. نمودارهای جذب رنگزاهای EBR و SB در شکل ۱-۶ و رنگزای IY در شکل ۱-۷ آورده شده است.



شکل ۱-۶- نمودار K_d و جذب رنگزهای (SB, EBR) بر روی دیاتومیت بعنوان تابعی از غلظت اولیه [۱۸]



شکل ۱-۷- نمودار K_d و جذب رنگزهای (IY) بر روی دیاتومیت بعنوان تابعی از غلظت اولیه [۱۸]

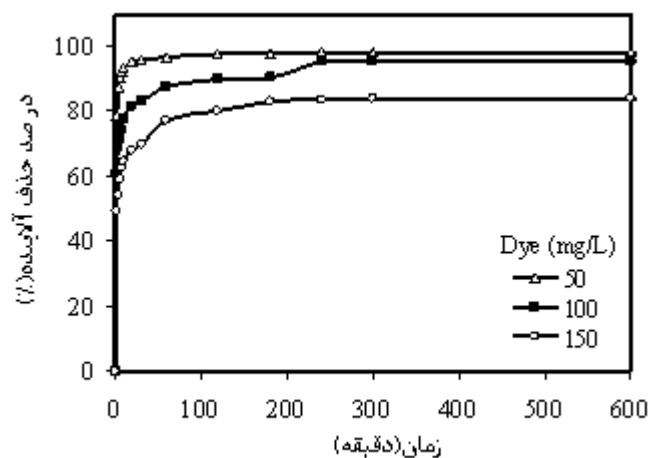
نتایج بیان می کند که درصد حذف رنگ از رنگزهای SB, EBR و IY با افزایش غلظت اولیه رنگز کاهش پیدا می کند.

۴-۴-۱- مطالعات آزمایشگاهی و مدلسازی اجزاء محدود حذف رنگزای مستقیم ۸۰

از پسابهای نساجی با استفاده از پوست بادام [۲۳]

پوست بادام به عنوان یک جاذب از آن قیمت و دوستدار محیط زیست برای حذف رنگزای مستقیم ۸۰ از محلولها آبی، مورد بررسی قرار گرفته است. غلظت اولیه آلاینده ۵۰ mg/L و دمای آزمایش $20^{\circ}C$ و دور

همزدن ۳۰ rpm تا ۲۰۰ در طی زمان ۳۰۰ دقیقه و با فواصل زمانی ثابت (۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰) ۹۷٪ کاهش داشته است که نشان دهنده مناسب بودن پوست بادام به عنوان یک جاذب برای حذف رنگزای مستقیم ۸۰ بوده است [۲۳]. بمنظور تشریح فرآیند جذب از معادلات خطی و ایزوترم لانگمویر و BET استفاده شده است. به منظور تشریح نرخ جذب در این تحقیق سینتیک فرآیند جذب نیز مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص شد که از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند. نتایج آزمایشگاهی حذف تابع زمان رنگزای مستقیم ۸۰ با جاذب پوست بادام به صورت تابعی از زمان در شکل ۸-۱ آورده شده است.



شکل ۸-۱- نتایج آزمایشگاهی برای حذف رنگزای مستقیم ۸۰ با جاذب پوست بادام [۲۳]

نتایج آزمایشگاهی نشان داد که ظرفیت حذف رنگزای مستقیم ۸۰ توسط پوست بادام بعد از ۳۰ دقیقه جذب، ۸۵٪ است. برای مدلسازی فرآیند حذف رنگزای مستقیم ۸۰ با استفاده از جاذب پوست بادام، مدل CTRN/W با مدل SEEP/W ترکیب شده است [۲۴]:

$$\left(\theta + \rho_d \frac{\partial S}{\partial C}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x_j^2} - U_j \frac{\partial C}{\partial x_j} - KS\rho_d - K\theta C \quad (9-2)$$

که در آن:

$$C = \text{غلظت اولیه آلاینده در آب } mg/L$$

$$S = \text{مقدار آلاینده جذب شده در سطح جامد } mg/g$$

$$\theta = \text{محتوی آب حجمی}$$

$$D = \text{ضریب پراکندگی دینامیکی } mm^2/s$$

$$x_j = \text{مختصات کارتزین } mm$$

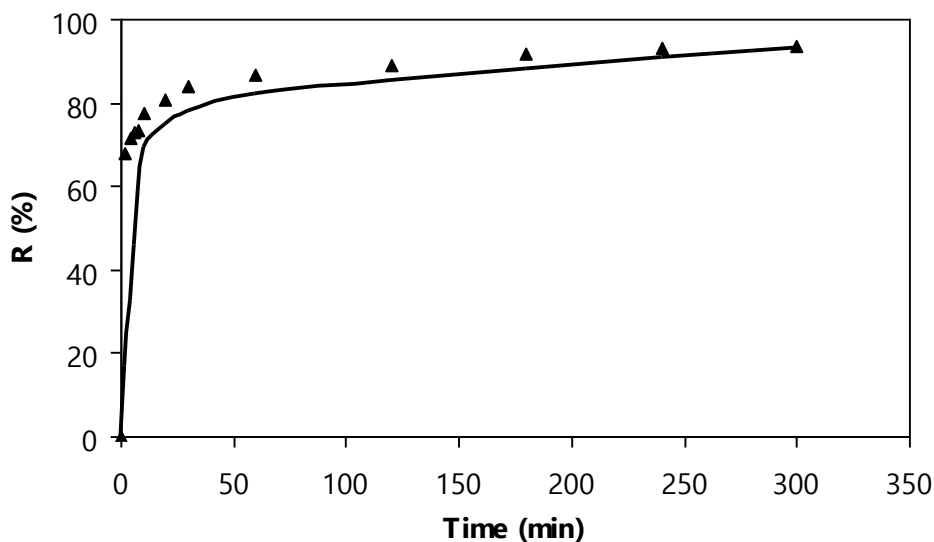
$$U_j = \text{سرعت دارسی در جهت } x_j \text{ } mm/s$$

$$\rho_d = \text{دانسیتة متوسط جاذب } 1/1000mg/mm^3$$

$$K = \text{ثابت نیمه عمر } 1/s$$

$$t = \text{زمان } s$$

مقایسه نتایج مدلسازی عددی با نتایج آزمایشگاهی جهت حذف رنگزای قرمز ۸۰ با غلظت اولیه ۵۰ mg/L با جاذب پوست بادام در pH برابر ۲ در شکل ۱-۹ آورده شده است.



شکل ۱-۹- مقایسه نتایج آزمایشگاهی (▲) و شبیه سازی (—) جهت حذف رنگزا مستقیم ۸۰ با جاذب پوست بادام [۲۴]

نتایج مدلسازی نشان داد که پوست بادام ظرفیت بسیار بالایی برای حذف رنگزای مستقیم ۸۰ از فاز محلول دارد.

۱-۴-۵- مدلسازی فرآیند جذب برای حذف آلاینده کریستال بنفش با استفاده از

جاذب خاک اره [۲۵]

برای حذف یک آلاینده مهم (کریستال بنفش) از محلولهای آبی، خاک اره بعنوان یک جاذب مؤثر معرفی شده است [۲۵]. داده های تعادلی با ایزوترم لانگمویر تطبیق پیدا کرد.

مدل انتقال جرم با اقتباس از معادله اساسی مدل مغزه انقباضی^۱ برای تخمین ضریب انتقال K_f و ضریب پراکندگی D_p استفاده شده است. معادله ۲-۹ برای مدلسازی فرآیند جذب کریستال بنفش توسط جاذب خاک اره ارائه شده است [۲۵]:

$$\frac{\partial C_t^*}{\partial \tau} = \frac{\alpha(C_t^*, R^*)\phi''(C_t^*, R^*)}{\beta(C_t^*, R^*)} = \phi'''(C_t^*, R^*) \quad (۸-۲)$$

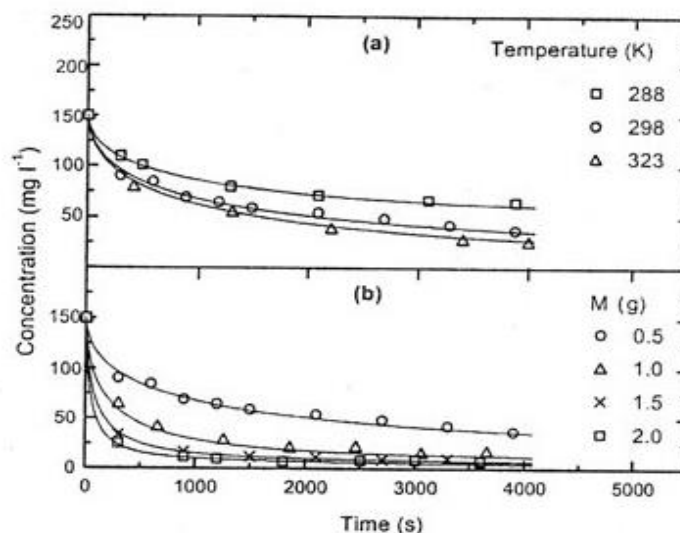
که در آن:

C_t^* = غلظت فاز محلول در زمان t (بدون بعد)

τ = زمان (بدون بعد)

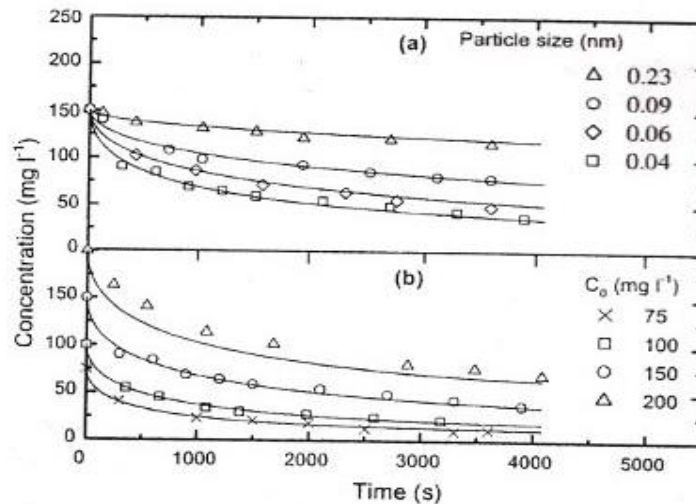
R^* = شعاع تغلیظ (بدون بعد)

این مطالعه نشان داد که تقریباً ۳۴۱ گرم از کریستال بنفش می تواند توسط ۱ گرم جاذب خاک اره در دمای ۲۹۸ درجه کلوین حذف شود. ثابتهای تعادلی جذب در دماهای مختلف برای تخمین پارامترهای ترمودینامیکی استفاده شدند. مقدار مثبت ΔH^0 (59.2 kJ mol^{-1}) نشان می دهد که فرآیند جذب در دماهای بالا، فرآیندی گرمازاست. تأثیر دما و جرم جاذب و اندازه جاذب و غلظت اولیه بر کاهش غلظت کریستال بنفش در اشکال ۱-۱۰ و ۱-۱۱ نشان داده شده است.



شکل ۱۰-۱ (a) تأثیر دما بر کاهش غلظت کریستال بنفش (b) تأثیر جرم جاذب بر کاهش غلظت کریستال بنفش [۲۵]

^۱ - Shrinking Core



شکل ۱۱-۱ (a) تاثیر اندازه ذرات جاذب بر کاهش غلظت کریستال بنفش (b) تاثیر غلظت اولیه بر کاهش غلظت کریستال

بنفش [۲۵]

همانطور که در اشکال ۱-۱۰ و ۱۱-۱ مشاهده می شود، داده های سینتیک نشان می دهد که برای فرآیند جذب، اندازه ذرات ریزتر جاذب، غلظت اولیه پایین تر و دمای بالاتر مناسب است. مقدار بهینه K_f و D_p به ترتیب $5.65 \times 10^{-4} m s^{-1}$ و $3.52 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ بدست آمدند.

۱-۵- ضرورت انجام طرح

با توجه به گسترش روز افزون عملیاتیهای معدنکاری و توسعه صنایع وابسته به آن در کشورمان و تولید آلاینده های مختلف توسط دیگر صنایع و رها سازی آلاینده ها در محیط زیست و بروز بیماریهای متعدد برای جانداران مختلف، بخصوص در انسان، نیاز به ایجاد روشها و تکنولوژی های مناسبی برای تصفیه و کنترل این آلاینده ها احساس می گردد. صنایع نساجی نیز از این قاعده مستثنی نبوده و مقادیر زیادی پسابهای آلوده، که در مواردی حاوی فلزات سنگین هستند، تولید می کنند که اگر قبل از اینکه به محیط زیست تخلیه شوند، صدمات و ضایعات جبران ناپذیری را بار خواهند آورد [۱،۲،۳]. این مساله موجب شده تا دانشمندان از طریق روش های مختلف بار آلودگی پساب وارد شده به محیط را کاهش دهند. در سراسر

دنیا محققین به دنبال یافتن روش های مناسب جهت تصفیه پساب های آلوده هستند. تاکنون فرآیند های فیزیکی و شیمیایی مختلفی برای این منظور استفاده شده است. یکی از موثرترین روش ها که در چند سال اخیر بشدت مورد توجه قرار گرفته است، استفاده از فرآیند جذب سطحی در حذف آلاینده ها به صورت گسترده است که در کشور ما به علت ناآگاهی و بی توجهی، تنها به تحقیقات آزمایشگاهی محدود شده است. اگرچه برای حذف رنگزاهای از پساب ها از جاذب های زیادی استفاده شده است ولی تلاش های کمتری جهت انجام مدلسازی فرآیندهای مؤثر در جذب صورت پذیرفته است. مدلسازی فرآیند جذب و بررسی آنالیز حساسیت پارامترهای تأثیر گذار در جذب می تواند در طراحی سیستم های تصفیه پسابها بر اساس فرآیند جذب مؤثر واقع گردد. بنابراین ضروری است که تحقیق حاضر در این راستا صورت پذیرد.

۱-۶- اهداف پایان نامه

همانطور که بیان شد آلاینده های مصنوعی، خطرناک ترین مواد موجود در پسابهای نساجی هستند که باید حذف شوند، چرا که حضور آلاینده ها در پسابها می تواند ضررهای زیادی برای سیستم زیست محیطی و منابع آبهای سطحی و زیرزمینی به همراه داشته باشد. پسابهای صنعتی حاوی آلاینده ها باعث کاهش نفوذ نور شده، از فتوسنتز در محیطهای آبی جلوگیری می کند. برخی آلاینده ها می توانند باعث بروز آلرژی، ناراحتی پوستی و سرطان شوند. به منظور به حداقل رساندن ریسک حاصل از چنین پسابهایی باید پیش از تخلیه این پسابها به چرخه زیست محیطی آنها را پاک سازی کرد. در میان تکنیک های مختلف مورد استفاده در حذف آلاینده ها، فرآیند جذب به دلیل ارزان بودن، مؤثر بودن و ساده بودن متداولترین روش است. از این روش برای پالایش پسابهای صنعتی حاوی رنگ، فلزات سنگین و دیگر ناخالصی های خطرناک آلی یا غیر آلی استفاده شده است. با استفاده از این فرآیند، آلاینده های خطرناک از فاز محلول به فاز جامد منتقل می شود. از سوی دیگر تجزیه الکتروشیمیایی، فتوکاتالیزوری و میکروبیولوژیکی، به خاطر فراهم نبودن امکان تجزیه آسان بسیاری از آلاینده ها، مؤثر نیستند. بعلاوه هزینه بالای این روشها قابلیت

بکارگیری آنها را در حذف الاینده ها محدود می کند. بنابراین فعالیت روزافزونی جهت پیدا کردن جایگزینهای کم هزینه مانند خاک اره، پوست پرتقال، پوست سویا و... به عنوان حاذب آلاینده ها آغاز شده است. مدلسازی اثرات زیست محیطی پساب های صنعتی، به خصوص صنایع معدنی، توسط محققین زیادی انجام شده است [۹،۱۰،۱۱،۱۲]. در صنایع رنگ و نساجی با وجود کارهای تجربی فراوانی که برای به حداقل رساندن اثرات زیست محیطی پسابها انجام شده ولی در خصوص مدلسازی فرآیندهای رنگبری تحقیقات کمتری صورت پذیرفته است و کار در این زمینه ضروری است.

مدل ها به عنوان یک ابزار مناسب در پیش بینی بسیاری از پیامدهای زیست محیطی نقش بسزایی بازی می کنند. یک مدل، الگو و نماینده ای از آنچه در یک سیستم واقعی اتفاق می افتد است. هدف اصلی از مدلسازی این است که فهم و بینش ما را درباره فرآیندهایی که در داخل یک سیستم واقعی در حال وقوع است، افزایش دهد و چگونگی رفتار سیستم را در آینده پیش بینی نماید. به کمک مدل ها می توان نحوه اجرای روش های تصفیه و کم کردن اثرات آلودگی را طراحی، بهینه و تقریباً پیش بینی نمود [۸].

هدف این تحقیق ارائه روش جدیدی جهت مدلسازی تصفیه مواد رنگی از پسابهای نساجی است. مدلسازی به روش عددی حجم های محدود و به کمک نرم افزار PHOENICS [۱۳] که یک نرم افزار دینامیک سیالات محاسباتی است، انجام شده است.

۱-۷- سازماندهی پایان نامه

پایان نامه حاضر مشتمل بر پنج فصل به شرح ذیل می باشد:

فصل اول: این فصل شامل مقدمه، تئوری جذب، مروری بر کارهای انجام شده، اهداف پایان نامه، ضرورت انجام طرح و سازماندهی پایان نامه می باشد.

فصل دوم: به بیان تئوری فرآیند جذب سطحی پرداخته شده است که در این فصل فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی رخ دهنده در فرآیند جذب و عوامل مؤثر بر آنها مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است.

فصل سوم: به بیان کاربرد روش دینامیک سیالات محاسباتی^۱ (CFD) در مدلسازی فرآیند جذب و معرفی نرم افزار PHOENICS پرداخته شده است.

فصل چهارم: مدلسازی فرآیند جذب سطحی و معادلات دیفرانسیل حاکم بر فرآیند رنگبری با استفاده از نرم افزار PHOENICS بیان شده است.

فصل پنجم: این فصل شامل مدلسازی حذف آلاینده های رنگی از فاز آبی با استفاده از جاذب های مختلف، کالیبراسیون و پیش بینی مدل می باشد. در این فصل فرایند جذب سطحی برای سه رنگزای نساجی شامل مستقیم قرمز^۲، مستقیم قرمز^۳ ۸۱ و اسیدی آبی^۴ ۲۵ بر روی دیاتومیت خام مدلسازی شده و بر روی پارامترهای مدل، آنالیز حساسیت انجام شده است.

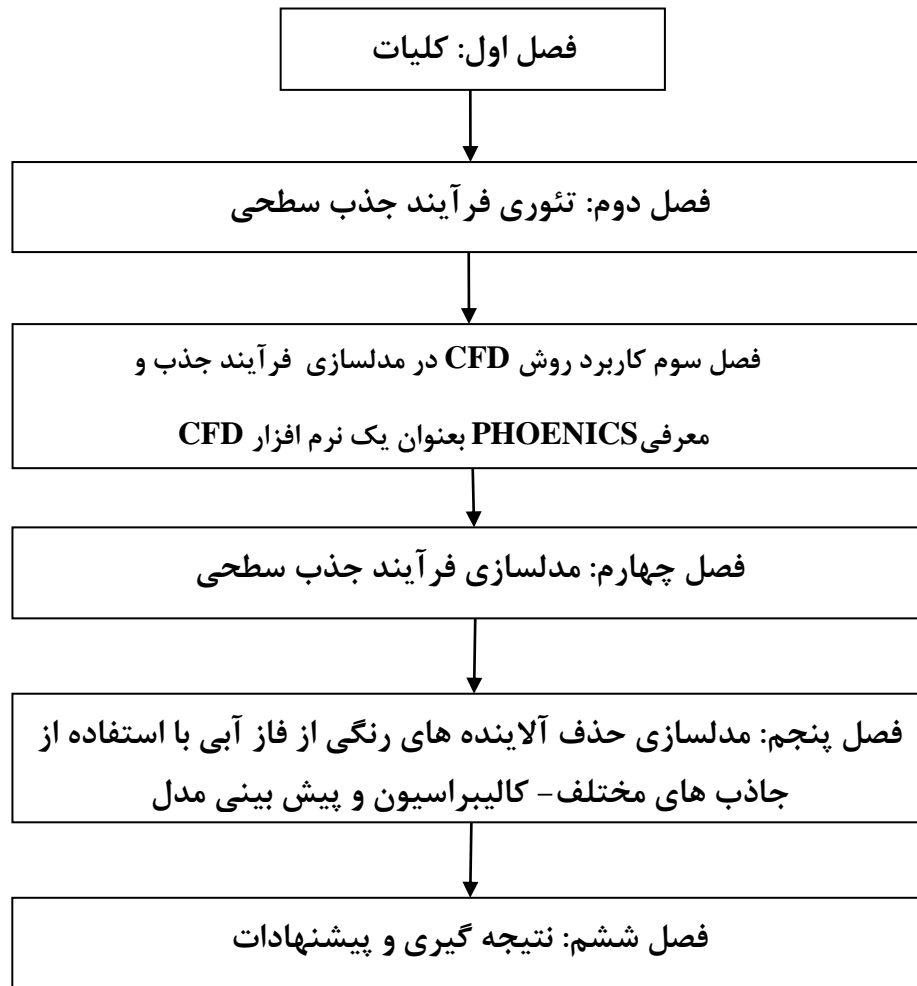
فصل ششم: با توجه به مزیت هایی که دیاتومیت برای جذب آلاینده های رنگی دارد، پیشنهاداتی مبنی بر استفاده در مقیاس وسیع و اشل صنعتی آن برای حذف آلاینده های صنعتی ارائه گردید. شکل ۱-۱۲ مراحل انجام پایان نامه را نشان می دهد.

^۱ - Computational Fluid dynamics

^۲ - Direct dye 80

^۳ - Direct dye 81

^۴ - Asid blue 25



شکل ۱-۱۲- سازماندهی پایان نامه و انجام مراحل تحقیق

فصل دوم

فرآیند جذب سطحی

۲-۱- مقدمه

جذب سطحی را می توان، جذب مولکولها توسط سطوح داخلی و خارجی جامدات یا سطح مایعات تعریف کرد. جذب بر روی این سطوح به علت نیروهای جذب کننده اتمها و مولکولهایی که سطوح را ساخته اند اتفاق می افتد. زمانی که ناخالصی ها (آلاینده ها) از یک مایع بر روی یک سطح جامد جذب می شوند، فرآیند جذب سطحی در تماس دو فاز جامد- مایع اتفاق می افتد و پدیده های که در این رویارویی رخ می دهد سرعت و مقدار جذب سطحی را تعیین می کنند.

۲-۲- مکانیزم های تبدیل جرم

مکانیزم های تبدیل جرم به دو گروه زیر تقسیم می شوند:

- فرآیند های غیر بیولوژیکی
- فرآیند های بیولوژیکی

فرآیندهای غیر بیولوژیکی به طور مستقل و بدون دخالت فعالیت های بیولوژیکی صورت می پذیرد. فرآیندهای بیولوژیکی آندسته از فرآیندهایی را شامل می شود که در آنها میکروارگانیسم ها جرم ماده شیمیایی را مصرف می کنند. عمده ترین واکنش های غیر بیولوژیکی عبارتند از : واکنش های اسید - باز واکنش های اکسیداسیون و احیاء، تشکیل کمپلکس، تشکیل رسوب واکنش های انحلال، تخریب رادیواکتیوی و پدیده جذب. در سیستم های آب های زیرزمینی پدیده جذب یک فرآیند مهم در رقیق سازی ماده آلاینده ضمن انتقال آنها در محیط متخلخل محسوب می گردد. پدیده جذب یک تبدیل فاز برای تبدیل ماده آلاینده از فاز مایع به فاز جامد می باشد.

۲-۳- واکنش های روی سطوح جامد و پدیده جذب

واکنش بین اجزاء محلول و سطوح جامدات نقش مهمی در کنترل شیمی پسابها دارند [۲۶]. در سیستم های طبیعی مانند محیط های آبخانه ای واکنش های سطحی قادرند به طور کامل آلاینده های محلول در

آب های زیرزمینی را متأثر سازند. چنین موضوعی در مورد واکنش هایی که منجر به تصفیه و حذف املاح آب می گردد مهم تلقی می شود.

در انتقال آلاینده ها در سیستم جریان آب های زیرزمینی واکنش های سطحی می توانند برخی از اجزای محلول را از فاز مایع خارج ساخته و غیر متحرک نماید. بنابراین پیش بینی دقیق انتقال و پراکندگی آلاینده های شیمیایی جذب شونده در محیط های طبیعی مثل آبخانه ها وقتی انجام می پذیرد که واکنش های تعادلی جذب به درستی تفهیم گردند. عبارت جذب کلیه فرآیند های جذب سطحی، جذب داخلی و تبادل یونی را شامل می شود که همه آنها نهایتاً موجب تبدیل جرم می شوند [۲۷]. در فرآیند جذب داخلی، آلاینده ها به داخل جامدات و در فرآیند جذب سطحی، آلاینده ها توسط سطوح کانی ها جذب می شوند. در فرآیند تبادل یونی، یکسری از کاتیون های فاز محلول جانشین کاتیون ها در جامدات می گردند و باعث ورود آنها به فاز محلول می شوند. برای بسیاری از آلاینده های خطرناک واکنش های جذب سطحی و تبادل کاتیونی بین آلاینده های محلول و ماتریکس جامدات بسیار حائز اهمیت هستند. بسیاری از فلزات سنگین بلافاصله جذب سطوح جامدات شده و یا در اثر فرآیند تبادل یونی توسط کانی های رسی محصور شده و از فاز محلول خارج می شوند [۲۸].

پدیده جذب یک واکنش برگشت پذیر می باشد. این پدیده وقتی اتفاق می افتد که غلظت ماده جذب شده توسط جامد بسیار بالا باشد در این صورت آلاینده های جذب شده مجدداً به فاز محلول برگشت می نمایند. برای این حالت اصطلاح دفع سطحی^۱ به کار برده می شود [۲۶].

از نظر شیمی، فرآیند جذب آلاینده ها روی سطوح جامدات در اثر نیروی های واندروالس، الکترواستاتیک، کوالانس، هیدروژن و غیره صورت می گیرد [۲۶].

عوامل زیر بر پدیده جذب موثر هستند:

- الف- مشخصات آلاینده ها و سیال در بر گیرنده شامل pH و قابلیت حل شونده آلاینده در آب
- ب- خصوصیات جامدات و محیطی که آلاینده ها را جذب می نمایند. در مورد محیط های متخلخل زیر زمین و سیستم های آبخانه ای این خصوصیات عبارتند از :

^۱ -Desorption

- مشخصات کانی شناسی (بار سطحی و سطح تماس)
- مقدار کربن آلی
- یکنواختی و هموزن بودن
- وضعیت بافتی
- تخلخل و نفوذ پذیری محیط متخلخل

۲-۴- ایزوترم جذب

جذب سطحی یک ترکیب بر روی جاذب را می‌توان از طریق روابط ریاضی توسط یک ایزوترم جذب شرح داد. به طور ساده، مقدار ماده جذب شونده که می‌تواند بر روی یک جاذب ویژه جذب گردد، تابع غلظت ماده جذب شونده و دماست. ایزوترمها مقیاسی از ظرفیت یک جاذب بعنوان تابعی از غلظت ماده جذب شونده در پساب هستند. کلید اندازه‌گیری ظرفیت و عمر یک جاذب، ایزوترمهای جذب می باشد. مطالعات انجام شده در زمینه قابلیت تصفیه، دقیق‌ترین تعریف را برای اندازه‌گیری خواص جذب سطحی ویژه یک جریان پساب، برای جاذب مورد نظر ارائه می‌دهند. مقدار آزمایشگاهی را می‌توان بر پایه روش های حجمی، گراویمتری یا کروماتوگرافی اندازه‌گیری کرد [۲۸]. براساس روش حجمی، جاذب را در معرض چندین غلظت جذب شونده قرار داده و یک تعادل جرمی برای اندازه‌گیری غلظت جذب شونده استفاده می‌گردد. روش حجمی به دلیل هزینه پایین و سادگی روش، متداولترین روش مورد استفاده می‌باشد. در عمومی‌ترین حالت، غلظت تعادلی یک جذب شونده را می‌توان به صورت رابطه (۱-۲) بیان نمود [۱۸].

$$Q^* = f(C_0, T) \quad (1-2)$$

که در آن:

$$Q^* = \text{غلظت تعادلی}$$

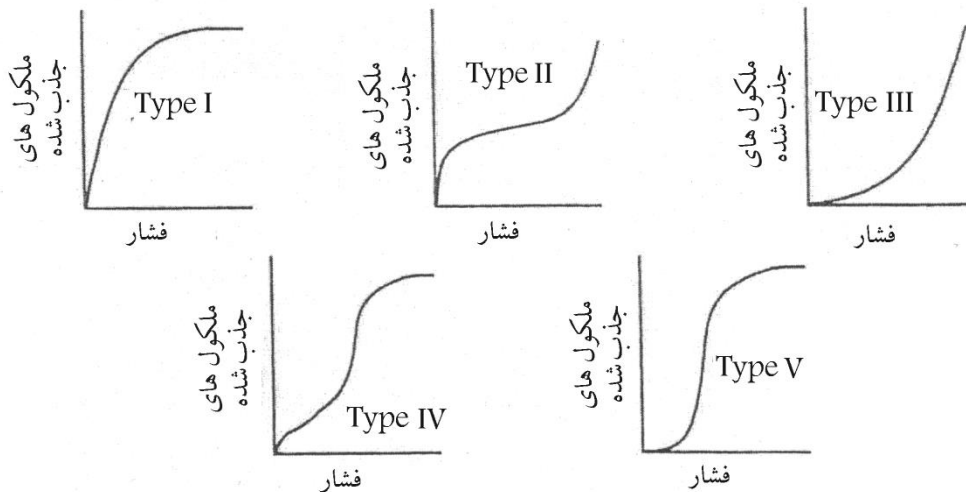
$$C_0 = \text{غلظت ورودی}$$

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

در سال ۱۹۴۵، برانر^۱ پیشنهاد داد که می توان انواع رفتارهای مشاهده شده در طی جذب سطحی گازها روی جامدات را به پنج شکل کلی طبقه بندی کرد (شکل ۲-۱). با یک سطح مسطح معمولاً یکی از دو نوع ایزوترم جذب سطحی مشاهده می گردد: در ایزوترم نوع I مقدار گاز با افزایش فشار افزایش می یابد و سپس در پوشش تک لایه اشباع می گردد. در ایزوترم نوع II مقدار گاز جذب سطحی شده با افزایش فشار افزایش می یابد و در بازه میانی روند کند شده و سپس در فشارهای بالاتر دوباره رشد می کند. ایزوترم نوع I خصوصیت جذب سطحی تک لایه را نشان می دهد. اگر جاذبی دارای تخلخل بسیار ریز به یک باره پر شود، ایزوترمهای مشابهی به وجود می آید. ایزوترم نوع II ویژگی جذب سطحی چند لایه است. گاهی نیز نتایج از ایزوترم جذب سطحی نوع III پیروی می کنند که در ابتدا جذب سطحی بسیار کم است. یک قطره کوچک یا یک تکه جذب شونده روی سطح هسته زایی می کند، جذب اضافی به علت عکس العملهای قوی جذب شونده - جذب شونده آسانتر رخ می دهد. جذب سطحی آمونیاک روی کربن گرافیتی مثالی از ایزوترم جذب سطحی نوع III است. همچنین برانر ایزوترمهای نوع IV و V را تعریف کرده است. ایزوترمهای نوع IV و V معمولاً زمانی رخ می دهند که چند لایه های گاز در سطح خلل و فرجها در جامد متخلخل جذب سطحی شوند. در ابتدا جذب سطحی، مشابه جذب سطحی نوع II و یا III است اما سرانجام لایه جذب سطحی شده طوری ضخیم می شود که بر اثر آن تخلخلها پر می گردند در نتیجه جذب گاز متوقف شده و ایزوترم اشباع می گردد.

براساس مقادیر گزارش شده، برای تخمین بهترین مدل پیشنهادی، معادلات براساس داده های رسم شده انتخاب می شوند از این رو ایزوترمی در نظر گرفته شود که با بیشترین دقت داده ها قابل رسم است و به این نکته توجه داشت که یک طراح باید براساس غلظت ماده جذب شونده در پساب، مقدار جاذب مورد نیاز برای جذب مقدار ماده جذب شونده مورد نظر را به دقت پیش بینی کند [۱۸].

^۱- Brunauer



شکل ۲-۱- انواع ایزوترمهای جذب [۱۸].

۲-۴-۱- ایزوترمهای تک جزئی

چندین ایزوترم برای مدل کردن معادله جذب سطحی پیشنهاد شده است [۱۸]. از متداولترین معادلات که برای شرح تعادل بین یک سطح (جاذب) و یک ماده شیمیایی در محلول (ماده جذب شونده) مورد استفاده قرار می‌گیرند معادلات جذب فروندلیچ^۱ و لانگمویر^۲ می‌باشند [۲۸]. معادلات دیگری نیز همانطور که در بالا ذکر شد به عنوان معادلات جذب جدید بوجود آمده‌اند. از معادلات تک جزئی دیگر می‌توان به معادلات BET^۳، BDDT^۳، فروندلیچ - لانگمویر، توث^۴ انیلان^۵ و سه معادله دابینین اشاره نمود. معادلات بسیار پیچیده که داده‌های جذب سطحی را بسیار دقیق مدل‌بندی می‌کنند، نیاز به جمع‌آوری داده‌های بیشتر دارند و فرآیندهای وقت‌گیر و پرهزینه‌ای می‌باشند. این روشها بر روی جنبه‌های مختلف ایزوترمهای جذب متمرکز است که سطح متفاوتی از دقت را در برابر محدوده‌های مختلف داده‌ها بیان می‌کند. در انتخاب معادله ایزوترم، طراح باید ساده‌ترین معادله‌ای را که می‌تواند برای شرایط غیرایده‌آل مشاهده شده در داده‌ها دلیل موجه ارائه دهد، انتخاب نماید. در بسیاری موارد معادلات لانگمویر و فروندلیچ کافی هستند. شکل ۲-۲ ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و خطی را نشان می‌دهد.

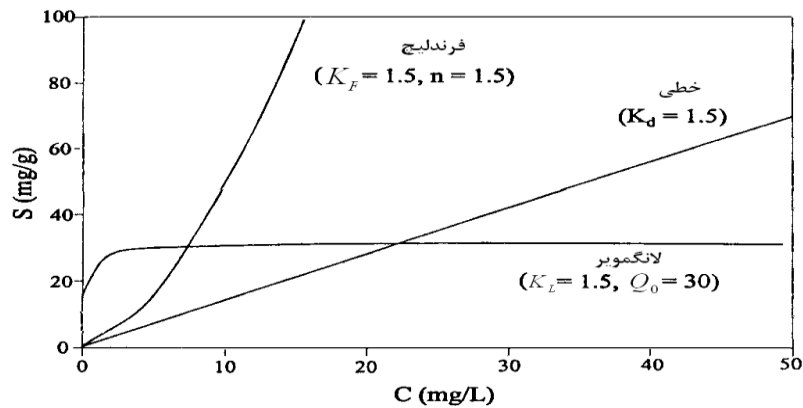
^۱- Freundlich

^۲- Langmuir

^۳- Brunauer, Deming, Deming, and Teller

^۴- Toth

^۵- Unilan



شکل ۲-۲- ایزوترم های لانگمویر، فرنرندلیچ و خطی [۱۸]

۲-۴-۱-۱- معادله لانگمویر

معادله لانگمویر به برهمکنش بین جاذب و ماده جذب شونده به عنوان یک واکنش شیمیایی تک لایه، برگشت پذیر و خطی مربوط می شود. این معادله توسط لانگمویر در ۱۹۱۵ بیان شد، این معادله یک مدل نسبتاً آسان است و فرض می کند که سطح جاذب کاملاً یکنواخت بوده و هر سایت جاذب می تواند حداکثر یک مولکول جذب شونده را محصور نماید و هیچ برهمکنشی بین مولکولهای جذب شونده وجود ندارد. این ایزوترم بر این فرض استوار است که نقاطی مستعد روی سطح جاذب موجود بوده و هر کدام از این سایتها قادر به جذب یک مولکول می باشند، بنابراین لایه های جذب شده دارای ضخامت یک مولکول خواهند بود. به علاوه، فرض می شود که همه سایتهای جذب تمایل یکسان برای مولکولهای ماده جذب شونده دارند و همچنین حضور مولکولهای جذب شده روی یک سایت بر جذب سطحی مولکولها در سایت مجاور تأثیری ندارد.

مدل جذب لانگمویر را می توان به فرم زیر بیان نمود [۲۰]:

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (۲-۲)$$

که در آن :

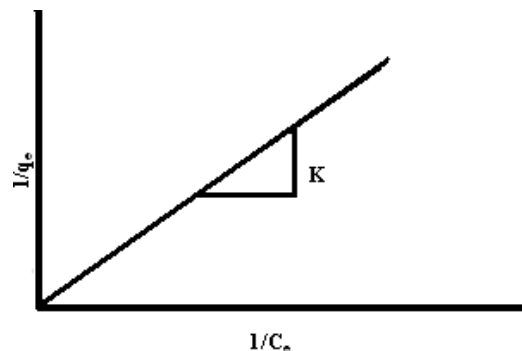
q_e = بار تعادلی روی جاذب (mg/g)

Q_0 = ظرفیت جذب نهایی جاذب (mg/g)

K_L = انرژی نسبی جذب سطحی (ثابت تعادل اندازه‌گیری شده به طریق تجربی (mg/L)) گاهی تحت حرف b بیان می‌شود.

$$C_e = \text{غلظت تعادلی در سیستم (mg/L)}$$

از مزایای معادله لانگمویر، سادگی و کاربرد آن در محدوده وسیعی از داده‌ها می‌باشد. محدودیت‌های مدل، شامل فرض تک لایه، برگشت‌پذیری پیوندی و سرعت‌های جذب ثابت می‌باشد. نمودار خطی مقادیر آزمایشگاهی برای ایزوترم لانگمویر در شکل ۲-۳ نشان داده شده است.



شکل ۲-۳- نمودار خطی مقادیر آزمایشگاهی برای ایزوترم لانگمویر [۱۴]

۲-۴-۱-۲- معادله فروندلیچ

معادله فروندلیچ معادله ای است که به طور تجربی از مدل لگاریتمی بدست آمده است و اثرات سطوح انرژی جذب سطحی مختلف را بررسی می‌کند. معادله فروندلیچ بر پایه این فرض استوار است که جاذب دارای سطح غیر یکنواختی می‌باشد که از سطوح مختلفی از سایت‌های جذب تشکیل شده است، و جذب بر روی هر سطح از سایت، از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. این مدل فرض می‌کند که تعداد سایت‌های شرکت کننده با یک انرژی آزاد ویژه جذب سطحی، با افزایش سطح انرژی آزاد، به طور نمایی کاهش می‌یابد. مدل جذب سطحی فروندلیچ را می‌توان به فرم زیر بیان نمود [۲۰]:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3-2)$$

که در آن:

q_e = بار تعادلی روی جاذب (mg/g)

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

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

می شود.

C_e = غلظت تعادلی در سیستم (mg/L)

زمانی که معادله براساس log-log رسم شود از خط راست تبعیت می کند. می توان معادله فروندلیچ را

به شکل زیر نوشت [۱۸]:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (4-2)$$

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

مهندسان محیط زیست، برای داده های تجربی و همچنین برای تهیه سریع بعضی اطلاعات عمومی در مورد تمایل یک ترکیب به جذب شدن به کار می رود.

برای مواد شیمیایی جذب شده برگشت ناپذیر، $1/n$ (شیب خط) صفر است. برای مواد شیمیایی که به

طور مطلوبی جذب شده اند، $1/n$ بین صفر و یک است. برای مواد شیمیایی که به طور نامطلوب جذب

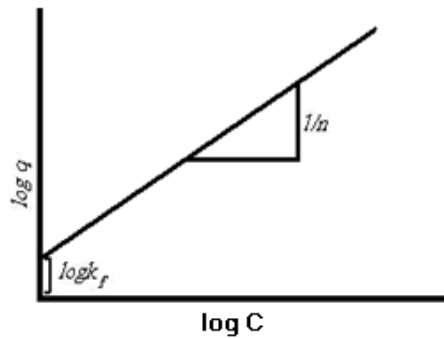
شده اند $1/n$ بیش از یک می باشد. برای مواد شیمیایی که جذب نشده اند، $1/n$ بی نهایت (یا خیلی بزرگ)

است. در بسیاری موارد، شرایط حد واسط بین ایزوترمهای لانگمویر و فروندلیچ مشاهده می شود که در این

صورت طراح باید از معادلات ایزوترم مختلف استفاده کند یا هر کدام از دو معادله ای که بهترین تناسب را با

محدوده داده های کاربردی داشته باشد انتخاب نماید. نمودار ایزوترم فروندلیچ در شکل ۲-۴ نشان داده شده

است [۱۸].



شکل ۲-۴- نمودار خطی مقادیر آزمایشگاهی برای ایزوترم فروندلیچ [۱۸]

۲-۴-۱-۳- ایزوترم BET

همه موضوعات مورد بحث تاکنون تنها برای جذب سطحی تک لایه استفاده می‌شوند. در اکثر سیستمهای واکنش دهنده، واکنش به یک لایه محدود می‌گردد و بنابراین برای فهم واکنشها، جذب سطحی اولین لایه بررسی می‌گردد. جذب سطحی چند لایه به طور اساسی با جذب سطحی تک لایه متفاوت است در حالیکه تأثیرات متقابل جذب شونده / جذب شونده جذب سطحی چند لایه را کنترل می‌نماید. در اولین مقاله در این مورد، برانر، امت و تلو (۱۹۳۸) [۱۸]، اولین ایزوترم را برای جذب سطحی چند لایه دارد. این ایزوترم به معادله BET معروف است. استخراج از طریق تقسیم سطح به تعدادی سایت که خالی است، تعدادی سایت که به صورت تک لایه پوشیده شده است، تعدادی سایت که به صورت دو تک لایه پوشیده شده است شروع می‌گردد و سپس فرض می‌گردد که توزیع تصادفی از انواع سایتها اتفاق می‌افتد.

BET ایزوترم جذبی است که بر پایه این فرض استوار است که مولکولها می‌توانند بیش از یک لایه ضخامت، بر روی سطح جاذب جذب شوند. معادله آنها شبیه معادله لانگمویر، بر این فرض استوار است که سطح جاذب از سایتهای هم شکل و موضعی تشکیل شده است که جذب سطحی در یک سایت بر جذب سطحی سایتهای مجاور تأثیر نمی‌گذارد. علاوه بر این، فرض می‌شود که انرژی جذب سطحی، اولین تک لایه را تشکیل می‌دهد، اما انرژی تراکم ماده جذب شونده مسئول جذب لایه‌های متوالی است.

معادله BET معمولاً بصورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{x}{m} = \frac{ACX_m}{(C_s - C) \left[1 + (A-1) \frac{C}{C_s} \right]} \quad (5-2)$$

که در آن :

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

m = وزن جاذب (mgr, gr)

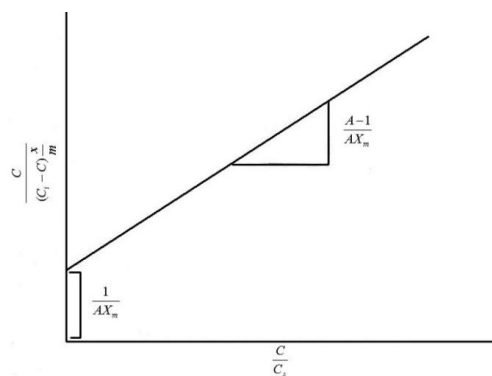
X_m = مقدار ماده حل شده‌ای که در تشکیل یک تک لایه کامل جذب شده است (mgr/gr, moles/gr)

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

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

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

در شکل ۵-۲ نمونه خطی ایزوترم BET نشان داده شده است [۱۸].



شکل ۵-۲- نمودار خطی مقادیر آزمایشگاهی BET [۱۸]

۵-۲- سینتیک جذب

سینتیک شیمیایی عبارت از بررسی سرعت یک واکنش است. سرعت یک واکنش شیمیایی را عوامل معدودی کنترل می‌کنند. بررسی این عوامل، راههایی را نشان می‌دهد که در طی آنها، مواد واکنش‌دهنده به محصول واکنش تبدیل می‌شوند. توضیح تفصیلی مسیر انجام واکنش را "مکانیسم واکنش" می‌نامیم.

نظر به اهمیت انجام فرآیندها از نظر بهره زمانی، لازم است که عامل زمان در بررسی فرآیندها وارد شود. به منظور طراحی یک سیستم پالایش مناسب براساس فرآیند جذب، پیش بینی نرخ حذف آلاینده از محلول آبی ضروری است. سینتیک جذب را می توان با استفاده از یک مدل شبه مرتبه دوم و یک مدل شبه مرتبه اول تشریح کرد. مدل مرتبه یک را می توان توسط معادله زیر ارائه کرد [۲۳]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_{1,ad}}{2.303}(t) \quad (۶-۲)$$

که در آن:

q_e = مقدار آلاینده جذب شده در حالت تعادل mg/g

q_t = مقدار آلاینده جذب شده در زمان t mg/g

$K_{1,ad}$ = ثابت سرعت شبه درجه اول min^{-1}

t = زمان min

در بسیاری حالات معادله ۶-۲ نمی تواند به خوبی و به طور کامل سینتیک فرآیند جذب را تشریح نماید. در این موارد یک معادله شبه مرتبه دوم به صورت زیر می تواند به کار گرفته شود.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{2,ad} q_e^2} + \frac{1}{q_e}(t) \quad (۷-۲)$$

که در آن:

K_L = ثابت لانگمویر

C = غلظت اولیه آلاینده در آب mg/L

q_e = مقدار آلاینده جذب شده در حالت تعادل mg/g

q_t = مقدار آلاینده جذب شده در زمان t mg/g

فصل سوم

کاربرد روش دینامیک سیالات محاسباتی (CFD)

در مدلسازی فرآیند جذب و

معرفی PHOENICS بعنوان یک نرم افزار CFD

۳-۱- دینامیک سیالات محاسباتی

به طور کلی روشهای پیشگویی یک پدیده فیزیکی به دو قسمت عمده تقسیم می شود:

۱- روش تجربی (آزمایشگاهی)

۲- روش تئوری

در روشهای تئوری، ابتدا با مشاهده پدیده فیزیکی، به بیان معادلات دیفرانسیل مربوطه پرداخته و پس از آن به معادلات جبری حاکم بر مسأله می پردازیم. مشکلی که وجود دارد این است که بر خلاف پدیده هایی که برای آنها مدل ریاضی مناسبی ارائه شده اند (نظیر جریان آرام)، پدیده هایی نیز وجود دارند که هنوز مدل ریاضی مناسبی برای آنها یافت نشده است (نظیر جریان دو فازی). در اینجا است که استفاده از روشهای عددی به عنوان یک راه سوم برای حل مسائل جریان سیال جای خود را باز کند. بنابر این در یک تقسیم بندی دیگر می توان دینامیک سیالات را به سه بخش تقسیم بندی کرد [۲۹]:

۱- دینامیک سیالات تجربی

۲- دینامیک سیالات تئوری

۳- دینامیک سیالات محاسباتی

دینامیک سیالات محاسباتی یا CFD عبارت از تحلیل سیستمهای شامل جریان سیال، انتقال حرارت و پدیده های همراه، نظیر واکنشهای شیمیایی، بر اساس شبیه سازی کامپیوتری می باشد. CFD روش بسیار توانایی می باشد، به طوری که طیف وسیعی از کاربردهای صنعتی و غیر صنعتی را در بر می گیرد. برخی مثالها عبارتند از [۲۹]:

- ابرودینامیک هواپیما و وسایل نقلیه
- هیدرودینامیک کشتی ها
- نیروگاه ها : احتراق در موتورهای IC و توربینهای گاز
- توربومشین : جریانهای داخل گذرگاههای دوار، پخش کننده ها و غیره
- مهندسی برق و الکترونیک : خنک کاری دستگاههایی که دارای مدارهای ریز می باشند

- مهندسی فرآیند شیمیایی: اختلاط، جداسازی، شکل گیری پلیمر
- مهندسی پزشکی: جریان خون عبوری از رگها
- هواشناسی: پیش بینی وضع هوا
- مهندسی محیط زیست: توزیع آلودگی و جریانهای گذرا

۳-۱-۱- کاربرد دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) در مسائل جریان آب زیر

زمینی و انتقال آلاینده ها

استفاده از CFD در شبیه سازی مسائل جریان سیال، طی دو دهه اخیر، رشد روز افزونی داشته است. همراه با گسترش کاربرد کامپیوترهای پیشرفته و روشهای محاسباتی، CFD به عنوان یک ابزار پیش بینی و طراحی مرغوم به صرفه و کم هزینه پذیرفته می شود. روشهای حل عددی در تحلیل CFD می توانند به منظور شبیه سازی جریان سیال، انتقال جرم و گرما، بکار گرفته شوند.

بهینه سازی های اخیر بر روی کدهای CFD این امکان را برای محققین فراهم آورده است تا به آسانی و با استفاده از امکانات گرافیکی موجود، سرعت، دما، غلظتهای محلول و میدانهای فشار را در یک دامنه معین متصور شوند. دینامیک سیالات محاسباتی یک ابزار قدرتمند و قابل کاربرد برای رنج وسیعی از فعالیتهای صنعتی و غیر صنعتی شامل آیرودینامیک هواپیماها، کنترل آلودگی، نیروگاهها، ماشینهای توربو، مهندسی الکترونیک و الکترونیک، مهندسی عمران، هیدرولوژی و اقیانوس شناسی، شهاب شناسی و علوم پزشکی است. اخیراً CFD در بسیاری از زمینه های مرتبط با بررسی های زیست محیطی بعنوان مسیری برای تخمین آثار سوء و پیشرفت استراتژیهای کنترل ضربات بلند مدت معدنکاری بر روی محیط زیست و بسیاری دیگر از فعالیتهای مشابه کاربرد یافته است.

از نرم افزار PHOENICS می توان برای شبیه سازی مکانیسم جریان آب و انتقال آلودگی در خاکهای غیر اشباع استفاده کرد. Edwards و همکارانش (۱۹۹۵) از امکان بکار گیری آنالیز CFD در حل مسائل ایمنی و آلودگی معدن مانند کنترل متان، گرد و غبار و انفجارات، صحبت کردند. BLAUSU (1993)، یک

مدل عددی را با استفاده از یک کد CFD، FZDAP، برای شبیه سازی الگوهای جریان هوا و تجمع گرد و غبار قابل تنفس در یک جبهه کار بلند (Longwall) تحت شرایط زیرزمینی استفاده کرد. آنالیز انتقال آلاینده ها در سیستم آب زیرزمینی با استفاده از تکنیک های حجم محدود توسط پوتی و همکاران انجام شده است. دولتی ارده جانی (۲۰۰۳) با روش CFD و به کمک نرم افزار PHOENICS به حل مسائل آلودگی معدن پرداخته است. وی یک مدل عددی برای اکسایش پیریت، تولید آلودگی و انتقال آلاینده ها در سیستم جریان آب زیرزمینی ارائه داده است [۲۶]. در این تحقیق به کمک نرم افزار PHOENICS فرآیند جذب سطحی رنگزاهای سنتزی با جاذب های طبیعی مدلسازی شده است. CFD به صورت تحلیل سیستم های درگیر در جریان سیال، انتقال جرم و گرما و پدیده های مرتبط با آنها نظیر واکنش های شیمیایی با استفاده از شبیه سازی کامپیوتری، تعریف می شود.

به منظور پیش بینی مسیر جریان سیال باید تحلیلی ریاضی از جریان انجام شود تا معادلات اساسی و کنترلی جریان فرمول بندی شوند و کد CFD به کاربران امکان می دهد تا راه حل های عددی برای چنین معادلاتی را ارائه کند. به منظور تولید یک راه حل، معادلات دیفرانسیل باید به معادلات جبری تبدیل شوند و این کار با استفاده از تکنیک های گسسته سازی نظیر حجم محدود، عناصر محدود و تفاوت محدود انجام پذیر است. امروزه کدهای CFD به صورت تجاری در دسترس اند. هر کدام از این کدها جوانب خاص خود را برای حل مسائل جریان سیال دارد. در حالت کلی تحلیل جریان با استفاده از کدهای CFD را می توان به ۳ فاز اصلی تقسیم کرد:

۱- فاز پیش پردازشگر^۱ شامل وارد کردن داده های مسئله مورد بررسی. این فاز اساساً شامل تعریف هندسه مسئله، ایجاد مش و تخصیص مشخصات فیزیکی سیال و شرایط مرزی مناسب است. یک متغیر نامعین از جریان مانند سرعت، فشار و دما در گره های هر سلول تعیین می شود. میزان دقت یک راه حل CFD به تعداد سلولهای شبکه مورد نظر بستگی دارد. این دقت با افزایش تعداد سلولها افزایش می یابد.

^۱ - Pre processor

بهترین حالت مش (تعداد سلولها در بخش از شبکه)، معمولاً غیر همگن است. بدین معنی در بخشهایی که در آنها از یک نقطه به نقطه دیگر، میزان تغییرات بالاست، مش ریزتر (سلول بیشتر) و در بخشهایی که تغییرات نسبتاً اندک است، مش درشت تر است.

۱- فاز شبیه سازی یا پردازشگر^۱ شامل حل معادله کنترلی برای متغیر مجهول. در این مرحله معادلات دیفرانسیل حاکم بر مسئله مورد بررسی با معادلات جبری مناسب جایگزین و معادلات جبری حاصل نهایتاً با یک روش مناسب برای متغیری که سیستم مورد نظر را توصیف می نماید، حل می گردد.

۲- فاز پس پردازشگر^۲ شامل: نمایش هندسه دامنه و شبکه، پلاتهای برداری، پلاتهای سطحی، گرافهای X-Y، نقشه های کنترلی و متحرک سازی برای نتایج دینامیک است.

با استفاده از تکنیک های محاسباتی مختلفی که نرم افزارهای CFD همچون FLUENT،PHOENICS، FLOW3D و STAR-CD به کار می گیرند، می توان ترم ها یا جمله های اصلی معادله انتقال جرم از قبیل پهنرفت، پخش، عبارت تولید و ترم تغییر متغیر ϕ با زمان را بسط داد [۲۶].

۲-۲- انواع مدل ها

مدل ها به عنوان یک ابزار مناسب در پیش بینی بسیاری از پیامدهای زیست محیطی حائز اهمیت بسیار می باشند. یک مدل الگو و نشان دهنده روابط بین متغیرها و پاسخ در یک سیستم واقعی است. هدف اصلی مدلسازی افزایش درک و بینش بین پارامترهای موثر در فرآیندهایی است که در داخل یک سیستم واقعی در حال وقوع می باشد. از دیگر محسنات مدل حاکم بر یک فرآیند در پیش بینی رفتار سیستم در آینده می باشند.

به کمک مدل ها می توان مکانیزم های انتقال جرم، نحوه اجرای روش های تصفیه و کم کردن اثرات آلودگی را طراحی، بهینه و تقریباً پیش بینی نمود. مدل ها قادر هستند تا اثرات عدم قطعیت در صنایع معدنی، زمین شناسی، ژئوتکنیک، هیدرولوژی، محیط زیست و شیمی را برای امکان پیش بینی یک رخداد

¹ - Solver

² -Post prosessor

ارزیابی نمایند. در واقع لزوم ساخت مدل‌های ریاضی برای آلاینده های زیست محیطی، درک بهتر از انتقال مواد شیمیایی از طریق کمی کردن واکنشها، مشخصات و انتقالات این مواد و تعیین غلظت‌های مؤثر آلاینده ها بر روی ارگانسیم های آبی و یا حیات انسانها در گذشته، حال یا آینده است. اغلب پارامترهای کمی آب در کمیتهای جرم یا واحدهای غلظت اندازه گیری می شوند، بنابراین از توازن جرم به منظور تعیین سرنوشت این پارامترها استفاده می شود. سرنوشت مواد شیمیایی در محیط‌های آبی توسط دو فاکتور تعیین می شود: واکنش پذیری آنها و نرخ انتقال فیزیکی آنها از طریق محیط زیست.

تمامی مدل‌های ریاضی سرنوشت مواد شیمیایی در صورت بررسی دقیق، در زمینه محاسبه این فرآیندها مفیدند. تا جاییکه بتوانیم به صورت دقیق واکنشهای فیزیکی، بیولوژیکی، شیمیایی و انتقال مواد شیمیایی را پیش بینی کنیم، قادر خواهیم بود تا سرنوشت و ماندگاری آنها را در محیط های آبی مدلسازی کنیم. عناصر کلیدی در یک موازنه جرم بدین صورت ارائه شده اند:

۱- حجم کنترلی معین.

۲- آگاهی از ورودیها و خروجیهای این حجم

۳- آگاهی از مشخصات انتقال در چارچوب حجم کنترلی

۴- آگاهی از سینتیک واکنش در چارچوب حجم کنترلی.

به منظور مدلسازی ریاضی مواد شیمیایی آبی چهار لازمه وجود دارد:

۱- داده های میدانی درباره غلظت‌های شیمیایی و میزان ورودی به سیستم

۲- یک فرمولاسیون ریاضی مدل

۳- ثابت نرخ و ضرایب تعادلی برای مدل‌های ریاضی

۴- برخی معیارهای اجرایی برای ارزیابی مدل

بدون داده های میدانی، کالیبراسیون و تطبیق مدل غیر ممکن است. بسته به کاربرد نهایی مدل، مقدار شناسایی میدانی متفاوت خواهد بود. در تطبیق مدل، مقایسه ای بین نتایج شبیه سازی و اندازه گیری میدانی انجام می شود. ضرایب مدل و ثابتهای نرخ، باید براساس مطالعات آزمایشگاهی و بررسی منابع

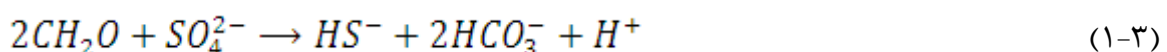
موجود، حاصل شود. پس از اجرا کردن مدل، یک مقایسه آماری میان نتایج مدل برای غلظت‌های شیمیایی و اندازه گیری های میدانی، انجام می شود. در صورتیکه خطا در یک سطح قابل قبول باشد، مدل تنظیم شده است و در غیر اینصورت ثابتهای نرخ و ضرایب باید به صورت سیستماتیک تغییر یابد تا به شبیه سازی قابل قبولی دست یابیم. پارامترهای مورد نظر نباید در چارچوبی خارج از چارچوب مقادیر تجربی موجود در منابع تغییر کند.

۳-۲-۱- انواع مدل ها

انواع مدلها به شرح زیر است:

۳-۲-۱-۱- مدل های مفهومی^۱

این مدل ها به صورت کیفی فرآیندهای داخل یک سیستم واقعی را تشریح می کنند. به عنوان مثال شکل ۱-۳ یک مدل مفهومی ساده را نشان می دهد که نقش باکتری های احیا کننده سولفات ها را در افزایش pH و کاهش آلاینده های فلزی در محیط های پسابهای اسیدی معدن به نمایش می گذارد [۲۶]. گروهی از باکتری ها موسوم به باکتری های احیا کننده سولفات^۲ قادرند سولفات موجود در پسابهای اسیدی معدن را به سولفید تبدیل نمایند و در حضور منابع کربن آلی، به عنوان مواد غذایی، که نقش الکترون دهندهگی تحت شرایط بی اکسیژن و احیایی دارند، بیوکربنات (HCO_3^-) را به وجود می آورند. در فرآیند احیا سولفات ها ابتدا HS^- تولید می شود و با جذب یون های هیدروژن آزاد (H^+) نهایتاً سولفید هیدروژن (H_2S) تولید می شود. سولفید هیدروژن تولید شده، کمپلکس های فلزی غیر محلول را تشکیل می دهد که منجر به حذف فلزات می گردد. بی کربنات آزاد شده نیز خاصیت قلیایی سیستم را افزایش می دهد. واکنش شیمیایی این فرآیندها به شرح زیر است:

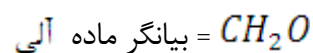


¹ - Conceptual models

² - Sulphate reduction bacteria(SRB)

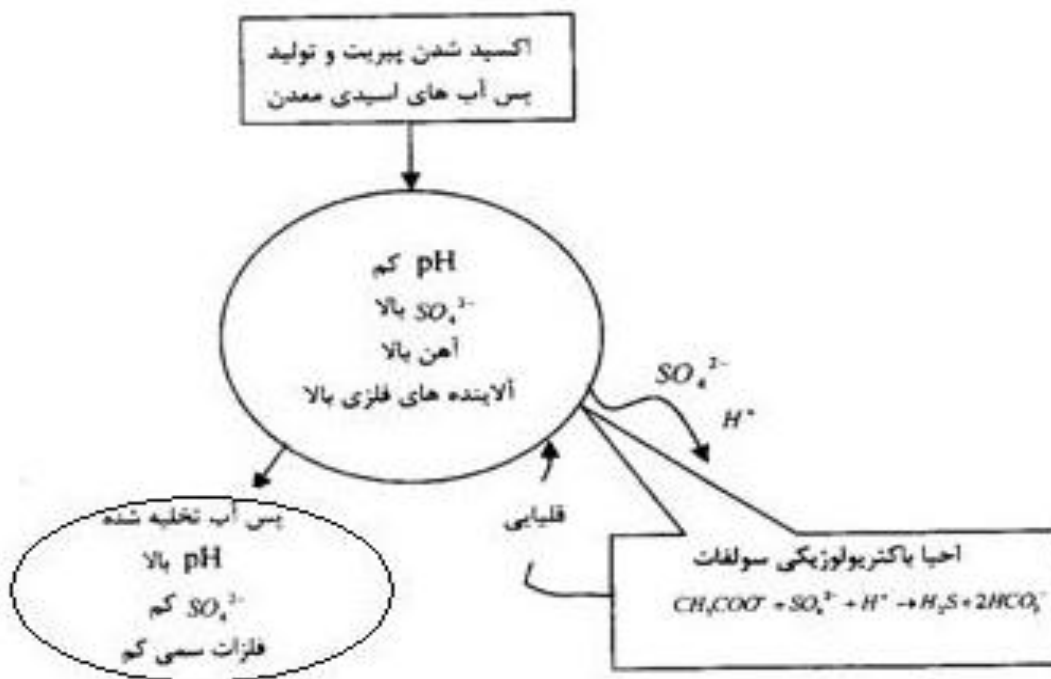


که در آنها:



Me = معرف یک فلز سنگین می باشد.

فرآیند مذکور در مدل مفهومی زیر نشان داده شده است. مدل های مفهومی می توانند در مرحله بعد در ارائه مدل های ریاضی برای فرآیند مورد بررسی مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۲-۱-۲- مدل مفهومی برای توجیه نقش باکتری های احیا کننده سولفات ها در پسابهای اسیدی معدن [۲۶].

۲-۳-۱-۲-۲-۱-۲-۳- مدل های فیزیکی^۱

این مدل ها جهت درک صحیح و شبیه سازی مشکلات واقعی خصوصاً در مطالعات هیدروژئولوژی و محیط زیست به فراوانی استفاده شده اند. مدل های فیزیکی ممکن است ظرفیت و حوزه ای را برای تغییر

¹ - Physical models

دادن سیستماتیک هر پارامتر انتخابی فراهم نماید تا فرآیند مورد مطالعه را به صورت کیفی شبیه سازی نماید [۳۰]. مشکل اساسی به هنگام استفاده از مدل های فیزیکی هزینه بالای آنها می باشد. بعلاوه این مدل ها بیشتر برای شبیه سازی مشکلات زیست محیطی و هیدروژئولوژیکی غیر پیچیده توسعه یافته اند [۳۱].

۳-۲-۱-۳- مدل های ریاضی^۱

وقتی یک مدل مفهومی برای یک مشکل زیست محیطی مشخص گردید، مدل های ریاضی که به طور کمی رفتار سیستم را بررسی و ارزیابی می نمایند، مورد استفاده قرار می گیرند. در این روش یک معادله ریاضی که نشان دهنده مکانیزم رفتار فرآیند است بیان می گردد. معادلات مناسب نیز در صورت امکان به صورت تحلیلی یا عددی با استفاده از یک الگوریتم مناسب یا با بهره گیری از یک برنامه کامپیوتری برای یک متغیر انتخابی که سیستم مورد مطالعه را تعریف می کند حل می شوند.

۳-۲-۱-۴- روش های عددی^۲

روش های تحلیلی برای حل مسائل انتقال جرم بر یکسری فرضیات و شرایط مرزی ساده شده استوار هستند که سبب محدود شدن دامنه کاربرد آنها در حالات پیچیده تر می گردد. به عنوان مثال اگر پدیده های انتقال جرم توأم با واکنش های شیمیایی باشند، در این صورت فرمول های تحلیلی جوابگو نخواهند بود. اما مدل های عددی برای ارزیابی دقیق در مسائل انتقال جرم و تبادل بین آلاینده های موجود در فاز مایع و محیط های جامد مانند جاذب ها و یا سیستم های آبخانه ای معقول به نظر می رسند [۳۱]. مدل های عددی به خصوص روش اجزاء محدود و تکنیک گالرکین به طور وسیعی جهت مدلسازی جریان آب های زیرزمینی و حل مسائل انتقال جرم در محیط های آبخانه ای پیچیده استفاده شده است [۳۲]. توسعه و پیشرفت های به دست آمده در روش های عددی و رشد سریع کامپیوترها و نرم افزارها این امکان را به وجود آورده است تا بتوان با مشکلات زیست محیطی و هیدروژئولوژیکی مقابله نمود [۳۳]. یک مدل ریاضی شامل یکسری معادلات دیفرانسیل پاره ای می باشد که برای توجیه جریان آب های زیرزمینی ارائه شده

¹ - mathematical models

² - numerical methods

اند. قابلیت اعتماد به پیش بینی ها و نتایج به دست آمده توسط یک مدل ریاضی بستگی به این موضوع دارد که چگونه یک مدل می تواند با سطح اطمینان مشخص وضعیت واقعی را در طبیعت تخمین بزند. از آنجائیکه وضعیت های واقعی صحرایی از پیچیدگی های زیادی برخوردار است برای مدلسازی مسائل زیست محیطی و هیدروژئولوژیکی آنها یکسری فرضیات برای ساده سازی حل مسئله ضروری به نظر می رسد. به منظور مطالعه و مدلسازی وضعیت های صحرایی پیچیده تر بهتر است از روش های عددی استفاده شود که قادر به حل تقریبی معادلات موجود برای جریان آب های زیرزمینی و انتقال آلاینده ها می باشند.

۳-۲-۱-۵- انواع روش های عددی

روش های تفاوت های محدود، اجزاء محدود و المان های حجمی محدود متداول ترین روش های عددی مورد استفاده جهت پیش بینی بسیاری از مسائل زیست محیطی و هیدروژئولوژیکی می باشند [۲۶]. روش های عددی مذکور در زیر مورد بررسی قرار می گیرند:

الف- روش تفاوت های محدود^۱

روش تفاوت های محدود متداول ترین روش برای حل معادلات دیفرانسیل می باشد. این روش یک متغیر مجهول φ را با استفاده از نمونه های نقطه ای در نقاط گره یک شبکه از خطوط مختصات توصیف می کند. بسط های کوتاه شده سری تیلور اغلب برای تولید تخمین های تفاوت محدود مشتقات متغیر مجهول بر حسب نمونه های نقطه ای φ در هر نقطه شبکه و نقاط مجاور آن نقطه استفاده می شوند. آن مشتقاتی که در معادلات ظاهر می گردند توسط تفاوت های محدود جایگزین می شوند تا یک معادله جبری برای مقادیر φ در هر نقطه شبکه به دست آید. از آنجائیکه مشتقات در معادلات دیفرانسیل پاره ای مربوط به جریان آب های زیرزمینی به راحتی قابل تخمین هستند، بنابراین روش تفاوت های محدود به راحتی می تواند مورد استفاده قرار گیرد [۲۶]. در مدلسازی سیستم های آبخانه ای غیر هموزن و آنیزوتروپ (شکل ۳-۲ الف) روش تفاوت های محدود به آسانی قابل اجرا نمی باشد [۲۶]. یکی از معایب این روش این

^۱ - finite difference method

است که باید آن را روی یک سیستم منظم از نقاط گره ای پیاده نمود. این محدودیت سبب می شود تا شبیه سازی یک شبکه با مرزهای غیر منظم در سیستم های آبخانه ای مشکل شود [۲۶] (شکل ۳-۲ ب). در بیشتر مواقع شیوه تخمین تفاوت محدود برای انتگرال گیری عبارت زمان معادلات دیفرانسیل حاکم بر جریان آب های زیرزمینی و انتقال آلاینده ها به کار می رود.

ب - روش اجزاء محدود^۱

روش اجزاء محدود یک روش عددی موثر برای حل طیف وسیعی از مشکلات و مسائل مهندسی می باشد که بتوان برای آنها یک معادله دیفرانسیل تعریف نمود. این روش به عنوان یک ابزار مناسب و قدرتمند برای شبیه سازی جریان آب در محیط های متخلخل و حل مسائل انتقال جرم در چنین محیط هایی شناخته شده است [۳۴]. در این روش محیط جریان به تعداد محدودی از اجزاء کوچک تقسیم می شود. این جزء های کوچک المان نامیده می شوند. این المان ها در ناحیه جریان توسط تعداد محدودی متصل کننده به نام گره به یکدیگر وصل می شوند.

معادلات دیفرانسیل پاره ای مسئله مورد مطالعه که سیستم جریان را پوشش می دهد، در هر المان توسط معادلات دیفرانسیل معمولی یا معادلات جبری جایگزین می گردند. معادلات المان ها که از کمینه شدن باقیمانده حاصل از یک حل آزمایشی نتیجه می شوند در معادلات دیفرانسیل مذکور جایگزین می گردند. معادلات المان های حاصل سپس به شکل یک ماتریس کلی در می آیند.

بعد از اعمال شرایط مرزی لازم معادلات توسط تکنیک های ریاضی مناسب حل می شود تا متغیرهای مجهول مانند سرعت، فشار، درجه حرارت، توزیع تنش و یا غلظت به دست آیند. یکی از مهمترین ویژگی های روش اجزاء محدود در انعطاف پذیری شکل المان های به کار گرفته در این روش می باشد (شکل ۳-۲ پ). این ویژگی سبب می گردد تا بتوان مرزهای غیر منظم سیستم های آبخانه ای را به آسانی شبیه سازی نمود [۲۶]. این روش همچنین برای مدلسازی مشکلاتی مثل انتقال جرم در سیستم جریان آب زیرزمینی و نیز برای حل مسائلی که دارای مرز متحرک می باشند از قبیل سطح ایستابی متحرک مناسب می باشد [۲۶]. در مقایسه با روش تفاوت های محدود روش اجزاء محدود در شبیه سازی مشکلاتی که

^۱ - finite element method

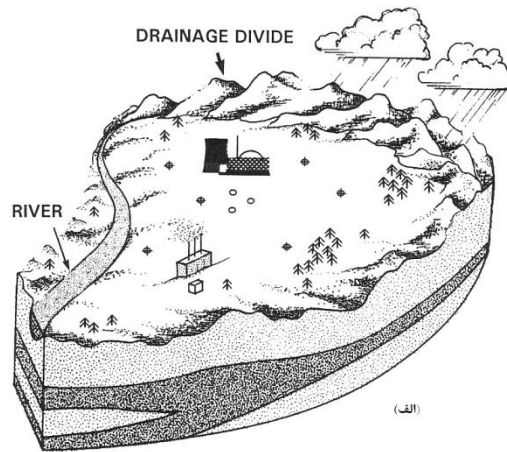
ممکن است از طبیعت غیرخطی بودن شرایط مرزی در امتداد سطوح تراوشی ناشی شوند بسیار کارا عمل می نماید. شرایط مرزی غیر خطی در امتداد سطوح تراوش را می توان با توجه به طبیعت متقارن ماتریس اجزاء محدود به آسانی شبیه سازی نمود [۲۶]. فرمول بندی روش های اجزاء محدود نسبت به روش تفاوت های محدود بسیار مشکل می باشد. بعلاوه مدلسازی توسط روش اجزاء محدود نسبت به روش تفاوت های محدود به زمان محاسباتی بیشتری نیاز دارد.

پ-روش های المان حجم های محدود^۱

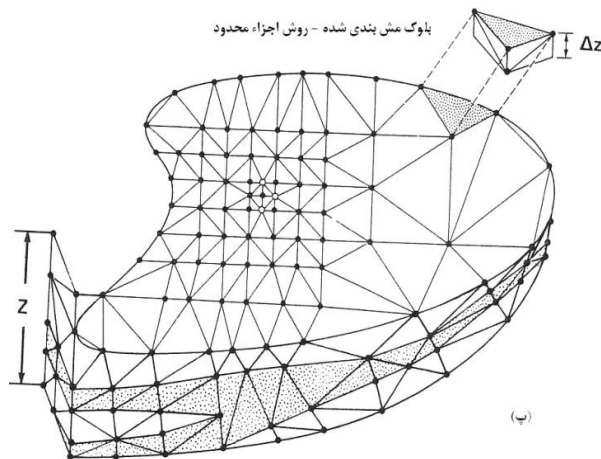
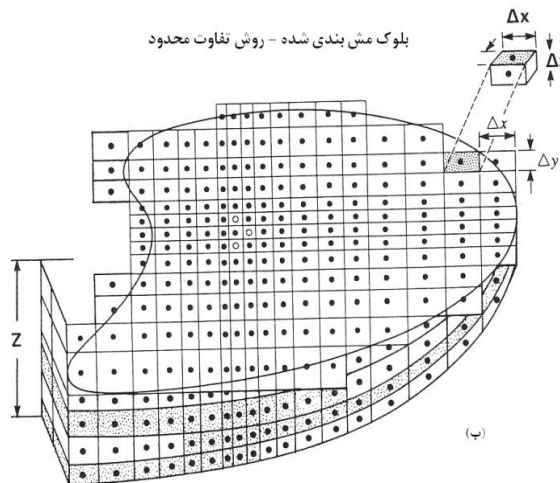
روش حجم های محدود نیز یک تکنیک عددی برای حل معادلات دیفرانسیل حاکم بر جریان سیال و انتقال جرم می باشد. این روش عددی مقادیر متغیرهای حفظ شده را که روی یک حجم کنترلی میانگین گیری شده اند، محاسبه می نماید. سیستم در حال بررسی به تعداد محدودی حجم های کنترلی تقسیم می شود به طوری که در داخل هر المان حجمی یک گره قرار می گیرد. معادله دیفرانسیل پاره ای روی هر حجم کنترلی بسط داده می شود. معادله بسط داده شده یا گسسته شامل مقادیر متغیر ϕ برای نقاط گره ای با جایگزینی تعدادی تخمین تفاوت محدود برای عبارت ها و یا جمله های مختلف معادلات دیفرانسیل همچون پهنرفت، پخش و ترم های منبع یا تولید می باشد. بدین ترتیب معادلات انتگرالی به شکل معادلات جبری تبدیل و حل می شوند. اصول پایه ای و مفاهیم روش عددی حجم های محدود بسیار ساده بوده و توسط مهندسیین به راحتی قابل فهم می باشند. روش حجم های محدود برای شبیه سازی شبکه های غیر یکنواخت با تراکم بالا بسیار مناسب می باشد. بقای هر متغیر جریان ϕ در داخل یک حجم کنترلی به صورت یک معادله موازنه بین فرآیندهای مختلفی که سبب افزایش یا کاهش مقدار ϕ می شوند بیان می گردد [۲۶].

نرخ تغییر متغیر ϕ در حجم کنترلی نسبت به زمان = جریان خالص ϕ ناشی از پهنرفت و پخش به داخل حجم کنترلی \pm نرخ تولید یا مصرف ϕ در داخل حجم کنترلی.

^۱ -finite volume methods



- آبخانه
- چاه مورد بهماز
- چاه نظارتی
- لایه محصور کننده



شکل ۳-۲- نمایش شماتیک شبکه های تفاوت محدود و اجزاء محدود برای شبیه سازی یک سیستم آبخانه ای [۲۶]

الف- یک نقشه از سفره نشان دهنده محل چاه، چاه های مشاهده ای و مرزهای سفره.

ب- شبکه تفاوت محدود با گره های مرکز شبکه

پ- شبکه اجزاء محدود با المانهای مثلثی که در آن ضخامت سفره می باشد

۳-۳- معرفی نرم افزار PHOENICS

یکی از نرم افزارهای CFD که بر اساس ارائه راه حل برای مسائل جریان سیال با استفاده از روش حجم محدود، شکل گرفته است، نرم افزار PHOENICS است که در ادامه به تشریح جزئیات آن پرداخته شده است.

۳-۳-۱- مدولهای PHOENICS

برنامه PHOENICS دارای مدولهای متفاوتی برای اجرای هر سه فاز تحلیل جریان است. این امکانات برای سه مرحله توسط مدول های SATELLITE (پیش پردازشگر)، EARTH (حل کننده یا پردازشگر) و پس پردازشگرهای RESULT، AUTO PLOT، PHOTON و VRVIEWER انجام می شود.

۳-۳-۱-۱- SATELLITE

SATELLITE بخش پیش پردازشگر PHOENICS است که در آن داده های ورودی قرائت شده و برای محاسبات آماده می شوند. برنامه این بخش PIL^۱ (زبان ورودی PHOENICS) نام دارد و در فایل Q1 ذخیره می شود. بنابراین می توان چنین گفت که SATELLITE یک مفسر است که از دستورالعملهای فراهم شده و توسط کاربر فایل داده ای با عنوان EARDAT خلق می کند، این فایل شامل دستورالعملهایی است که توسط بخش پردازشگر PHOENICS قابل فهم است (بخش EARTH). اغلب تنظیمات شامل تعاریف هندسه، تولید مش، تخصیص شرایط مرزی و تعریف مشخصات سیال در فایل Q1 انجام می شوند. کدنویسی تکمیلی برای تمامی محاسبات غیر استاندارد با استفاده از زبان FORTRAN و از طریق زیربرنامه GROUND اضافه می شوند.

۳-۳-۱-۲- EARTH

این بخش قسمت اصلی نرم افزار PHOENICS است. شبیه سازی یا حل معادله کنترلی توسط EARTH انجام می شود. این قسمت فایل EARDAT را قرائت کرده (فایلی که توسط SATELLITE تولید شده) و محاسبات لازم را بر روی آنها انجام می دهد. سپس بخش EARTH یک فایل خروجی با عنوان

^۱ - Phoenix Input Language

RESULT تولید کرده و همچنین فایل دیگری با عنوان PLI که توسط مدولهای نمایش (پس پردازشگرها) PHOENICS و AUTO PLOT قابل قرائت و تفسیر است، ایجاد می کند. به منظور انجام تنظیمات اضافی بر روی داده ها و فعالیتهای اضافی دیگر، EARTH به GROUND ارتباط می یابد.

GROUND - ۳-۱-۳-۳

GROUND یک زیر شاخه نوشته شده به زبان فرترن است که بخشی از مدول پردازشگر PHOENICS یعنی EARTH را تشکیل می دهد. GROUND به عنوان یک پشتوانه نرم افزاری و به صورت یک دسته نظام یافته از GO TO ها و لیبل های عبارتی است که کدنویسی های لازم در آنجا صورت می پذیرد. این بخش به ۲۴ زیر گروه (مشابه با فایل Q1) تقسیم می شود تا کار اجرا راحت تر شود. این قسمت هیچ تابعی را اجرا نمی کند مگر اینکه کاربر تعدادی کد گذاری را در فضاهای فراهم شده وارد کند. پس از وارد کردن رشته کدگذاری جدید، GROUND باید دوباره کمپایل شده و به برنامه EARTH متصل شود.

PHOTON - ۴-۱-۳-۳

PHOTON بخشی از قسمت پس پردازشگر PHOENICS است که می تواند به منظور نمایش شبیه سازی جریان سیال بکار رود. PHOTON فایل PLI تولید شده بوسیله EARTH را خوانده و در مقابل دستوراتی فراهم شده و توسط کاربر، شبکه محاسبه شده و الگوی جریان را به صورت گرافیکی ارائه می کند. PHOTON به کاربر این امکان را می دهد تا شبکه و پلاتهای کنتر و سرعت را برای متغیرهای اسکالر مانند دما و غلظت به همراه انواع دیگر پلاتها، طراحی کند.

AOUTOPLOT-۵-۱-۳-۳

این بخش دومین برنامه گرافیکی PHOENICS است. این بخش قابلیت دسترسی به داده ها از فایل PHOENICS و همچنین فایل های تولیدی کاربر را داراست. AOUTOPLOT قادر به ایجاد نمودارهای X-Y برای فایل های مختلف به صورت همزمان است. این قابلیت امکان مقایسه نتایج شبیه سازی PHOENICS با نتایج تحلیلی یا تجربی را فراهم می کند.

این بخش یک برنامه تعاملی است که امکان انجام تطابق مقیاس و موقعیت را فراهم می کند. داده ها به صورت مختلفی مانند کم یا اضافه کردن مقادیر ثابت، ضربدر یا تقسیم کردن بر ثابت، به توان رساندن، Log گرفتن، Log معکوس گرفتن و بسیاری فرآیندهای دیگر قابل تغییر اند.

۳-۴- تنظیمات PHOENICS

تمامی تنظیمات در زبان ورودی PHOENICS کد شده و در یک فایل Q1 ثبت شده اند. این بخش با روتین یا زیربرنامه GROUND در ارتباط است. کد گذاری لازم از طریق GROUND و تحت زبان فرترن فراهم شده است و هر بخش جهت تسهیل کاربرد فراخوانی به زیر گروههای مختلفی تقسیم شده است.

۳-۴-۱- تعریف شرایط مرزی^۱ و عبارت های تولید / مصرف^۲ PHOENICS

معادلات دیفرانسیل حاکم بر فرآیند جذب و انتقال آلاینده، پیش از حل شدن باید بوسیله شرایط مرزی تکمیل شوند. بعلاوه، این معادلات دیفرانسیل حاوی برخی عبارتهای تولید / مصرف اضافی هستند که باید طی هر تکرار توسط کد فرترن موجود در گروه ۱۳ زیربرنامه GROUND، محاسبه شوند. در معادله اصلی و حاکم در نرم افزار PHOENICS، شرایط مرزی و ترم های تولید/ مصرف در سمت راست تساوی با حروف S جای می گیرند [۱۳].

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho u_j \phi - \Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) = S_{\phi_1} + S_{\phi_2} + \dots + S_{bc_1} + S_{bc_2} + \dots \quad (1-3)$$

که در آن:

S_{ϕ_i} = عبارتهای تولید / مصرف مانند نرخ تولید

S_{bc_i} = شرایط مرزی متفاوتی که تنها در بخشهایی معین از دامنه محاسبات حضور دارند.

¹ - Boundary conditions

² - Source / Sink terms

به منظور قابل استفاده شدن برای PHOENICS شرایط مرزی و عبارتهای تولید / مصرف باید به صورت خطی در آیند.

$$S = Co_{\phi} (Val_{\phi} - \phi) \quad (2-3)$$

گسسته سازی حجم محدود معادله دیفرانسیل حاکم بر PHOENICS منجر به تولید معادله جبری زیر برای هر سلول در دامنه محاسباتی می شود.

$$a_p \phi_p = \sum_{N,S,E,W,H,L,T} a_k \phi_k + \sum_{Patches} Co_{\phi} (Val_{\phi} - \phi_p) \quad (3-3)$$

که در آن :

$$Co_{\phi} = \text{ضریب}$$

$$Val_{\phi} = \text{مقدار}$$

ذکر این نکته ضروری است که عبارت $Co_{\phi} Val_{\phi}$ به صورت کسر و Co_{ϕ} به مخرج کسر افزوده می شود. این امر، راه حل را آسانتر می کند.

$$\phi_p = \frac{\sum a_k \phi_k + \sum Co_{\phi} Val_{\phi}}{a_p + \sum Co_{\phi}} \quad (4-3)$$

Co_{ϕ} مقداری بسیار بزرگ است و به همین خاطر ϕ را با Val_{ϕ} معادل می کند (3-5).

$$\phi_p = Val_{\phi} \quad (5-3)$$

در صورتیکه Co_{ϕ} برابر با مقدار کوچکی در نظر گرفته شود و Val_{ϕ} بر مقداری مشابه تقسیم شود، Val_{ϕ} را در سمت راست معادله ϕ قرار می دهد.

$$\phi_p = \frac{\sum a_k \phi_k + \text{tiny} \frac{\text{Source}}{\text{tiny}}}{a_p + \text{tiny}} \quad (6-3)$$

و یا

$$\phi_p = \frac{\sum a_k \phi_k + \text{Source}}{a_p} \quad (7-3)$$

که در آن:

Tiny = بک عدد حقیقی بسیار کوچک (مقدار پیش فرض این عدد در EARTH برابر 1.0×10^{-20} است تا از صفر شدن مخرج جلوگیری شود).

۳-۴-۲- فرامین PIL برای شرایط مرزی و عبارتهای تولید / مصرف

مدول SATELLITE نرم افزار PHOENICS مشخصات وارد شده توسط کاربر را به عنوان شرایط مرزی و عبارتهای تولید / مصرف (به صورت ضرایب (Co_ϕ) و یک مقدار (Val_ϕ)) از طریق فرمانی تحت عنوان COVAL می پذیرد. فرمانی دیگر با نام PATCH به منظور تعریف متقاطع دامنه شبیه سازی که در آن ها مقادیر اولیه متغیرها و عبارتهای تولید / مصرف و شرایط مرزی باید تعیین شده، عبارت انتشار یا عبارت پهنرفتی در معادلات دیفرانسیل باید تطبیق یابند و همچنین پلاتهای کنتر، پروفیل ها و ... باید چاپ شوند، به کار برده می شود. فرمان PATCH دارای ۱۰ عنصر با عنوان زیر است:

PATCH (Patch name, TYPE, first IX, last IX, first IY, last IY, first IZ, last IZ, first time step, last time step)

نام PATCH منحصر به فرد بوده و می تواند تا ۸ کاراکتر داشته باشد. TYPE، دومین عنصر فرمان PATCH (به عنوان ضریب هندسی) است. ...CELL, VOLUME, PHASEM, NORTH, EAST. مثالهایی از PATCH TYPES (انواع PATCH) هستند. از ۸ عنصر آخر این گروه، با عنوان محدوده های زمانی و دامنه ای PATCH یاد می شود. COVAL، فرمان مورد استفاده برای تخصیص ضرایب و مقادیر اصلی متغیرهای وابسته است. COVAL دارای ۴ بخش است:

نام PATCH به صورت پرسش (نامی مشابه با نام تعیین شده توسط فرمان PATCH)

۱- متغیر

۲- ضریب

۳- مقدار

فرمان COVAL دارای فرمت زیر است:

COVAL (Name, Variable, Coefficient, Value)

ضرایب و مقادیر می توانند به صورت مقادیر حقیقی در نظر گرفته شوند ولی نامهایی معین نیز توسط برنامه برای این بخش قابل تشخیص اند مانند *GRND1*، *GRND*، *FIXFLU*، *FIXVAL*، *GRND10*، ... برای ضرایب و *SAME*، *GRND*، *GRND1*، ... برای مقادیر.

۳-۴-۲-۱- مقادیر اولیه PATCH (تعیین مقادیر اولیه)

PATCH های مقادیر اولیه در گروه ۱۱ فایل Q1 و به منظور تخصیص شرط مرزی اولیه^۱ بکار رفته اند. این PATCH اساساً دارای فرمت زیر است:

PATCH (Name, INIVAL, IXF, IXL, IYF, IYL, IZF, IZL, 1, 1)

COVAL (Name, Variable, Coefficient, Value)

قابل ذکر است که دو آخر عنصر همیشه ۱ هستند چرا که مقادیر اولیه در مرحله قبل از شبیه سازی، قابل اعمال هستند.

۳-۴-۲-۲-۲-۳ PATCH های شرایط مرزی و عبارتهای تولید / مصرف

PATCH های شرایط مرزی و عبارتهای تولید / مصرف به منظور تعریف کردن نواحی یا حجمهایی که در آنها شرایط مرزی یا منابع ویژه یا ترم های مصرف باید از فرمان COVAL، تنظیم شوند، بکار می روند.

۳-۴-۳-۳ روش حل با PHOENICS

پس از گسسته سازی معادله دیفرانسیل حاکم بر مسئله با استفاده از تکنیک حجم های محدود، بایستی معادله خطی "دامنه محدود"، پیش از حل با استفاده از پردازشگر PHOENICS تصحیح شود. در حالت تصحیح، ترم های تولید / مصرف، بوسیله خطاهای مدل اصلی جایگزین می شوند، در این حالت ضرایب، به صورت غیر دقیق (تقریبی) در خواهند آمد. تصحیحات با نزدیک شدن به همگرایی، به صفر می رسد.

^۱ - Initial condition

نتیجتاً امکان حضور خطاهای مؤثر بر روند حل مسأله کاهش می یابد. معادله ای از این نوع، برای تمامی متغیرهای حجمهای کنترلی شکل می گیرد. برای حل این معادلات، باید از روش حل مناسبی استفاده شود. روشهای تکراری متعددی برای حل معادلات حجم محدود وجود دارد. روشهایی چون روش نقطه به نقطه گاوس-سیدل^۱، روش کل میدان^۲ و روش های دیگر. از چنین روشهایی می توان برای هر متغیر حل شده ای در PHOENICS از طریق فرمان SOLUTN استفاده کرد. فرمت این فرمان بدین صورت است:

$SOLUTN (\phi, Y \text{ (or N)}, Y \text{ (or N)}, \dots, Y \text{ (or N)})$

← Six times →

در این فرمان به سؤالات شش گانه زیر می بایست از Y (بله) و یا N (خیر) پاسخ داد:

- ۱- متغیر ϕ ذخیره می شود؟
- ۲- آیا معادله برای متغیر ϕ حل می شود؟
- ۳- آیا معادله با استفاده از روش کل میدان حل می شود؟
- ۴- آیا معادله با استفاده از روش نقطه به نقطه گاوس-سیدل حل می شود؟
- ۵- برای جریانهای وابسته به زمان از فرمولاسیون صریح^۳ استفاده شود؟
- ۶- از میانگیری موزون ضرایب انتشار استفاده شود؟

تنظیمات پیش فرض فرمان SOLUTN برای PHOENICS عبارتست از:

$SOLUTN (\phi, N, N, N, N, N, N)$

که در بر گیرنده فرمولاسیون صریح برای جریان های گذرا است. روش نقطه به نقطه برای هنگامیکه معادلات کنترلی متغیرهای حل شده حاوی عبارتهای غیر خطی مهم باشند، پیشنهاد می شود. امتیاز اصلی این روش، همگرایی بسیار اندک آن است (مشخصاً هنگامیکه تعداد زیادی از نقاط شبکه در بر گرفته شوند). لازم بذکر است که کدهای مربوط به تحقیق حاضر در پیوست ۱ این پایان نامه آمده است.

¹ -- Gauss-Seidel point-by-point method

² - Whole field method

³ - Explicit formulation

فصل چهارم

مدلسازی فرآیند جذب

۴-۱- مقدمه

اگرچه کارهای آزمایشگاهی بسیاری به منظور ارزیابی قابلیت و نحوه عملکرد جاذبهای مختلف در حذف آلاینده ها از پسابهای حاصل از صنعت نساجی انجام شده ولی تحقیقات اندکی به منظور مدلسازی فرآیند جذب آلاینده ها از این پسابها و ارزیابی چگونگی تأثیر پارامترهای اصلی بر روی درصد جذب آلاینده ها انجام شده است. مدل‌های عددی ابزاری با ارزش برای فراهم کردن دید کلی و صحیح در مورد فرآیند جذب هستند. یک مدل ریاضی امکان پیش بینی حوادث آتی را فراهم می کند و نشان می دهد که در یک سیستم واقعی کدام فاکتور ها از نقطه نظر حساسیت مهم ترند.

در زیر ابتدا مکانیزم های انتقال جرم تشریح می گردند تا معادله اساسی انتقال مشخص گردد. سپس جذب سطحی که یک فرآیند تبدیل جرم است با معادله انتقال تلفیق گشته و معادلات اساسی انتقال در حالتی که شامل جذب خطی و غیر خطی باشند بیان می گردند.

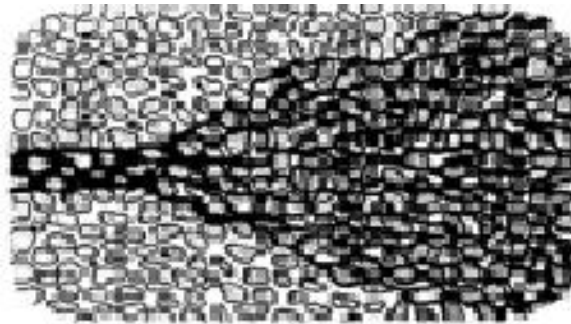
۴-۲- مکانیزم های انتقال جرم

در مبحث مربوط به آلودگی آب های زیرزمینی آشنایی با تئوری حرکت آلاینده های موجود در آب های زیرزمینی بسیار مفید می باشد. در مطالعه شیمی آب، فرآیندهایی که سبب انحلال مواد در آب می شوند مورد بررسی قرار می گیرند. فرآیندهایی که سبب حرکت آلاینده ها در سیستم جریان آب زیرزمینی می شوند بسیار پیچیده اند. مکانیزم حرکت آلاینده ها را می توان به صورت ریاضی بیان نمود اگر چه در پاره ای موارد به درستی نمی توان فهمید که چه اطلاعات و داده های صحرائی مورد نیاز است تا معادلات تئوری اعمال گردند. به طور کلی فرآیندهای فیزیکی مؤثر بر انتقال آلاینده ها به شرح ذیل هستند:

۴-۲-۱- پراکندگی

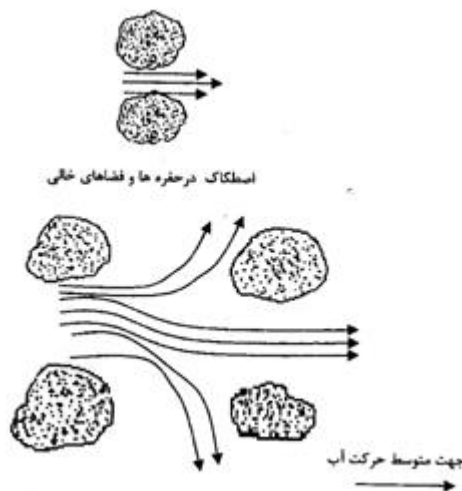
پدیده پراکندگی سبب رقت ماده آلاینده شده و موجب کاهش غلظت آن می گردد. پراکندگی یک آلاینده در سیستم جریان سیال اساساً ناشی از هتروژن بودن محیط جریان می باشد [۲۶]. همانگونه که

شکل ۴-۱ نشان می دهد پدیده پراکندگی از توزیع آماری مسیرهای جریان و سرعت های جریان در اطراف مواد هتروژن محیط متخلخل ناشی می شود.



شکل ۴-۱- نقش توزیع آماری مسیرهای جریان در اطراف مواد هتروژن محیط حرکت آلاینده در ایجاد پدیده پراکندگی [۲۶].

فرآیند پراکندگی دارای دو مولفه است. مولفه اول پراکندگی مکانیکی و مولفه دوم پخش یا نفوذ مولکولی نامیده می شود. وقتی یک آلاینده در محیط آبهای زیرزمینی حرکت می کنند با آبهای غیر آلوده مخلوط می شود که نهایتاً موجب رقیق شدن ماده آلاینده در جهت حرکت آبهای زیرزمینی می شود. پراکندگی مکانیکی در نتیجه تغییرات سرعت آبهای زیرزمینی در محیط متخلخل حاصل می شود. این تغییرات ممکن است در مقیاس میکروسکوپی از اصطکاک بین ذرات محیط متخلخل و سیال و همچنین در نتیجه انحناء خطوط جریان حاصل شود (شکل ۴-۲)



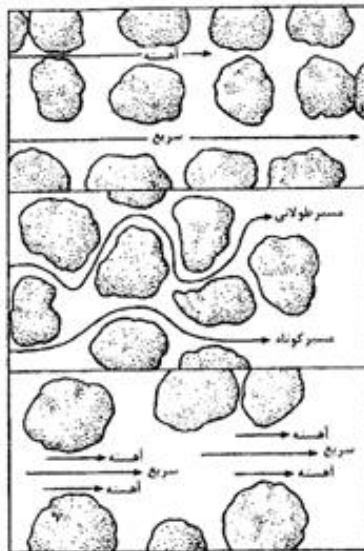
شکل ۴-۲- عواملی که سبب ایجاد پراکندگی مکانیکی می شوند [۲۶]

اگر پراکندگی در امتداد جریان سیال اتفاق می افتد پراکندگی طولی نامیده می شود. اگر پراکندگی در جهت عمود بر مسیر جریان سیال روی دهد پراکندگی جانبی نامیده می شود. سه دلیل اساسی زیر را می توان برای پراکندگی طولی برشمرد:

الف- هنگام حرکت سیال از منافذ محیط متخلخل، سرعت آن در مرکز حفره ها بیشتر از سطوح حاشیه های آن می باشد.

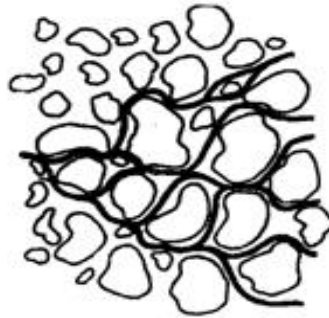
ب - برخی از سیالات مسیرهای طولانی تری را نسبت به بقیه طی می نمایند.

پ - سرعت حرکت سیال در حفره های بزرگتر بیشتر از مورد نظیر در حفره های ریزتر است. این موضوع در شکل ۳-۴ به وضوح نشان داده شده است.



شکل ۳-۴- عواملی که سبب پراکندگی طولی می گردند [۲۶]

دلیل ایجاد پراکندگی جانبی این است که وقتی آب حاوی یک آلاینده در محیط متخلخل حرکت می کند، مسیرهای جریان شکافته شده و به اطراف شاخه دار می شوند. این مورد ممکن است در وضعیت جریان آرام که جریان غالب در آب های زیرزمینی است نیز اتفاق بیفتد. در شکل ۴-۴ این وضعیت نشان داده شده است.



شکل ۴-۴- مسیره‌های جریان در محیط متخلخل که سبب پراکندگی جانبی می شود [۲۶].

۴-۲-۲- پراکندگی مکانیکی

پراکندگی مکانیکی برابر است با حاصل ضرب سرعت خطی متوسط در یک ضریب ثابت که ضریب پراکندگی نامیده می شود.

$$D_m = \alpha v \quad (۴-۱)$$

که در آن :

$$D_m = \text{پراکندگی مکانیکی (m}^2 / \text{s)}$$

$$\alpha = \text{ضریب پراکندگی (m)}$$

$$v = \text{سرعت متوسط خطی (m/s)}$$

سرعت متوسط خطی (v) توسط رابطه زیر به سرعت دارسی مربوط می شود.

$$v = \frac{U}{n} \quad (۴-۲)$$

که در آن :

$$n = \text{تخلخل}$$

$$U = \text{سرعت دارسی (m/s)}$$

۴-۲-۳- پدیده پخش

پدیده پخش یا پراکنش مولکولی از گسترده شدن یک ماده آلاینده در نتیجه گرادیان های غلظت حاصل می گردد. با استفاده از این فرآیند هم گونه های یونی و هم گونه های مولکولی محلول در آب های زیرزمینی از نقاط با غلظت بالا به سمت نقاط با غلظت پائین تر حرکت می نماید. نقش فرآیند پخش، گستردگی ماده آلاینده در تمام جهت ها و در پاسخ این گرادیان های غلظت می باشد. فرآیند پخش را می توان به طور ریاضی با استفاده از قانون اول فیک بیان کرد. قانون اول فیک برای فرآیند پخش حرکت یک آلاینده را تحت شرایط پایا شرح می دهد و به صورت زیر نوشته می شود:

$$F = -D_{dif} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (۳-۴)$$

که در آن :

$$D_{dif} = \text{ضریب پخش (} m^2 / s \text{)}$$

$$F = \text{فلاکس جرمی ماده آلاینده بر واحد سطح بر واحد زمان (} kg / m^2 .s \text{)}$$

$$C = \text{غلظت ماده آلاینده (} kg / m^3 \text{)}$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \text{گرادیان غلظت که در جهت پخش منفی می باشد.}$$

علامت منفی در معادله ۳-۴ نشان دهنده حرکت ماده آلاینده از غلظت های بیشتر به غلظت های کمتر می باشد.

برای کاتیونها و آنیونهای اصلی موجود در آب از قبیل Na^+ ، k^+ ، mg^{2+} ، ca^{2+} ، Cl^- ، Hco_3^- و so_4^{2-} ضریب پخش در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد بین 1×10^{-9} تا 2×10^{-9} متر مربع بر ثانیه متغیر است [۲۶]. در سیستم هایی که غلظت ماده آلاینده با زمان تغییر می کند، قانون دوم فیک استفاده می شود.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{dif} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (۴-۴)$$

که در آن:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{تغییر غلظت ماده آلاینده با زمان}$$

ضریب پخش برای یک یون در محیط متخلخل کوچکتر از مقدار آن در آب می باشد زیرا یون مورد نظر بایستی مسیر طولانی تری را در اطراف ذرات کانی ها طی نماید. با در نظر گرفتن این نکته ضریب پخش موثر (D_{dif}^*) برای جامدات توسط رابطه ۴-۵ محاسبه می شود:

$$D_{dif}^* = \omega D_{dif} \quad (۵-۴)$$

که در آن:

ω = یک مقدار تجربی بوده و مقدار آن بین ۰/۰۱ تا ۰/۵ متغیر است [۲۶].

حدود داده شده برای ω خصوصاً برای آندسته از آلاینده هایی که جذب سطوح کانی ها نمی گردند صادق است. نرخ پخش در حالتی که آلاینده ها جذب سطوح کانی های محیط متخلخل می شوند کمتر از حالتی است که وضعیت جذب وجود ندارد.

برای یک آلاینده این امکان وجود دارد تا در حالتی که آب حرکت نمی کند با استفاده از فرآیند پخش از طریق محیط متخلخل حرکت کند. بنابراین حتی اگر گرادیان هیدرولیکی صفر باشد یک آلاینده می تواند حرکت کند. برای خاک ها و سنگهای با ضریب تراوایی پائین آب با سرعت کمتری حرکت می کند. تحت چنین شرایطی پدیده پخش یا نفوذ ممکن است سبب شود تا یک آلاینده سریع تر از سرعت حرکت آب حرکت نماید. در این حالت پدیده پخش مهمتر از پدیده پهنرفت می باشد که مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۴-۲-۴- پراکندگی هیدرودینامیکی

پراکندگی هیدرودینامیکی از تلفیق اثرات پخش و پراکندگی مکانیکی حاصل می شود و به صورت زیر

بیان می گردد:

$$D_L = \alpha_L v_x + D_{dif} \quad (۶-۴)$$

و یا:

$$D_T = \alpha_T v_y + D_{dif} \quad (۷-۴)$$

که در آن:

$$D_L = \text{پراکندگی هیدرودینامیکی طول (m}^2/\text{s)}$$

$$D_T = \text{پراکندگی هیدرودینامیکی عرضی (m}^2/\text{s)}$$

$$\alpha_L = \text{ضریب پراکندگی طولی (m)}$$

$$\alpha_T = \text{ضریب پراکندگی عرضی (m)}$$

$$v_x = \text{سرعت متوسط خطی در جهت X (m/s)}$$

$$v_y = \text{سرعت متوسط خطی در جهت Y (m/s)}$$

$$D_{dif} = \text{ضریب پخش مولکولی (m}^2/\text{s)}$$

پراکندگی هیدرودینامیکی طولی (D_L) ۵ تا ۲۰ برابر بزرگتر از پراکندگی هیدرودینامیکی عرضی (D_T) می باشد [۲۶].

۴-۲-۵- پهنرفت

فرآیند انتقال یک آلاینده در اثر حرکت آب زیرزمینی پهنرفت نامیده می شود. سرعت آب در محیط متخلخل مطابق قانون دارسی از معادله پتانسیل نتیجه می شود. جریان (فلاکس) پهنرفت (F_1) از رابطه زیر به دست می آید:

$$F = v_{x_j} nC \quad (۸-۴)$$

که در آن:

v_{x_j} = بردار سرعت خطی در محیط متخلخل و دارای مؤلفه های v_x و v_y در یک حالت دو بعدی است.

n = تخلخل

آلاینده هایی که تحت تأثیر فرآیند پهنرفت انتقال می یابند با همان سرعت جریان آب حمل و جابجا می شوند. با ترکیب فرآیند های پراکندگی و پهنرفت، فلاکس جرمی در جهت های X و Y به قرار زیر هستند:

$$F_x = v_x nC - nD_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (9-4)$$

$$F_y = v_y nC - nD_y \frac{\partial C}{\partial x} \quad (10-4)$$

که در آن:

$$v_x nC = \text{فلاکس پهنرفت در جهت X}$$

$$v_y nC = \text{فلاکس پهنرفت در جهت Y}$$

$$D_x = \text{پراکندگی هیدرودینامیکی در جهت X}$$

$$D_y = \text{پراکندگی هیدرودینامیکی در جهت Y}$$

۴-۲-۶- معادله نفوذ-پهنرفت

برای محیط های متخلخل که در آنجا حرکت آب مطرح است، معادله انتقال ماده آلاینده با هر دو فرآیند های پهنرفت و پخش قابل توجیه است. معادله ای که هر دو خاصیت ها را شامل می شود، معادله پخش - پهنرفت نامیده می شود. شکل یک بعدی این معادله به صورت زیر می باشد:

$$n \frac{\partial C}{\partial t} = nD_{dif} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - nv_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (11-4)$$

و یا:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{dif} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (12-4)$$

عبارت اول سمت راست معادله ۴-۱۲ انتقال جرم، مربوط به پدیده پخش و عبارت دوم مربوط به پدیده پهنرفت است.

۴-۲-۷- معادله پراکندگی - پهنرفت

فرآیند پخش به تنهایی قادر به توجیه کل پدیده مخلوط شدن نیست از این رو در نظر گرفتن پدیده پراکندگی مکانیکی در بسیاری از محیط های متخلخل حائز اهمیت است. پراکندگی هیدرودینامیکی هر دو پدیده مخلوط شدن مکانیکی و پخش را شامل می شود. معادله انتقال ماده آلاینده شامل پدیده پراکندگی هیدرودینامیکی به قرار زیر است.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (۴-۱۳)$$

که در آن:

$$D_L = \text{ضریب پراکندگی هیدرودینامیکی طولی (} m^2 / s \text{)}$$

$$v_x = \text{سرعت متوسط آب در محیط متخلخل در جهت } X \text{ (} m / s \text{)}$$

$$C = \text{غلظت ماده آلاینده (} kg / m^3 \text{)}$$

$$t = \text{زمان (s)}$$

پراکندگی هیدرودینامیکی سبب می شود تا غلظت یک آلاینده با دور شدن از منبع تولید آن کاهش پیدا کند. ماده آلاینده در جهت حرکت آب در محیط متخلخل بیشتر پخش و توزیع می یابد تا در جهت عمود بر آن. زیرا قابلیت پراکندگی طولی بزرگتر از قابلیت پراکندگی عرضی می باشد.

۴-۲-۸- انتقال جرم با واکنش

آلاینده ها ضمن عبور در محیط متخلخل ممکن است تحت تأثیر واکنش های شیمیایی نیز قرار گیرند. این واکنش ها می توانند بین آلاینده ها و محیط متخلخل یا بین جرم ماده آلاینده و سیال بین فضاهای خالی محیط متخلخل صورت پذیرد. ضمن انتقال، ماده آلاینده ممکن است تولید یا مصرف شود. بنابراین معادله انتقال جرم باید تغییر کند تا عبارات ریاضی مناسب برای تولید یا مصرف ماده آلاینده را شامل گردد. در حالت یک بعدی معادله بقای جرم به صورت زیر بیان می گردد.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \pm \frac{r}{n} \quad (14-4)$$

که در آن:

r = جرم تولید یا مصرف شده بر واحد حجم بر واحد زمان ($smol/m^3$)

۳-۴- مدلسازی فرآیند جذب با ایزوترم خطی

یکی از بارزترین مکانیزم های تبدیل جرم، پدیده جذب می باشد. ساده ترین روش برای منظور نمودن فرآیند جذب، استفاده از ایزوترم خطی زیر است [۱۸].

$$S = K_d C \quad (15-4)$$

که در آن:

K_d = شیب ایزوترم جذب خطی بوده و به ضریب توزیع^۱ معروف است (mL/g)

عبارت نرخ واکنش جذب که با حرف r نشان داده می شود، از رابطه زیر به دست می آید:

$$r = \rho_b \frac{\partial S}{\partial t} = K_d \rho_b \frac{\partial C}{\partial t} \quad (16-4)$$

که در آن:

ρ_b = چگالی جرمی خشک

t = زمان

با قرار دادن نرخ واکنش در معادله انتقال جرم (معادله ۴-۱۴)، معادله زیر به دست می آید:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_b}{n} K_d \frac{\partial C}{\partial t} \quad (17-4)$$

با تغییر عبارت ها در معادله ۴-۱۷ معادله زیر نتیجه می شود:

$$\left(1 + \frac{\rho_b K_d}{n}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (18-4)$$

عبارت داخل پرانتز در معادله ۴-۱۸ عامل تأخیر نامیده می شود و با حرف R نشان داده می شود.

¹ - Distribution Coefficient

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{n} \quad (19-4)$$

با قرار دادن معادله ۱۹-۴ در معادله ۱۸-۴، معادله زیر حاصل می گردد.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_x}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{v_x}{R} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (20-4)$$

معادله (۲۰-۴) به صورت زیر نوشته می شود:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (21-4)$$

با در نظر گرفتن شرایط مرزی زیر:

$$\begin{aligned} C(x,t) &= C_0 & x &= 0 \\ C(x,t) &= 0 & t &= 0, \quad x > 0 \\ C(x,t) &= 0 & x &= \infty \end{aligned} \quad (22-4)$$

حل تحلیلی معادله ۲۱-۴ به صورت زیر است:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{Rx - V_x t}{2\sqrt{RD_x t}} \right) + \exp \left(\frac{V_x x}{D_x} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{Rx + V_x t}{2\sqrt{RD_x t}} \right) \right\} \quad (23-4)$$

که در آن:

C_0 = غلظت اولیه ماده آلاینده (mg/L)

v = سرعت متوسط خطی (m/s)

erfc = تابع مکمل خطا [۲۶]

اگر عبارت $\frac{\partial C}{\partial t}$ به طرفین معادله (۲۱-۴) اضافه گردد، معادله زیر حاصل می گردد:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} + (1-R) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (24-4)$$

حال اگر در معادله (۴-۲۳) از عبارت های پهنرفت $(v_x \frac{\partial C}{\partial x})$ و پراکندگی هیدرودینامیکی $(D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2})$ صرف نظر شود و تنها فرآیند جذب خطی مد نظر باشد، عبارت آخر از معادله (۴-۲۳) را می توان به عنوان یک عبارت تولید^۱ در نظر گرفت.

باید به این نکته توجه شود که روش های تحلیلی برای حل مشکلات انتقال جرم زمانی مناسب هستند که شرایط مرزی و اولیه ساده حاکم باشند. فرمول های تحلیلی تنها برای حالاتی که در آنها سرعت آب یکنواخت و محیط متخلخل ایزوتروپ و هموژن باشد، مناسب هستند. به دلیل این محدودیت ها روش های عددی اجزاء محدود، تفاوت های محدود و حجم های محدود می توانند برای حالاتی که مسائل انتقال جرم پیچیده می باشند به کار گرفته شوند.

۴-۴- مدلسازی جذب غیرخطی وقتی فرآیند جذب از سینتیک مرتبه اول پیروی

می کند

با توجه به اینکه در این تحقیق، فرآیند جذب غیرخطی مورد مدلسازی عددی قرار گرفته است، بنابر این معادله دیفرانسیل حاکم بر فرآیند جذب غیرخطی در حالتیکه سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه اول تبعیت می کند، به صورت زیر ارائه می گردد [۲]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\left(\frac{K * k}{1 + K * C}\right)C \quad (۴-۲۵)$$

که در آن:

$$k = \text{ثابت نرخ واکنش (min}^{-1}\text{)}$$

$$K = \text{ثابت جذب}$$

$$C = \text{غلظت اولیه آلاینده در آب (mg / L)}$$

$$t = \text{زمان (min)}$$

^۱-Source term

برای حل عددی معادله ۴-۲۵ تنها یک شرط اولیه که شامل غلظت اولیه آلاینده در سیستم است، مورد نیاز می باشد.

۴-۵- مدل سازی جذب غیر خطی وقتی فرآیند جذب از سینتیک مرتبه دوم پیروی

می کند

همانطور که بیان شد، یکی از متداول ترین مدل های ایزوترم غیر خطی جذب، مدل لانگمویر می باشد که به صورت معادله ۴-۲۵ بیان می شود:

$$\bar{C} = \frac{Q_0 K_L C_i}{1 + K_L C_i} \quad (۲۶-۴)$$

\bar{C} = مقدار جرمی که جذب سطوح جامد می شود (mg/g)

معادله شبه مرتبه دوم حاکم بر سینتیک فرآیند جذب به صورت معادله ۴-۲۷ بیان می شود:

$$\frac{t}{C} = \frac{1}{K_{2,ad} C_i^2} + \frac{1}{C} (t) \quad (۲۷-۴)$$

معادله دیفرانسیل جزئی مرتبه دوم که انتقال یک آلاینده را در سیستم جریان آب زیرزمینی بیان می دارد و در هر دو فرآیند فیزیکی (پهنرفت، نفوذ و پراکندگی) و شیمیایی (مانند جذب) در انتقال و رقیق سازی آلاینده سهیم می باشد، به قرار زیر است.

$$\frac{\partial(\phi C_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_b \bar{C}_i)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_j} (D_{jk} \frac{\partial C_i}{\partial x_k}) - \frac{\partial}{\partial x_j} (q_j C_j) + q_{re} C_i + Sources / Sinks \quad (۲۸-۴)$$

با فرض ثابت بودن q_j ، ϕ ، ρ_b و D_{jk} در رابطه (۲۸-۴) رابطه زیر حاصل می گردد:

$$\phi \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = D_{jk} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x_j^2} - q_j \frac{\partial C_i}{\partial x_j} + q_{re} C_i \pm Sources / Sinks(S) \quad (۲۹-۴)$$

$$i = 1, 2, \dots, n_c$$

که در آن:

$q_j =$ مؤلفه برداری سرعت دارسی (m/s) که توسط رابطه $v_j = -q_j$ با سرعت متوسط خطی در ارتباط است.

$D_{jk} =$ تانسور پراکندگی هیدرودینامیکی (m^2/s) که به ضرایب پراکندگی طولی، α_L و عرض، α_T بر حسب متر و همچنین به ضریب نفوذ مولکولی، D_{dif} بر حسب متر مربع به بستگی دارد.

$$q_{re} = \text{نرخ بارش سطحی (m/s)}$$

$$S = \text{عبارت تولید / مصرف برای آلاینده محلول (mol/m}^3 \cdot \text{s)}$$

اگر رابطه بین غلظت آلاینده در فاز محلول، C_i ، مقدار آن در سطوح جاذب، \bar{C}_i ، مطابق زیر باشد:

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial C_i} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (30-4)$$

با جایگزینی معادله ۴-۲۹ در معادله ۴-۳۰، رابطه زیر بدست می آید:

$$\phi \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_b \left(\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial C_i} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} \right) = D_{jk} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x_j^2} - q_j \frac{\partial C_i}{\partial x_j} + q_{re} C_i \pm S \quad (31-4)$$

با دیفرانسیل گیری از رابطه های ۴-۲۶ و ۴-۲۷، معادلات زیر حاصل می گردد:

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial C_i} = \frac{Q_0 K_L}{(1 + K_L C)^2} \quad (32-4)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = -K_2 (\bar{C}_e - \bar{C}_i) \quad (33-4)$$

با جایگزینی معادلات ۴-۳۲ و ۴-۳۳ در معادله ۴-۳۰ رابطه زیر بدست می آید:

$$\phi \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_b \left(\frac{Q_0 K_L}{(1 + K_L C_i)^2} \right) \cdot K_2 (\bar{C}_e - \bar{C}_i) = D_{jk} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x_j^2} - q_j \frac{\partial C_i}{\partial x_j} + q_{re} C_i \pm S \quad (34-4)$$

پس از مرتب سازی و ناچیز در نظر گرفتن عبارتهای $q_{re} C_i$ ، $D_{jk} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x_j^2}$ و $q_j \frac{\partial C_i}{\partial x_j}$ ، نتیجه به شکلی که

مناسب برای نرم افزار PHOENICS باشد، رابطه ۴-۳۵ بدست می آید:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\rho_b \frac{Q_0 K_L}{(1 + K_L C_i)^2} \cdot K_2 (\bar{C}_e - \bar{C}_i) \pm S \quad (35-4)$$

که در آن:

$$C_i = \text{غلظت اولیه آلاینده در آب (mg/L)}$$

$$K_L = \text{ثابت لانگمویر (mg/L)}$$

$$Q_0 = \text{ماکزیمم ظرفیت جذب}$$

$$K_2 = \text{ثابت سرعت شبه مرتبه دوم (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$$

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

$$\bar{C}_i = \text{مقدار آلاینده جذب شده در حالت تعادل در زمان t (mg/g)}$$

۴-۶- ابزار مدلسازی

چنانچه گفته شد برای مدلسازی فرآیند حذف آلاینده های رنگی و فلزی از پسابهای نساجی به کمک فرآیند جذب از نرم افزار PHOENICS استفاده گردیده است. PHOENICS یک نرم افزار دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) است که می تواند برای شبیه سازی جریان سیال، انتقال حرارت، انتقال جرم و واکنشهای شیمیایی همراه آن و نیز تحلیل تنش ها در جامدات، به کار گرفته شود. با استفاده از این نرم افزار، مشخصات مواد، هندسه و شرایط مرزی به راحتی به عنوان قید، وارد سیستم تحلیل می شوند. این نرم افزار معادله زیر را حل می کند [۱۳].

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \phi) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j \phi) + S_\phi \quad (۴-۳۶)$$

که در آن:

$$\phi = \text{یک متغیر}$$

$$t = \text{زمان}$$

$$\rho = \text{چگالی}$$

$$u_j = \text{مولفه سرعت در جهت } x_j$$

$$\Gamma_\phi = \text{ضریب نفوذ یا پراکندگی برای متغیر } \phi$$

$$S_{\phi} = \text{نرخ تولید یا مصرف متغیر } \phi$$

به منظور بیان کاربرد روش CFD و نرم افزار PHOENICS در مدلسازی فرآیند جذب آلاینده های موجود در پسابها، مخصوصاً پسابهای نساجی، در فصل بعد، این روش برای جذب رنگزاهای سنتزی کالیبره شده و پیش بینی های مدل برای چند جاذب آورده شده است.

فصل پنجم

مدلسازی حذف آلاینده های رنگی از فاز آبی با
استفاده از جاذب های مختلف
کالیبراسیون و پیش بینی مدل

۵-۱- مقدمه

در حال حاضر در پسابهای بسیاری صنایع، رنگها چهره ناخوشایندی را برای رودخانهها و دیگر اکوسیستمهای طبیعی ایجاد کردهاند. پسابهای رنگی آلی، حاصل از فرآیندهای صنعتی صنایع نساجی، کاغذ سازی، پلاستیک سازی، چرم سازی، صنایع غذایی و کارخانجات فرآوری مواد معدنی هستند [۲۲]. آبهای آلوده شده با رنگزاهای موجود در پسابهای صنایع مذکور، نگرانی اصلی محققین در چند دهه اخیر می‌باشند. در خروجی پساب نساجی علاوه بر رنگها، امکان وجود ترکیبات دیگری چون پلی‌اکریلاتها، فسفوناتها و عوامل ضد لخته و... نیز می‌باشد. این نوع رنگزاهای علاوه بر این آلودگیها، ممکن است تجزیه شوند و ترکیبات سرطانزا و سمی تولید کنند [۱۸].

برای حفظ تعادل اکولوژیکی، حذف رنگ و سایر آلاینده‌های سمی از خروجی پساب نساجی ضروری است، لذا حذف رنگ به اندازه حذف مواد شیمیایی آلوده کننده بی‌رنگ مهم است. لذا قانونمند نمودن موضوع حذف رنگ از خروجی پساب صنایع به شدت در حال افزایش است. رنگها به جهت ساختار پیچیده مولکولی و پایداری در مقابل نور، گرما و تجزیه بیولوژیکی، با روش‌های معمول تصفیه پساب به آسانی حذف نمی‌شوند [۱۸].

یکی از روشهای قدرتمند و با هزینه کم برای رنگبری رنگزاهای نساجی موجود در آبهای سطحی و زیرزمینی، استفاده از روش جذب سطحی می‌باشد [۱۸]. در چند دهه اخیر محققین تلاشهای بسیاری در جهت حذف این رنگزاهای از پساب صنایع انجام داده‌اند که در این راستا از جاذبهایی از جمله کربن فعال، زئولیت، پوست پرتقال، خاک اره، رسها و دیاتومیت استفاده کرده‌اند [۱۸].

خروج آلاینده‌های فلزی، بصورت پسابهای صنعتی و ورود آنها به رودخانهها در بسیاری صنایع مانند عملیاتهای معدنکاری، صنایع تولید فلزات، تأسیسات آبکاری فلزات و دباغی پوست مشاهده شده است. فلزات سنگین قابل تجزیه نیستند و در بدن موجودات زنده، حفظ و انباشته می‌شوند. و در نهایت باعث بروز بیماریهای مختلف در آنها می‌شوند. فرآیندهایی که برای رفع آلودگی این فلزات وجود دارند عبارتند از رسوب دادن شیمیایی، قطعات فیلتری، تبادل یونی، استفاده از کربن فعال و در نهایت فرآیند همنشینی/

جاذب. در این راستا تکنولوژیهای تغییرپذیر یا جاذبها برای دفع آلودگی رودخانه‌ها بواسطه فلزات سنگین هم از لحاظ هزینه و هم از لحاظ بازدهی مفید می‌باشند. هزینه پارامتر بسیار مهمی برای بکارگیری و استفاده از جاذب است. از طرفی همواره مدلسازی به عنوان یک ابزار پیش بینی و طراحی مقرون به صرفه و کم هزینه پذیرفته می‌شود. در واقع لزوم ساخت مدل‌های ریاضی برای آلاینده‌های زیست محیطی، درک بهتر از انتقال مواد شیمیایی از طریق کمی کردن واکنشها، مشخصات و انتقالات این مواد و تعیین غلظتهای مؤثر آلاینده‌ها بر روی ارگانسیم‌های آبی و یا حیات انسانها در گذشته، حال یا آینده است. در این تحقیق روش جدیدی جهت مدلسازی تصفیه مواد رنگی از پسابهای نساجی ارائه شده است. مدلسازی به روش عددی اجزاء محدود و به کمک نرم افزار PHOENICS [۱۳] که یک نرم افزار دینامیک سیالاتی است، انجام شده است. این روش برای جاذب‌های مختلفی از جمله پوست پرتقال، پوست سویا، پوست بادام و خاک اره و به صورت خاص جاذب دیاتومیت که در این پایان نامه تمرکز بیشتری روی آن بوده است، مورد بررسی قرار گرفته است.

لازم به ذکر است که در مدلسازی‌های بیان شده در این فصل، با توجه به معادله ریاضی حاکم بر جذب غیر خطی و با در نظر گرفتن سینتیک شبه مرتبه دوم، برای ترم‌های اضافی در معادله که قابل حل با مدل PHOENICS نبود، در گروه ۱۳ روتین (زیر برنامه) GROUND کد نویسی لازم برای ترم‌های اضافی به صورت ترم‌های تولید / مصرف انجام پذیرفت (پیوست).

۵-۲- کالیبراسیون مدل

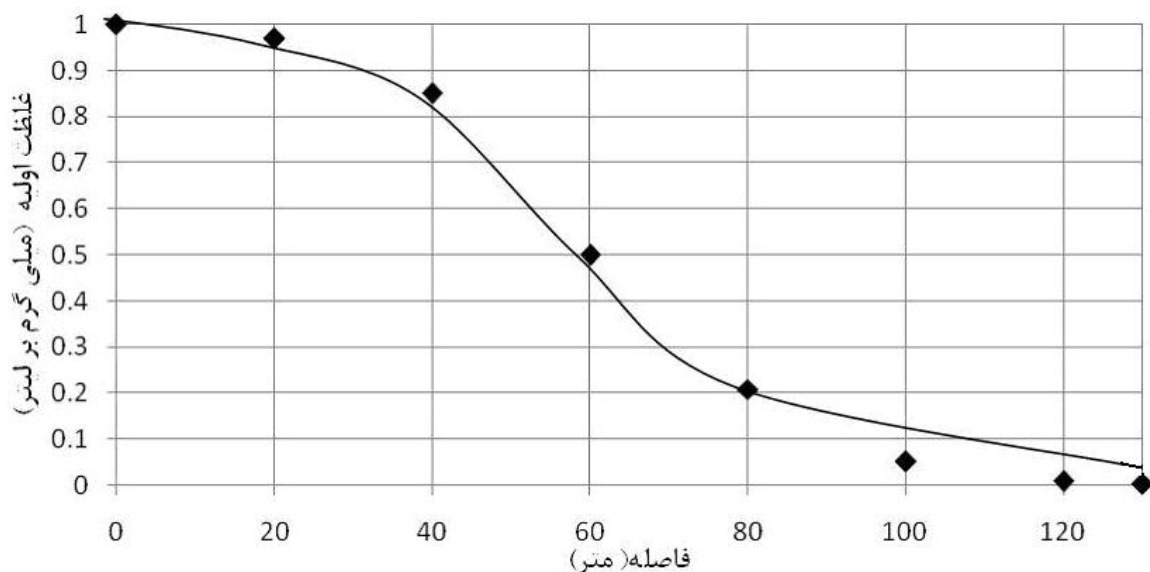
قبل از انجام مدلسازی عددی حجم‌های محدود برای تصفیه پساب‌های حاوی آلاینده‌ها، مدل ابتدا برای یک مشکل زیست محیطی کالیبره شد، این مدل شامل انتقال یک ماده آلاینده در سیستم جریان آب‌های زیر زمینی شامل فرآیندهای پهنرفت، پراکندگی و واکنش تبادل یونی خطی است.

در این مثال، طول مدل ۱۳۰ متر در نظر گرفته شده که غلظت اولیه آلاینده در آن صفر است. غلظت آلاینده در آب ورودی 1 mol/kg w و سرعت آب در منافذ محیط متخلخل مدل $4.75 \times 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}}$

است. ضریب پراکندگی (α_L) برابر ۵ متر می باشد. ضریب نفوذپذیری صفر و زمان شبیه سازی ۴ سال در نظر گرفته شد. مدلسازی روی آلایند کلر انجام می شود. فاکتور تأخیر کلر ۱ فرض می شود. پراکندگی هیدرودینامیکی به صورت زیر محاسبه می شود:

$$D = \alpha_L v + D_{dif} = 5 \times 4.75 \times 10^{-4} + 0 = -2.4 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{S}$$

نتایج حاصل از مدلسازی با نتایج به دست آمده از معادله تحلیلی (۴-۲۲) مقایسه گردید. در سمت چپ مدل (ورودی مدل) یک شرط مرزی با غلظت ثابت برابر با $C(0, t) = 1.0 \text{ mg/mm}^3$ انتخاب شد. در سمت راست یا خروجی مدل نیز یک شرط مرزی با غلظت ثابت برابر $C(\infty, t) = 0.0 \text{ mg/mm}^3$ انتخاب گردید. غلظت اولیه در سیستم جریان برابر صفر در نظر گرفته شد ($C(x, 0) = 0.0 \text{ mg/mm}^3$). غلظت های محاسبه شده برای کلر توسط فرمول تحلیلی (۴-۲۳) با نتایج حاصل از مدلسازی عددی حجم های محدود با نرم افزار PHOENICS در شکل ۵-۱ مقایسه شده اند که توافق کاملاً نزدیک بین غلظت های پیش بینی شده توسط مدل حجم های محدود و روش تحلیلی مشاهده می گردد.



شکل ۵-۱- مقایسه نتایج پیش بینی مدل PHOENICS (خط) و نتایج حل تحلیلی (♦) برای تغییرات غلظت کلر بر

حسب فاصله از منبع

۵-۳- پیش بینی مدل

مدلسازی فرآیند جذب غیر خطی را می توان از دو جهت بررسی کرد، اولاً سینتیک جذب از مرتبه اول پیروی کند و ثانیاً سینتیک جذب از شبه مرتبه دوم پیروی کند که در ذیل به تفکیک آورده شده است.

۵-۳-۱- مدلسازی فرآیند جذب با سینتیک مرتبه اول

در مواردی فرآیند جذب غیر خطی از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می کند که ذیلاً به مدلسازی مثالهایی در این زمینه پرداخته می شود.

۵-۳-۱-۱- مدلسازی فرآیند جذب آلاینده ها با استفاده از پوست سویا (SMH)

پوست سویا به عنوان یک محصول جانبی کشاورزی در زمینه حذف آلاینده های اسیدی و مستقیم از محلولهای آبی مورد توجه قرار گرفته است. آزمایش جذب در غلظت 50 mg/L از محلول آلاینده و مقدار بهینه پوست سویا برای رنگزای مستقیم 80 ، 0.3 g/L و برای اسید آبی 92 و رنگزای مستقیم 81 ، 0.6 gr/L و برای اسید قرمز 14 ، 0.7 gr/L بوده و در pH مساوی 2 و دور همزدن 200 rpm و دمای $20 \pm 1^\circ \text{C}$ در 24 ساعت، غلظت تعادلی حاصل شد و تغییرات جذب دو نمونه در فواصل زمانی ثابت (30 ، 45 ، 60 و 120 دقیقه) در طول فرآیند جذب اندازه گیری شد [۳۴]. غلظت اسید آبی 92 و رنگزای مستقیم 80 پس از 5 دقیقه و غلظت اسید قرمز 14 و رنگزای مستقیم 81 پس از 10 دقیقه، به تعادل پایدار رسید [۳۴]. نتایج آزمایشگاهی ایزوترم و سینتیک جذب رنگزاهای به ترتیب در جدول های ۵-۱ و ۵-۲ نشان داده شده اند.

جدول ۵-۱ ضرایب ایزوترم های مختلف برای رنگزاهای DR80، DR81، AB29 و AR14 [۳۴]

نوع آلاینده	Q_0	K_L	R_L	r_1^2	K_F	$1/n$	r_2^2	K_b	q_m	r_3^2
DR80	175.5	1.401	0.014	0.949	146.5	0.053	0.941	-6.033	55.55	0.896
DR81	120.4	1.66	0.011	0.969	85.52	0.099	0.827	2.863	15.68	0.231
AB92	114.9	2.806	0.007	0.856	87.19	0.095	0.853	0.979	69.44	0.977
AR14	109.8	0.519	0.037	0.968	57.82	0.192	0.994	-40.25	62.11	0.987

جدول ۵-۲ ضرایب سینتیک برای شبه مرتبه های اول و دوم [۳۴]

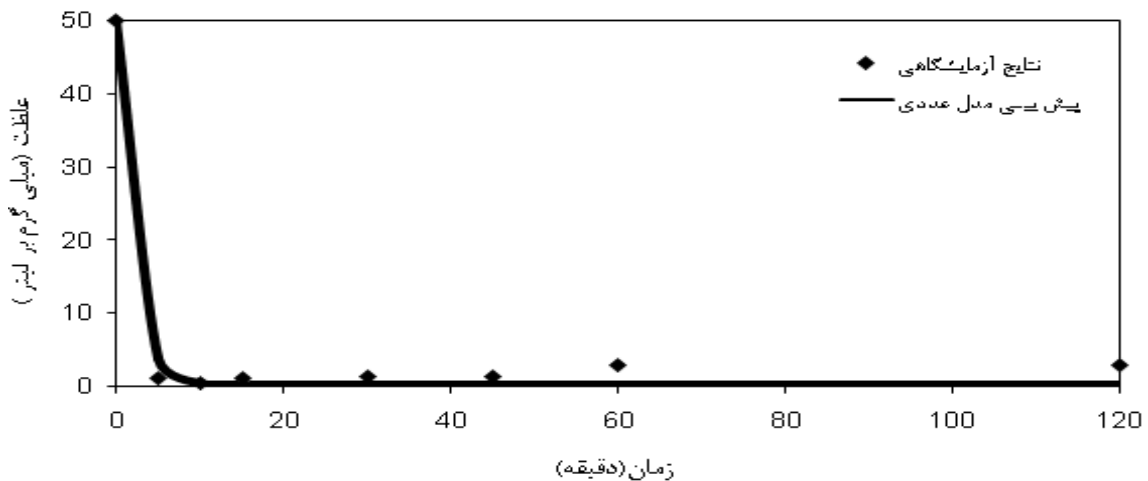
نوع آلاینده	K_1	q_1	r_4^2	K_2	q_e	r_5^2
DR80	0.775	111.249	0.9851	0.0088	185.185	0.9977
DR81	0.529	33.02	0.9952	0.053	105.26	0.9996
AB92	0.0765	13.511	0.3313	0.0152	97.087	0.9996
AR14	0.3312	7.907	0.7304	0.1217	67.568	0.9995

با توجه به جدول ۵-۱، ایزوترم جذب برای رنگزاهای مستقیم ۸۰ و رنگزای مستقیم ۸۱ مدل لانگمویر بوده، رنگزای اسید آبی ۹۲ از مدل BET و سرانجام رنگزای اسید قرمز ۱۴ از مدل فروندلیچ تبعیت می کند. جدول ۵-۲ نشان می دهد که تمامی رنگزاهای از مدل شبه مرتبه اول تبعیت می کنند. ماکزیمم جذب برای رنگزای مستقیم ۸۰، رنگزای مستقیم ۸۱ و اسید آبی ۹۲ بیشتر از ۹۸٪ و برای اسید قرمز ۱۴ برابر ۸۶٪ بوده است.

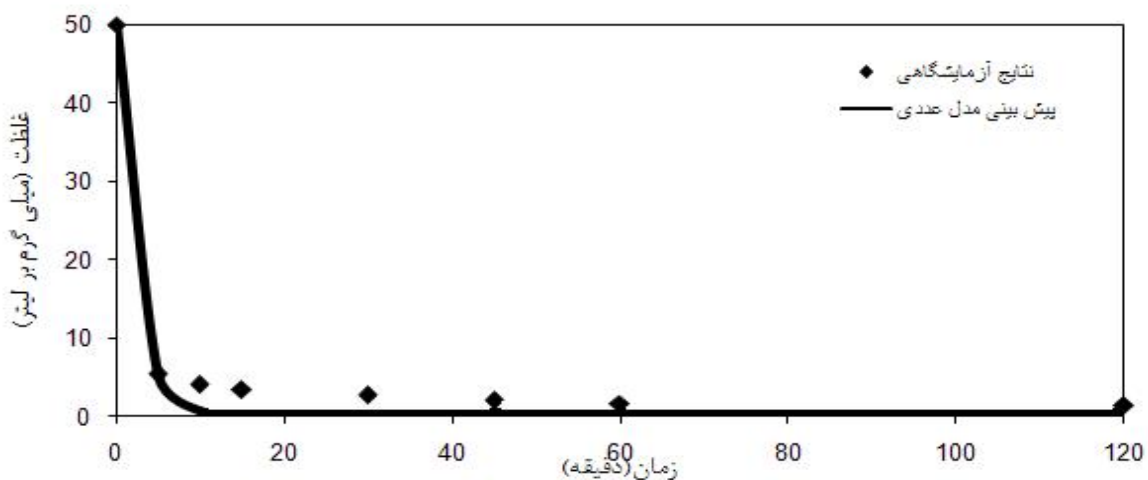
برای مدلسازی عددی حجم های محدود این مسئله یک مش با ۵۰ المان با اندازه های مساوی و به طول ۳۸۰ میلی متر طراحی شد. مدت زمان شبیه سازی ۱۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد. تعداد ۱۰ گام زمانی

انتخاب گردید. در این مدلسازی تنها یک شرط اولیه استفاده شده به این صورت که غلظت اولیه آلاینده در هر المان قبل از آغاز شبیه سازی ۵۰ میلی گرم بر لیتر فرض شد. تعداد تکرارها در مدلسازی ۲۰۰ در نظر گرفته شد.

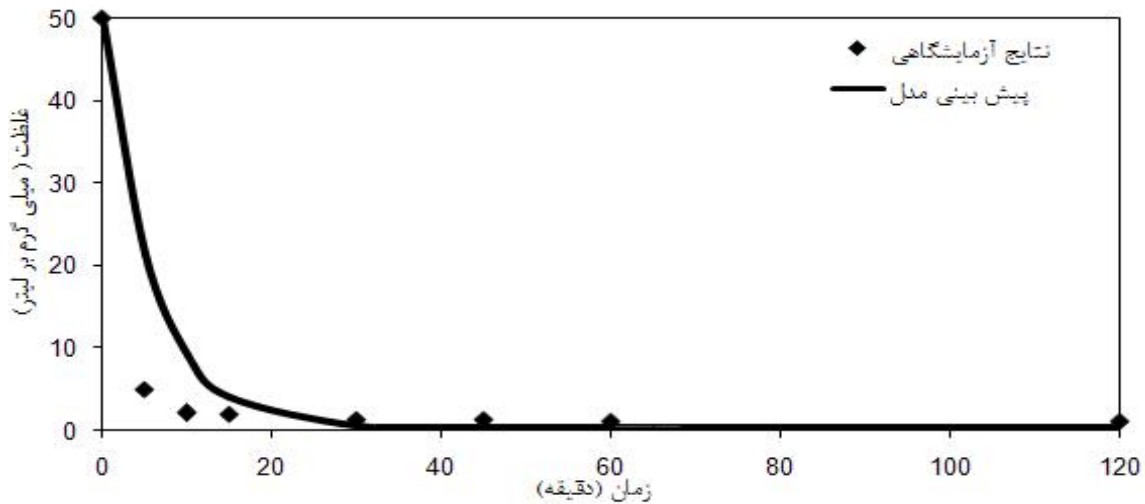
در شکل های ۲-۵ تا ۵-۵ نتایج مدلسازی عددی فرآیند جذب با سینتیک شبه مرتبه اول با نتایج آزمایشگاهی [۳۴]، بترتیب برای رنگزاهای مستقیم ۸۰، مستقیم ۸۱، اسید آبی ۹۲ و اسید قرمز ۱۴ مقایسه شده اند.



شکل ۲-۵- مقایسه نتایج حاصل از مدل PHOENICS با نتایج آزمایشگاهی [۳۴] برای غلظت رنگزای ۸۰ مستقیم در فاز آبی

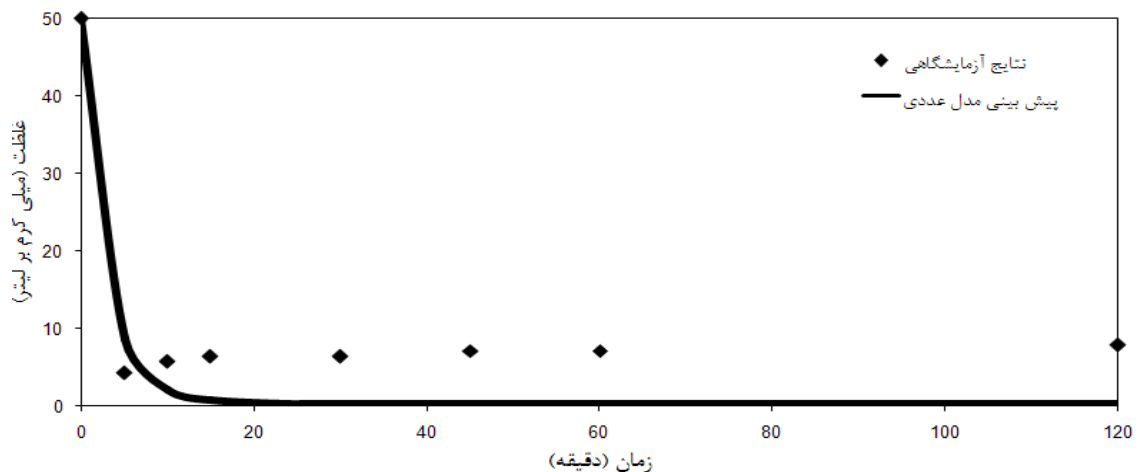


شکل ۳-۵- مقایسه نتایج حاصل از مدل PHOENICS با نتایج آزمایشگاهی [۳۴] برای غلظت رنگزای ۸۱ مستقیم در فاز آبی



شکل ۴-۵- مقایسه نتایج حاصل از مدل PHOENICS با نتایج آزمایشگاهی [۳۴] برای غلظت رنگزای اسید آبی ۹۲ در فاز

آبی



شکل ۵-۵- مقایسه نتایج حاصل از مدل PHOENICS با نتایج آزمایشگاهی [۳۴] برای غلظت رنگزای اسید قرمز ۱۴ در فاز

آبی

همانطور که از شکل های ۲-۵ تا ۵-۵ بر می آید، نتایج مدلسازی عددی فرآیند جذب غیر خطی با نتایج آزمایشگاهی تطابق قابل قبولی نشان می دهد. تقریباً در ۵ تا ۱۰ دقیقه از آغاز فرآیند جذب، غلظت اولیه این رنگزاهای ۵۰ میلی گرم بر لیتر به کمتر از ۱۰ میلی گرم بر لیتر کاهش می یابد. این مقدار کاهش غلظت در خصوص رنگزای اسید قرمز ۱۴ نیز تقریباً دیده می شود (شکل ۵-۵). اما انطباق مناسب بین نتایج مدل و مقادیر آزمایشگاهی برای رنگزای اسید قرمز ۱۴ در غلظت های باقیمانده در زمان های بیش از ۱۰ دقیقه دیده نمی شود. براساس داده های این مدلسازی می توان نتیجه گرفت که SMH، یک جاذب ارزان

قیمت، طبیعی و غیر مضر برای محیط زیست، با ظرفیت جذب نسبتاً بالاست که می تواند به عنوان یک جایگزین برای حذف آلاینده ها از محلولهای آبی حاوی رنگزاهای سنتزی مورد استفاده قرار گیرد.

۵-۳-۱-۲- بررسی فرآیند حذف سرب و کروم از محلولهای آبی با استفاده از

جاذب گل قرمز^۱

گل قرمز باطله تولید شده در صنعت آلومینیوم بوده که در مواردی قابلیت جذب آلاینده های فلزی را نشان داده است. در این کار تحقیقاتی، تأثیر فاکتورهای مؤثر بر روی حذف یونهای فلزی از آب (به عنوان مثال pH، دور همزدن، زمان تماس، اندازه ذرات جاذب و مقدار جاذب و ...) مورد بررسی قرار گرفته است. این ماده قابلیت جذب بالایی از خود نشان داده و نتایج ایزوترم جذب از مدل های لانگمویر و فروندلیچ تبعیت و سینتیک جذب نیز از مدل شبه مرتبه اول پیروی می کند.

نتایج تحقیقات نشان می دهد که گل قرمز می تواند قابلیت مناسبی در حذف Cr^{+6} و Pb^{2+} داشته باشد. دامنه تغییرات غلظت اولیه آلاینده سرب از $4.80 \times 10^{-4} M$ تا $4.83 \times 10^{-4} M$ و برای کروم $9.60 \times 10^{-4} M$ تا $9.60 \times 10^{-3} M$ متغیر است. نتایج مربوط به پارامترهای ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ در جدول ۳-۵ آمده است [۳۵].

جدول ۳-۵- ضرایب ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای جذب سرب و کروم روی گل قرمز [۳۵]

یون فلزی	Q_0	K_L	K_F	$1/n$
Pb^{2+}	3.34×10^4	15.90×10^{-3}	1.45×10^4	0.20
Cr^{6+}	4.36×10^4	0.4×10^{-3}	2.24×10^4	0.31

در این تحقیق مدل سینتیک شبه مرتبه اول برای فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفته است. پارامترهای سینتیک در جدول ۴-۵ خلاصه شده است.

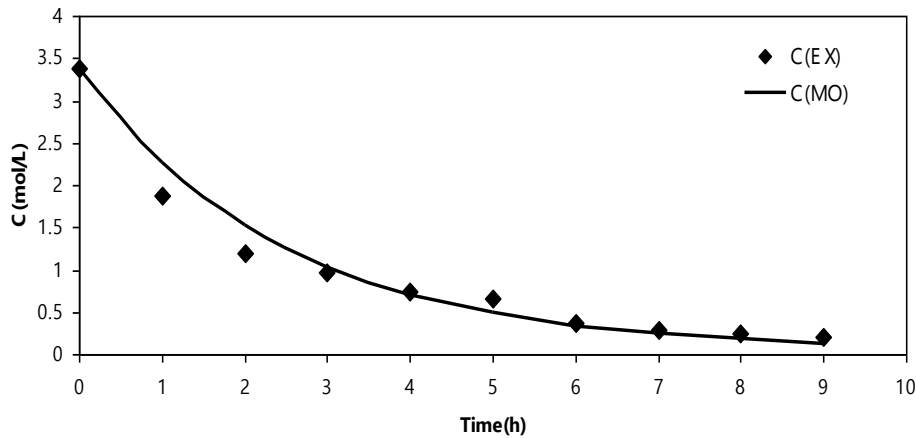
¹ - Red mud

جدول ۴-۵- ضرایب سینتیک برای مدل شبه مرتبه اول [۳۵]

یون فلزی	$K_1 \times 10^3 (\text{min}^{-1})$
Pb^{2+}	1.080
Cr^{6+}	0.615

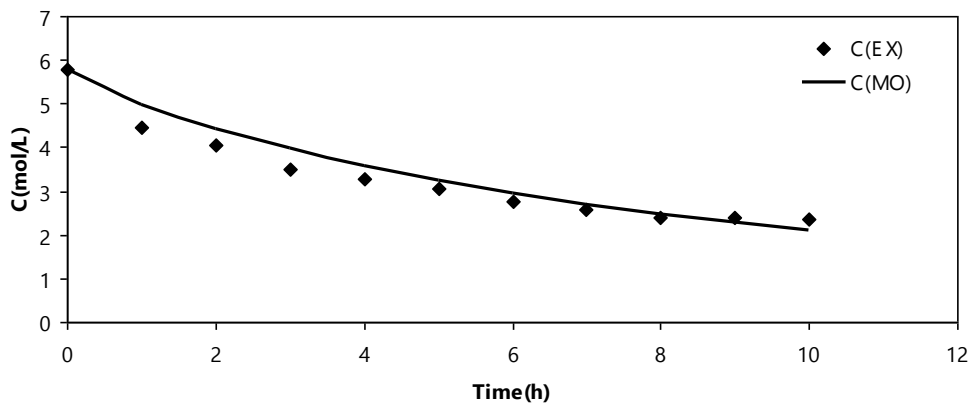
برای مدلسازی عددی حجم های محدود این مسئله دو مش برای Pb^{2+} و Cr^{6+} با ۵۰ المان با اندازه های مساوی و به طول ۳۸۰ میلی متر طراحی شدند. مدت زمان شبیه سازی برای Pb^{2+} ، ۹ دقیقه و برای Cr^{6+} ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد. برای مدلسازی هر دو آلاینده تعداد ۱۰ گام زمانی انتخاب گردید. در این مدلسازی تنها یک شرط اولیه استفاده شده به این صورت که غلظت اولیه در هر المان قبل از آغاز شبیه سازی برای آلاینده Pb^{2+} برابر $3/38 \text{ mg/L}$ و برای آلاینده Cr^{6+} برابر $5/77 \text{ mg/L}$ فرض شد. تعداد تکرارها در مدلسازی ۱۰۰ در نظر گرفته شد.

در شکل های ۵-۶ و ۵-۷ نتایج آزمایشگاهی و مدلسازی عددی برای حذف سرب و کرم از محلولهای آبی با استفاده از جاذب گل قرمز مقایسه شده است. همانطور که مشاهده می شود، نتایج مدلسازی فرآیند جذب دو فلز براساس سینتیک شبه مرتبه اول با نتایج آزمایشگاهی تطابق قابل قبولی نشان می دهد. همانگونه که شکل (۵-۶) نشان می دهد، جاذب گل قرمز توانست پس از مدت زمان ۹ ساعت تقریباً تمام فلز کروم را از فاز آبی جذب نماید. این در حالی است که در مدت زمان مشابه تنها حدود ۵۰ درصد از فلز سرب جذب شده است (شکل ۵-۷).



شکل ۵-۶- مقایسه نتایج حاصل از مدلسازی عددی با نرم افزار PHOENICS با نتایج آزمایشگاهی [۳۵] برای

جذب Cr^{6+} توسط جاذب گل قرمز



شکل ۵-۷- مقایسه نتایج حاصل از مدلسازی عددی با نرم افزار PHOENICS با نتایج آزمایشگاهی [۳۵] برای

جذب Pb^{2+} توسط جاذب گل قرمز

از تلفیق نتایج مدلسازی و داده های تجربی می توان نتیجه گرفت که گل قرمز یک جاذب ارزان قیمت و با ظرفیت بالا است که می تواند برای حذف آلاینده ها از پسابها مورد استفاده قرار گیرد.

۵-۴-۱- مدل سازی فرآیند جذب غیر خطی با سینتیک شبه مرتبه دوم

برای مدل سازی فرآیند جذب غیر خطی با در نظر گرفتن این نکته که سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می نماید، سه مثال زیر بررسی می گردد.

۵-۴-۱-۱- مدل سازی فرآیند جذب آلاینده ها با استفاده از جاذب پوست پرتقال

در اولین مثال، نتایج مدل سازی عددی با استفاده از نرم افزار PHOENICS با نتایج آزمایشگاهی مربوط به جذب رنگزای مستقیم ۸۰ با جاذب پوست پرتقال [۹] مقایسه شده است. ایزوترمهای تعادلی برای جذب این رنگزا با استفاده از پوست پرتقال تحت شرایط آزمایشگاهی بیان شده در فصل اول، در جدول ۵-۵ آورده شده است. این ایزوترمهای تعادلی در دمای ثابت بدست آمده اند [۹].

جدول ۵-۵- ضرایب ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای رنگزای مستقیم ۸۰ [۹]

نوع آلاینده	Q_0	K_L	R^2	K_F	n	r_2^2
DR80	21/05	0/429	0/9997	9/384	4/160	/9549

در این تحقیق هر دو مدل سینتیک شبه مرتبه اول و دوم مورد بررسی قرار گرفته است. پارامترهای سینتیک جذب در جدول ۵-۶ خلاصه شده است.

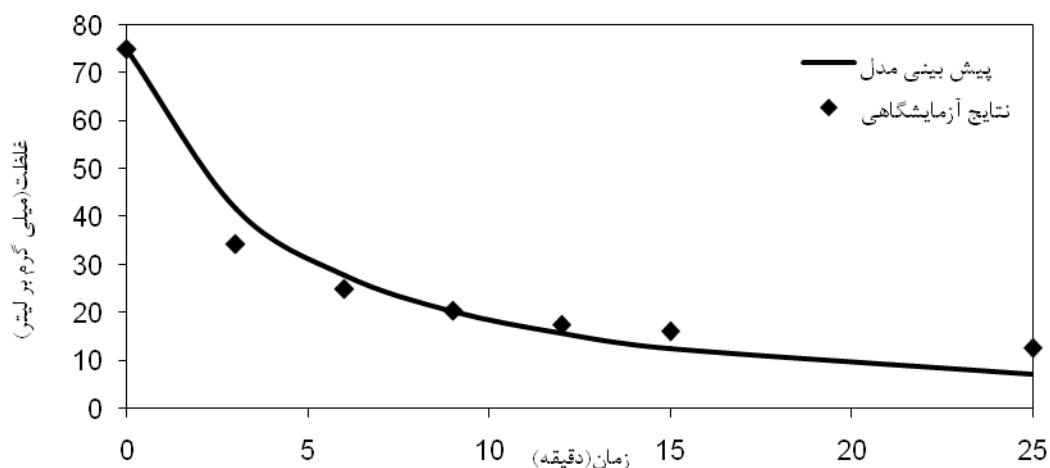
جدول ۵-۶- مدل های شبه مرتبه اول و دوم [۹]

نوع آلاینده	غلظت	$K_{1,ad}$	R^2	$K_{2,ad}$	R_2
DR80	50	0/066	/2854	0/201	/9996

همانطور که مشاهده می شود سینتیک جذب رنگزای مستقیم ۸۰ از مدل شبه مرتبه دوم با ضریب همبستگی بالاتر از ۹۹٪ پیروی می کند.

برای مدلسازی عددی حجم های محدود این مسئله یک مش با ۵۰ المان با اندازه های مساوی و به طول ۳۸۰ میلی متر طراحی شد. مدت زمان شبیه سازی ۲۵ دقیقه در نظر گرفته شد. تعداد گام های زمانی ۸ انتخاب گردید. در این مدلسازی تنها یک شرط اولیه استفاده شده، به این صورت که غلظت اولیه آلاینده در هر المان قبل از آغاز شبیه سازی ۷۵ میلی گرم بر لیتر فرض شد. تعداد تکرارها در مدلسازی ۲۰۰ در نظر گرفته شد.

در شکل ۵-۸ نتایج حاصل از مدلسازی عددی حجم های محدود با نتایج آزمایشگاهی برای جذب رنگزای مستقیم ۸۰ با جاذب پوست پرتقال مقایسه شده است. چنانچه ملاحظه می گردد تطابق مناسب بین نتایج دو روش حاصل شده است.



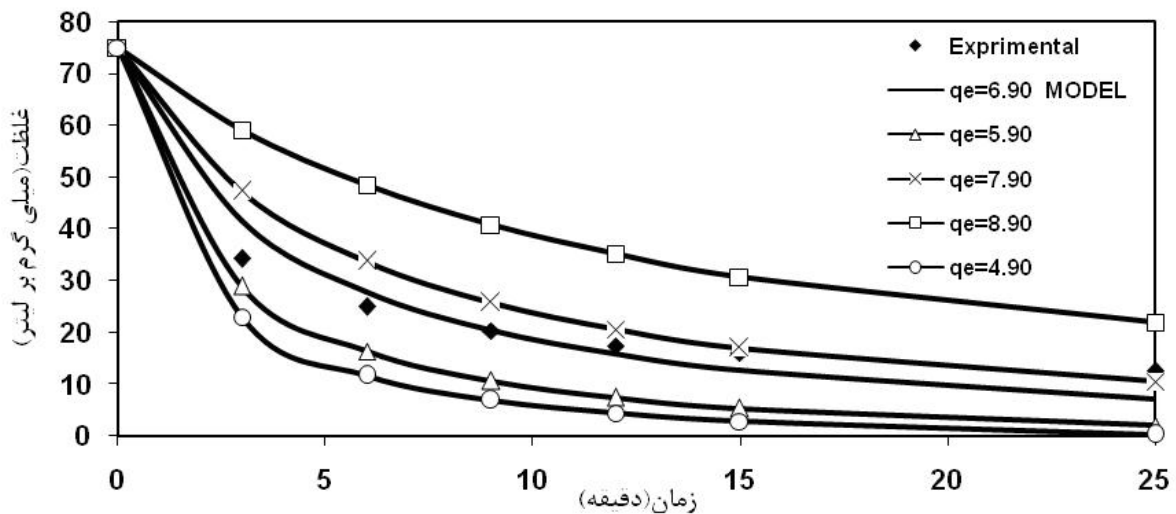
شکل ۵-۸- مقایسه نتایج مدل PHOENICS با نتایج آزمایشگاهی [۹] برای جذب غیر خطی رنگزای مستقیم ۸۰ با جاذب پوست پرتقال

برای مشخص کردن پارامترهای تأثیرگذار در نتایج مدل، حساسیت مدل نسبت به تغییر پارامترهای K_L ، q_e و K_2 مورد بررسی قرار گرفت که به قرار زیرند.

الف- تأثیر پارامتر بار تعادلی روی سطح جاذب (q_e) در حذف رنگزای مستقیم ۸۰

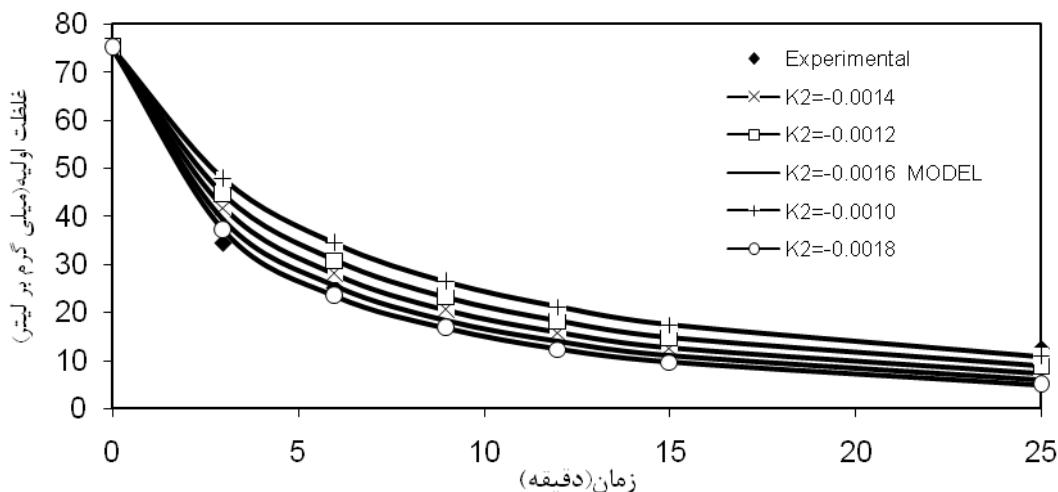
در اولین شبیه سازی، حساسیت مدل نسبت به تغییر پارامتر q_e مورد بررسی قرار گرفت. این پارامتر از مقدار $4/90 \text{ mg/g}$ تا $8/90 \text{ mg/g}$ تغییر داده شد (شکل ۵-۹). همانطور که مشاهده می شود پیش بینی

مدل به ازای q_e برابر $6/90 \text{ mg/g}$ ، بیشترین تطابق را با نتایج آزمایشگاهی داشته است. با توجه به شکل ۹-۵، با افزایش q_e حذف آلاینده از محلول آبی با فرض ثابت بودن سایر پارامترها، کاهش می یابد.



شکل ۹-۵- غلظت رنگزای مستقیم ۸۰ نسبت به زمان به ازای مقادیر متفاوت بار تعادلی روی سطح جاذب (q_e)

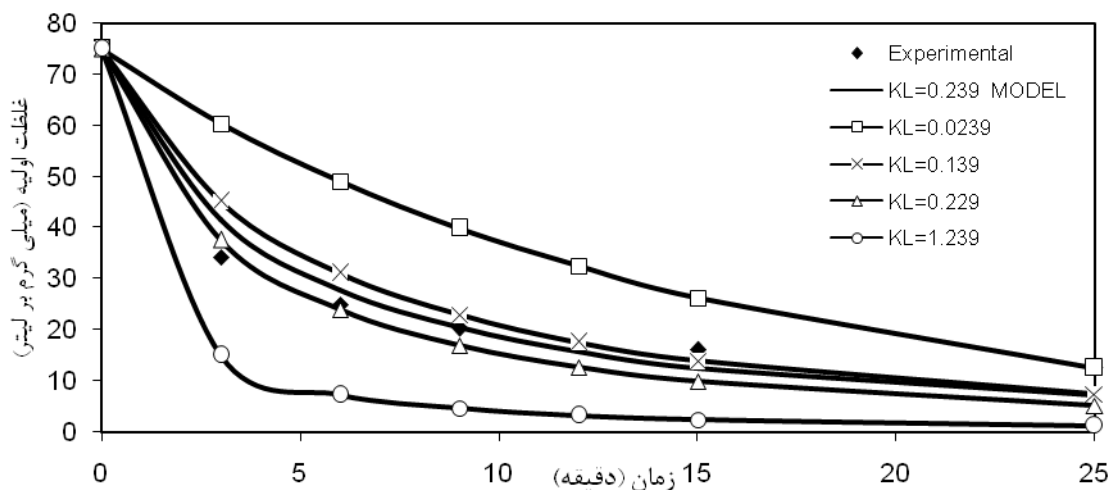
ب- تأثیر پارامتر ضریب سینتیک مرتبه دوم (K_2) در حذف رنگزای مستقیم ۸۰ در دومین شبیه سازی q_e ثابت در نظر گرفته شده و نقش ضریب سینتیک شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات پارامتر K_2 از $0/001 \text{ gr/mgr.min}$ تا $0/0018 \text{ gr/mgr.min}$ بوده است که به ازای مناسب ترین تطابق بین پیش بینی مدل و نتایج آزمایشگاهی حاصل شده است (شکل ۹-۵-۱۰).



شکل ۵-۱۰- غلظت رنگزای مستقیم ۸۰ بر حسب زمان به ازای مقادیر متفاوت ضریب سینتیک شیه مرتبه دوم

ج- تأثیر پارامتر ثابت ایزوترم لانگمویر (K_L) در حذف رنگزای مستقیم ۸۰

آنالیز حساسیت بر روی تغییرات ثابت ایزوترم لانگمویر K_L که تغییرات آن از 0.239 mg/L تا 0 تا $1/239$ است، نشان داد که وقتی $K_L = 0.239$ فرض شود، پیش بینی مدل بهترین همپوشانی را با نتایج آزمایشگاهی خواهد داشت (شکل ۵-۱۱).



شکل ۵-۱۱- غلظت رنگزای مستقیم ۸۰ بر حسب زمان به ازای مقادیر مختلف ثابت ایزوترم لانگمویر

در مطالعه حاضر به بررسی قابلیت و توانایی استفاده از پوست پرتقال در حذف رنگزای مستقیم ۸۰ از محلولهای آبی پرداخته شده است. نتایج نشان داد که فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر پیروی کرده و مدل شبه مرتبه دوم بهتر سینتیک جذب را توجیه می نماید. همانطور که مشاهده شد پیش بینی مدل، در تطابق نسبتاً خوبی با داده های آزمایشگاهی قرار گرفته است. آنالیز حساسیت پارامترهای مدل نشان می دهد که نتایج مدل نسبت به تغییر پارامتر ضریب ایزوترم لانگمویر حساسیت بیشتری داشته است.

۵-۴-۱-۲- مدلسازی فرآیند جذب آلاینده ها با استفاده از جاذب پوست بادام

پوست بادام به عنوان یک جاذب ارزان قیمت و دوستدار محیط زیست برای حذف رنگزای مستقیم ۸۰ از محلولهای آبی، مورد بررسی قرار گرفته است. پس از مخلوط شدن جاذب با آلاینده محلول در آب،

اندازه گیری های آزمایشگاهی در زمان های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ دقیقه از شروع آزمایش جذب صورت گرفته است.

آلاینده در فاز آبی غلظت اولیه ۵۰ mg/L و دمای آزمایش ۲۰°C، دور همزدن ۳۰ تا ۲۰۰ rpm در طی زمان ۳۰۰ دقیقه، ۹۷٪ کاهش داشته است. پارامترهای ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ پوست بادام در حالتی که مخلوطی از پوست داخلی و خارجی مورد استفاده قرار گرفته است، در جدول ۵-۷ آمده است [۲۳].

جدول ۵-۷- ضرایب ایزوترم های جذب برای حذف رنگزای مستقیم ۸۰ توسط پوست بادام [۲۳]

نوع جاذب	ایزوترم لانگمویر			ایزوترم فروندلیچ		
	Q_0	K_L	R_1^2	K_F	n	R_2^2
مخلوطی از پوست بادام داخلی و خارجی	۲۲,۴۲۲	۱,۸۲۱	۰,۹۷۲۶	۱۵,۵۶۳	۷,۳۵۳	۰,۹۲۶۵

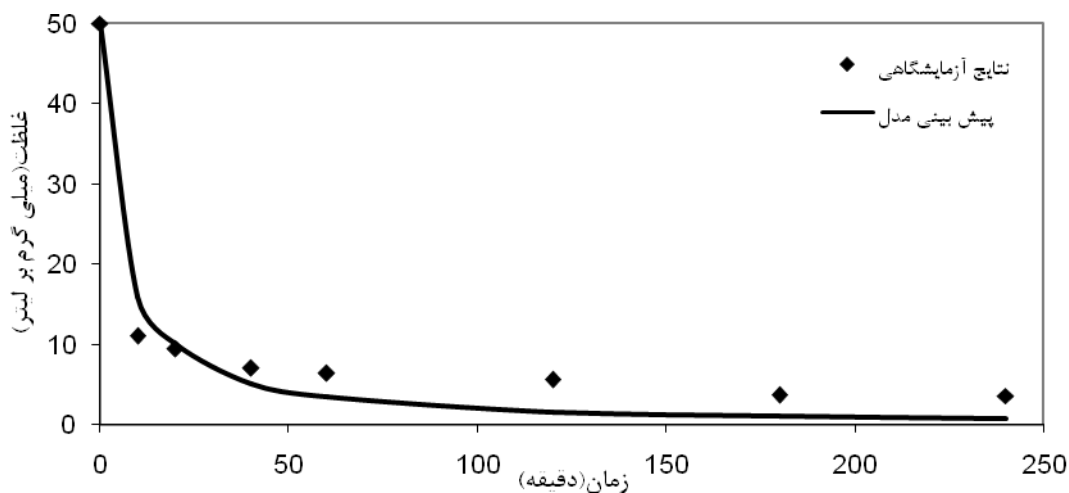
پارامترهای سینتیک جذب در جدول ۵-۸ ارائه شده است:

جدول ۵-۸- پارامترهای سینتیک جذب رنگزای مستقیم ۸۰ [۲۳]

نوع جاذب	غلظت اولیه آلاینده (mg/L)	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
		q_1 (mg/g)	$K_{1,ad}$ (1/min)	R^2	q_e (mg/g)	$K_{2,ad}$ (g/mg min)	R^2
مخلوطی از پوست داخلی و خارجی	50	1.40	1.59×10^{-2}	0.9104	20.49	7.73×10^{-2}	1
	100	11.49	1.87×10^{-2}	0.8188	39.22	9.81×10^{-4}	0.999
	150	16.05	1.61×10^{-2}	0.9697	52.63	5.28×10^{-3}	0.999

برای مدلسازی عددی حجم های محدود این مسئله یک مش با ۵۰ المان با اندازه های مساوی و به طول ۳۸۰ میلی متر طراحی شد. مدت زمان شبیه سازی ۲۴۰ دقیقه در نظر گرفته شد. تعداد گام های زمانی ۱۲۰ انتخاب شد. در این مدلسازی غلظت اولیه آلاینده در فاز آبی ۵۰ میلی گرم بر لیتر انتخاب گردید (شرط اولیه). تعداد تکرارها در مدلسازی ۲۰۰ در نظر گرفته شد.

نتایج آزمایشگاهی و پیش بینی مدل عددی حذف رنگزای مستقیم ۸۰ با استفاده از جاذب پوست بادام در شکل ۵-۱۲ مقایسه شده اند.



شکل ۵-۱۲- مقایسه نتایج حاصل از مدل سازی عددی با نرم افزار PHOENICS و نتایج آزمایشگاهی [۲۳] برای حذف

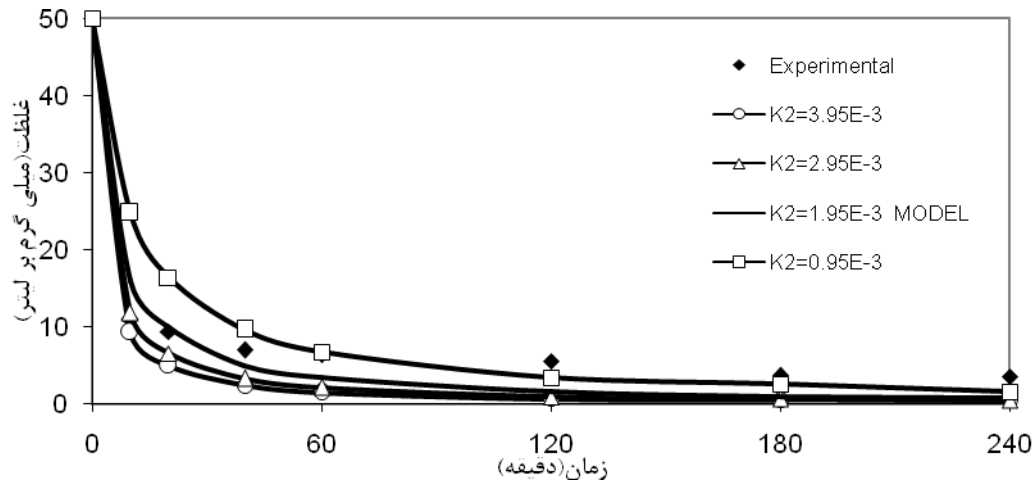
رنگزای مستقیم ۸۰ توسط پوست بادام

برای مشخص شدن مؤثرترین پارامتر در نتایج مدل، حساسیت مدل نسبت به تغییر پارامترهای K_2 ، q_e و K_L مورد بررسی قرار گرفت که به قرار زیر است.

الف- تأثیر پارامتر ضریب سینتیک مرتبه دوم (K_2) در حذف رنگزای مستقیم ۸۰

در اولین شبیه سازی، حساسیت مدل نسبت به تغییر پارامتر K_2 مورد بررسی قرار گرفت. بررسی ها نشان داد که پارامتر ضریب سینتیک مرتبه دوم (K_2) از مقدار ۰/۹۵ gr/mgr.min تا ۳/۹۵ gr/mgr.min

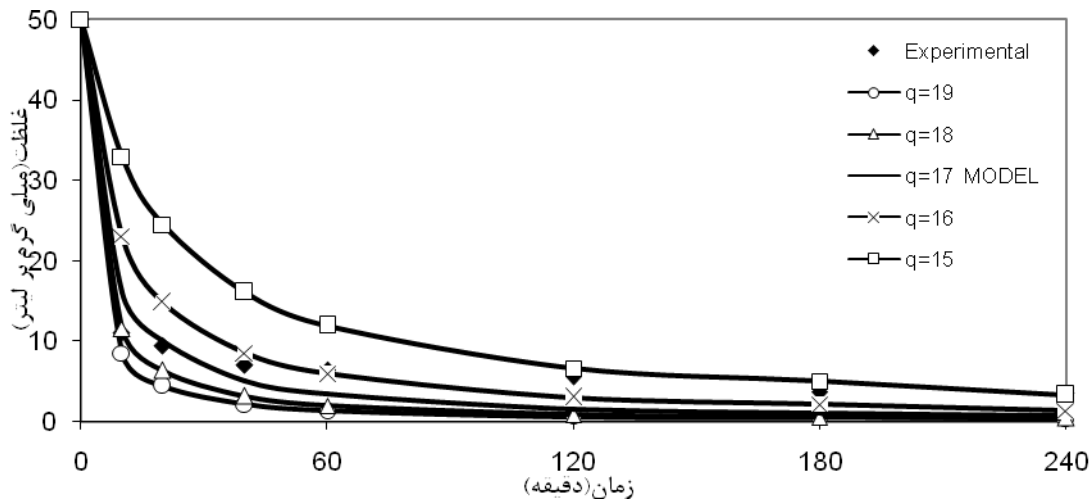
تغییر داده شد. پیش بینی مدل به ازای $K_2 = 1/95 \text{ gr/mgr.min}$ = بیشترین تطابق را با نتایج آزمایشگاهی داشته است (شکل ۵-۱۳).



شکل ۵-۱۳- غلظت رنگزای مستقیم ۸۰ نسبت به زمان به ازای مقادیر متفاوت ضریب سینتیک شبه مرتبه دوم

ب- تأثیر پارامتر بار تعادلی روی سطح جاذب (q_e) در حذف رنگزای مستقیم ۸۰

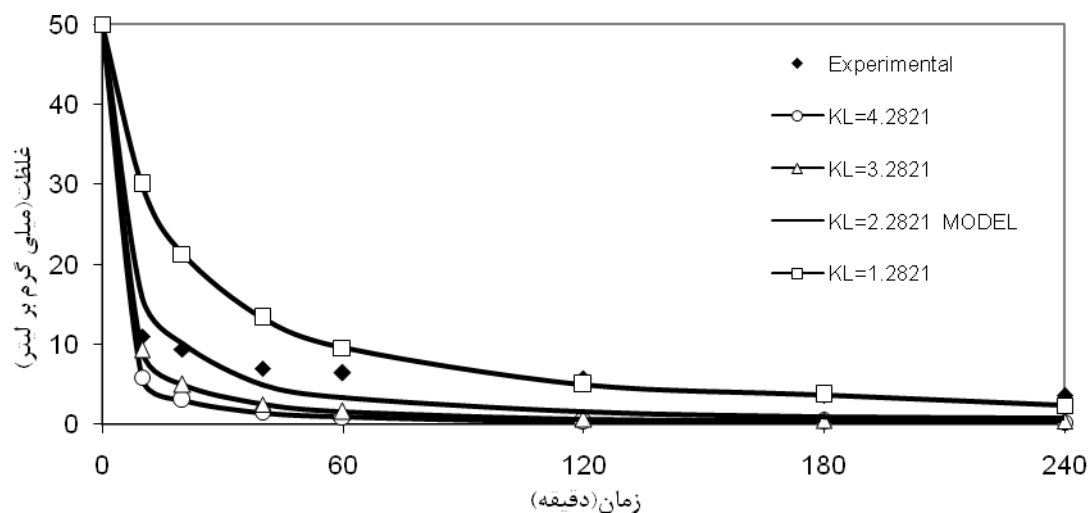
در دومین شبیه سازی K_2 ثابت در نظر گرفته شده و نقش بار تعادلی روی سطح جاذب (q_e) مورد بررسی قرار گرفت. دامنه تغییرات پارامتر (q_e) از مقدار 15 mg/g تا 19 mg/g بوده است (شکل ۵-۱۴). این شکل نشان می دهد که پیش بینی مدل به ازای بار تعادلی روی سطح جاذب (q_e) برابر ۱۷، بیشترین تطابق را با نتایج آزمایشگاهی داشته است. همانگونه که ملاحظه می شود، در زمان های اولیه شروع فرآیند جذب که حذف رنگزای مستقیم ۸۰ با نرخ بیشتری صورت می گیرد، حساسیت مدل به پارامتر q_e بسیار زیاد می باشد.



شکل ۵-۱۴- غلظت رنگزای مستقیم ۸۰ نسبت به زمان به ازای مقادیر متفاوت بار تعادلی روی سطح جاذب (q_e)

ج- تأثیر پارامتر ثابت لانگمویر (K_L) در حذف رنگزای مستقیم ۸۰

آنالیز حساسیت بر روی تغییرات ثابت لانگمویر K_L با دامنه تغییرات آن از $0/۲۸۲۱$ mg/L تا $۴/۲۸۲۱$ mg/L، نشان داد که پیش بینی مدل، زمانی که مقدار $K_L = ۲/۲۸۲۱$ انتخاب می گردد. بهترین همپوشانی را با نتایج آزمایشگاهی داشته است (شکل ۵-۱۵).



شکل ۵-۱۵- غلظت رنگزای مستقیم ۸۰ بر حسب زمان به ازای مقادیر مختلف ثابت ایزوترم لانگمویر

در مطالعه حاضر به بررسی قابلیت و توانایی پوست بادام در حذف رنگزای مستقیم ۸۰ از محلولهای آبی پرداخته شده است. نتایج نشان داد که فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر پیروی کرده و مدل شبه مرتبه دوم بهتر سینتیک جذب را توجیه می نماید. همانطور که مشاهده شد پیش بینی مدل، در تطابق نسبتاً خوبی با

داده های آزمایشگاهی قرار گرفته است. آنالیز حساسیت پارامترهای مدل نشان می دهد که نتایج مدل نسبت به تغییر پارامتر ضریب لانگمویر حساسیت بیشتری داشته است.

۵-۴-۱-۳- مدلسازی فرآیند جذب رنگزاهای با استفاده از جاذب دیاتومیت

دیاتومیت نوعی سنگ رسوبی با رنگ روشن، سبک وزن و شکننده است که از تجمع پوسته سیلیسی گیاهان استوایی موسوم به دیاتومه تشکیل می گردد. هر دیاتومه از یک ذره پروتوپلازما که در دو کفه سیلیسی قرار دارند تشکیل می گردد. این جانداران، تک سلولی هستند که علاوه بر زندگی در آب می توانند در خاکهای مرطوب هم زندگی کنند. سیلیس موجود در پوسته یا اسکلت دیاتومه ها به اوپال شباهت دارد. بعد از مرگ دیاتومه ها، پوسته های سیلیسی با تجمع خود یک ذخیره دیاتومیت را بوجود می آورند. یک ذخیره دیاتومیت از میلیاردها پوسته سیلیسی دیاتومیت تشکیل شده است. وجود حفره های زیاد در اسکلت دیاتومه ها باعث کاهش وزن مخصوص و سبکی دیاتومیت می شود که این خاصیت دیاتومیت، آن را به عنوان یک جاذب مناسب قابل استفاده می کند.

این ماده می تواند بعنوان جاذب مواد شیمیایی خطرناک و کمک در ذخیره و پالایش اسیدهای قوی مورد استفاده قرار گیرد. خاک دیاتومیت به مقدار زیادی در خاورمیانه یافت می شود. دیاتومیت خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر بفردی دارد که آنرا ماده ای پرکاربرد برای جذب آلاینده های آلی و فیلتری مناسب برای جذب مواد صنعتی ساخته است. به همین دلایل لزوم مطالعات فراوان برای جذب آلاینده های رنگی و فلزی از پسابهای صنایع مختلف توسط دیاتومیت احساس می شود.

بدین منظور آزمایش جذب رنگزاهای توسط دیاتومیت با غلظت اولیه آلاینده برابر 50 mg/L ، دمای 30°C با دور همزدن 125 rpm برای جذب رنگزای مستقیم 80 ، رنگزای مستقیم 81 و رنگزای اسید آبی 25 مورد بررسی قرار گرفته است [۱۸]. برای بررسی چگونگی جذب رنگزاهای در سطح دیاتومیت از دو مدل ایزوترم شناخته شده لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. ضرایب ایزوترم خطی برای رنگزاهای اسید آبی 25 ، رنگزای مستقیم 80 و رنگزای مستقیم 81 در جدول ۵-۹ آورده شده است.

مدلسازی فرآیند جذب رنگزهای سنتزی از پساب ها با استفاده از جاذب دیاتومیت

جدول ۵-۹- ضرایب ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ برای رنگزهای اسید آبی ۲۵، رنگزای مستقیم ۸۰ و

رنگزای مستقیم ۸۱ توسط دیاتومیت [۱۸]

نوع جاذب	نوع رنگزا	لانگمویر (Langmuier)			فروندلیچ (Frundlich)			بت (BET)		
		Q_0	K_L	r_1^2	K_f	$1/n$	r_2^2	K_b	q_m	r_3^2
دیاتومیت خام	AB-25	۲۱/۴۱	۰/۱۵۰	۰/۹۶۰۹	۴/۵۲	۰/۴۵	۰/۹۴۴	-۱/۷۰۹	۱/۳۲	۰/۸۱۹۱
	DR-80	۱۳/۳۳	۰/۶۸	۰/۹۷۷	۸/۸۷	۰/۱۱۱	۰/۸۹۹	-۲/۳۷	۰/۹۵	۰/۷۰۶
	DR-81	۴۰	۰/۳۳	۰/۹۵۸	۱۲/۶	۰/۳۵	۰/۹۹۳	۶۳۰	۱۷/۶۴	۰/۹۹۱

ضرایب سینتیک شبه مرتبه اول و دوم برای رنگزای مستقیم ۸۰، ۸۱ و اسید آبی ۲۵ به صورت تابعی از pH محلول در جدول های ۵-۱۰ و ۵-۱۱ و ۵-۱۲ آمده است.

جدول ۴-۱۱- ضرایب سینتیک شبه مرتبه اول و دوم برای رنگزای مستقیم ۸۰ بر حسب تابعی از pH [۱۸]

نوع رنگزا	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
	K_1	q_1	r_1^2	K	q_e	r_2^2
DR80						
pH=۲	۰/۰۰۶۲۲	۲/۱۲۵	۰/۹۱۸۲	۰/۰۴۰۵	۱۰/۲۷	۰/۹۹۹۸
pH=۴	۰/۰۰۵۳	۲/۷۸۲	۰/۸۷۴۳	۰/۰۳۲۴	۹/۴۵۲	۰/۹۹۹۶
pH=۶	۰/۰۰۵۵۳	۲/۷۹۸	۰/۹۱۹	۰/۰۲۹۵	۹/۵۹	۰/۹۹۹۴
pH=۸	۰/۰۰۵۳	۲/۵۱۱	۰/۸۷۵	۰/۰۳۲	۹/۷۲۸	۰/۹۹۹۵
pH=۱۰	۰/۰۰۵۱	-۰/۱۸۵	۰/۷۰۹۲	-۰/۰۸۹۹	۱/۷	۰/۹۸۲۵
pH=۱۲	۰/۰۰۱۶۱	-۰/۲۸۲	۰/۲۱۹۳	-۰/۲۳۶	۰/۷۸۴	۰/۹۸۳۷

مدلسازی فرآیند جذب رنگزاهای سنتزی از پساب ها با استفاده از جاذب دیاتومیت

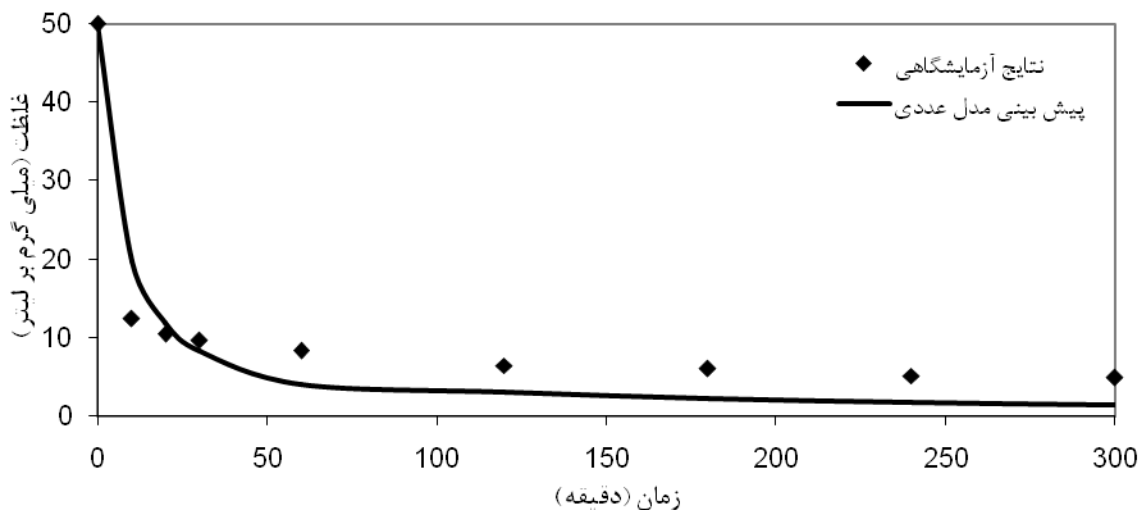
جدول ۴-۱۲- ضرایب سینتیک شبه مرتبه اول و دوم برای رنگزای مستقیم ۸۱ بر حسب تابعی از pH [۱۸]

نوع رنگزا	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
	K_1	q_1	r_1^2	K	q_e	r_2^2
DR81						
pH=۲	۰/۰۰۶۶۸	۴/۹۱۲	۰/۷۹۴	۰/۰۲۰۲	۲۳/۲۶	۰/۹۹۹۹
pH=۴	۰/۰۰۲۵	۷/۸۸	۰/۸۵۲۹	۰/۰۱۸۱	۱۹/۹۶	۰/۹۹۹۷
pH=۶	۰/۰۰۲۵	۷/۷۸	۰/۸۶۸۷	۰/۰۱۷۹	۱۹/۹۶	۰/۹۹۹۶
pH=۸	۰/۰۰۲۸	۷/۳۱	۰/۸۷۹۲	۰/۰۱۸	۱۹/۸	۰/۹۹۹۶
pH=۱۰	۰/۰۰۰۲۱	۸/۰۴۱	۰/۸۹۲۴	۰/۰۱۹۶	۱۹/۰۸	۰/۹۹۹۶
pH= ۱۲				-۱/۴۴۲	۲/۷۳۷	۰/۹۹۹۹

جدول ۴-۱۳- ضرایب سینتیک شبه مرتبه اول و دوم برای رنگزای آبی ۲۵ بر حسب تابعی از pH [۱۸]

نوع رنگزا	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
	K_1	q_1	r_1^2	K	q_e	r_2^2
AB25						
pH=۲	۰/۰۰۱۶۱	۲/۹۵۲	۰/۶۸۰۸	۰/۹۶۳	۱۰/۱۰	۰/۹۹۹۳
pH=۴	۰/۰۰۹۴	۲/۰۴	۰/۹۸۳۳	۰/۰۱۹	۹/۲۷	۰/۹۹۷۹
pH=۶	۰/۰۱۰۱	۳/۴۷۹	۰/۹۲۹۹	۰/۰۱۶۵	۹/۶۲۵	۰/۹۹۷۸
pH=۸	۰/۰۰۷۶	۴/۴۹	۰/۹۶۲	۰/۰۱۲۳	۱۰/۲۴۶	۰/۹۹۷۱
pH=۱۰	۰/۰۰۷۴	۳/۵۳	۰/۹۸۴۶	۰/۰۱۳۸	۸/۹۷	۰/۹۹۳۵
pH=۱۲	۰/۰۰۹۴	۵/۹۸	۰/۹۸۱۳	۰/۰۰۵۸۲	۹/۰۲۵	۰/۹۸۶۸

برای مدلسازی عددی حجم های محدود این مسئله، برای رنگزای مستقیم ۸۰ یک مش با ۱۰۰ المان و برای رنگزای مستقیم ۸۱ و اسید آبی ۲۵ یک مش با ۵۰ المان با اندازه های مساوی و به طول ۳۸۰ میلی متر طراحی شد. مدت زمان شبیه سازی ۳۰۰ دقیقه در نظر گرفته شد. تعداد ۱۵۰ گام زمانی انتخاب گردید. در این مدلسازی تنها یک شرط اولیه استفاده شده به این صورت که غلظت اولیه آلاینده در هر المان قبل از آغاز شبیه سازی ۵۰ میلی گرم بر لیتر فرض شد. تعداد تکرارها در مدلسازی ۲۰۰ در نظر گرفته شد. نتایج آزمایشگاهی و پیش بینی مدل عددی حذف رنگزای مستقیم ۸۰ توسط جاذب دیاتومیت در شکل ۵-۱۶ مقایسه شده اند.

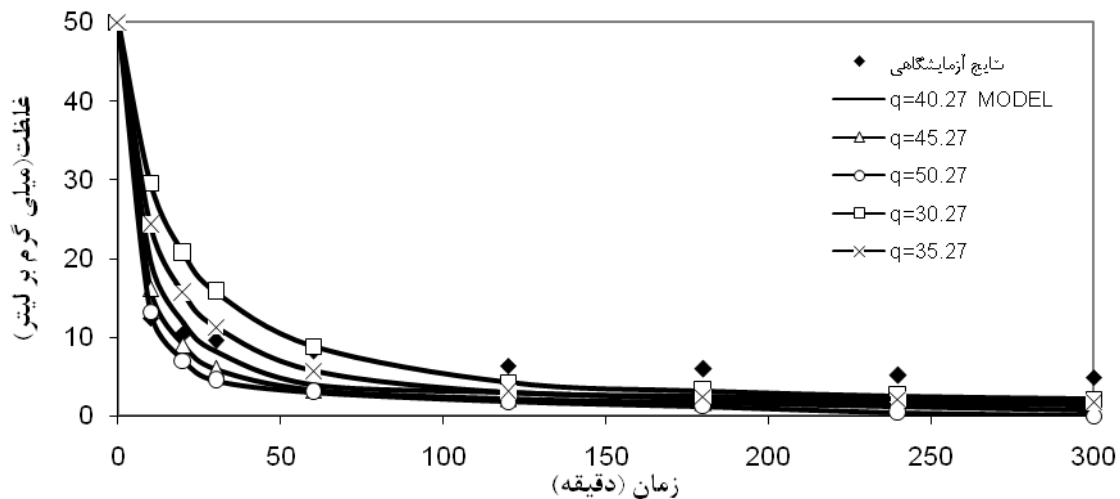


شکل ۵-۱۶- مقایسه پیش بینی مدل عددی PHOENICS با نتایج آزمایشگاهی [۱۸] رنگزای مستقیم ۸۰ با جاذب دیاتومیت

برای مشخص کردن مؤثرترین پارامتر در نتایج مدل PHOENICS برای حذف رنگزای مستقیم ۸۰ از فاز آبی توسط جاذب دیاتومیت، حساسیت مدل نسبت به تغییر پارامترهای K_L ، q_e و K_2 مورد بررسی قرار گرفت که به قرار زیرند:

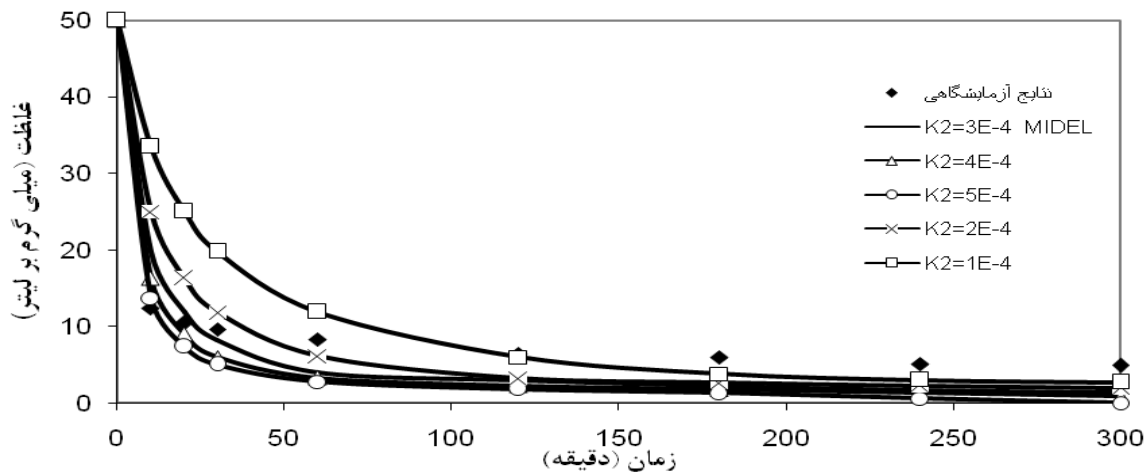
الف- تأثیر پارامتر بار تعادلی روی سطح جاذب (q_e) در حذف رنگزای مستقیم ۸۰

در اولین شبیه سازی، حساسیت مدل نسبت به تغییر پارامتر q_e مورد بررسی قرار گرفت. این پارامتر از مقدار $30/27 \text{ mg/g}$ تا $50/27 \text{ mg/g}$ تغییر داده شد. همانطور که در شکل ۵-۱۷ مشاهده می شود پیش بینی مدل به ازای $q_e = 40/27 \text{ mg/g}$ ، بهترین تطابق را با نتایج آزمایشگاهی دارد.



شکل ۵-۱۷- غلظت رنگزای مستقیم ۸۰ نسبت به زمان به ازای مقادیر مختلف بار تعادلی روی سطح جاذب (q_e)

ب- تأثیر پارامتر ضریب سینتیک شبه مرتبه دوم (K_2) در حذف رنگزای مستقیم ۸۰ در دومین شبیه سازی، q_e ثابت در نظر گرفته شده و نقش ضریب سینتیک شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات پارامتر ضریب سینتیک مرتبه دوم (K_2) از $1 \times 10^{-4} \text{ gr/mgr.min}$ تا $5 \times 10^{-4} \text{ gr/mgr.min}$ بوده است که پیش بینی مدل مناسب ترین تطابق را با نتایج آزمایشگاهی در مقدار $K_2 = 3 \times 10^{-4} \text{ gr/mgr.min}$ داشته است (شکل ۵-۱۸).



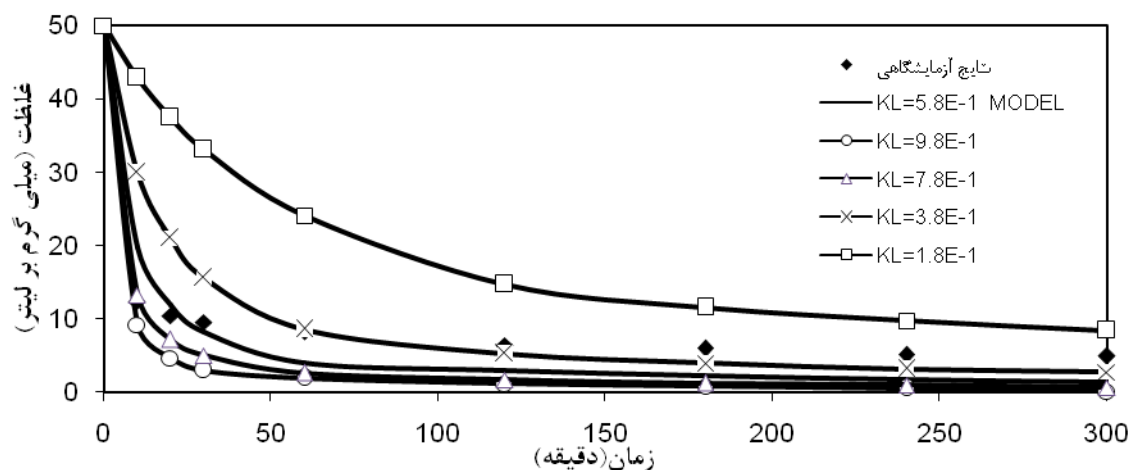
شکل ۵-۱۸- غلظت رنگزای مستقیم ۸۰ بر حسب زمان به ازای مقادیر متفاوت ضریب سینتیک شبه مرتبه دوم

ج- تأثیر پارامتر ثابت ایزوترم لانگمویر (K_L) در حذف رنگزای مستقیم ۸۰

در شبیه سازی سوم q_e و K_2 ثابت فرض شده و آنالیز حساسیت بر روی تغییرات ثابت لانگمویر K_L با

دامنه تغییرات 1.8×10^{-1} تا 9.8×10^{-1} انجام گرفته است. بررسی ها نشان داد که پیش بینی مدل، با

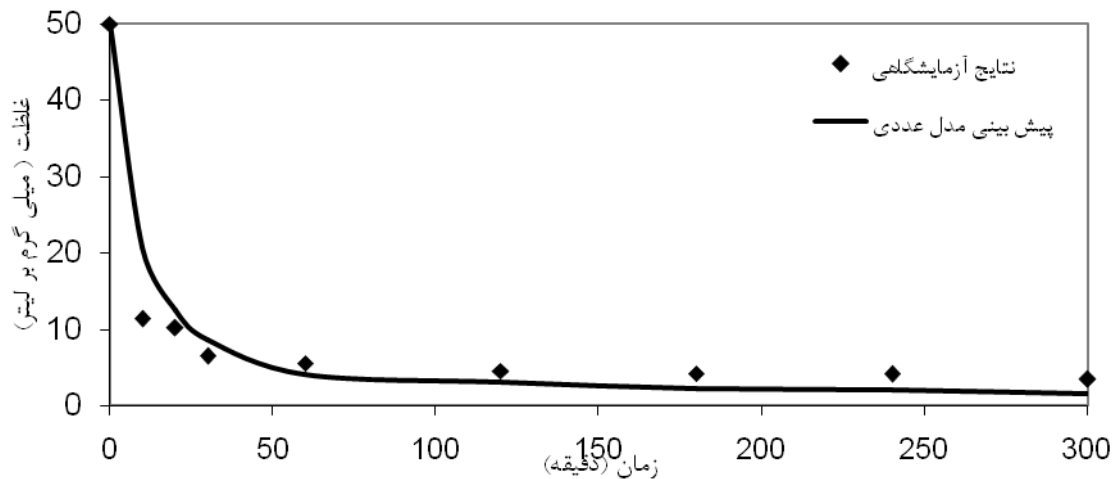
انتخاب $K_L = 5.8 \times 10^{-1}$ بهترین همپوشانی را با نتایج آزمایشگاهی داشته است (شکل ۵-۱۹).



شکل ۵-۲۰- غلظت رنگزای مستقیم ۸۰ بر حسب زمان به ازای مقادیر متفاوت ثابت ایزوترم لانگمویر

برای مدلسازی عددی حجم های محدود فرآیند جذب رنگزای مستقیم ۸۱ یک مش با ۵۰ المان با اندازه های مساوی و به طول ۳۸۰ میلی متر طراحی شد. مدت زمان شبیه سازی ۳۰۰ دقیقه در نظر گرفته شد. تعداد ۱۵۰ گام زمانی انتخاب گردید. غلظت اولیه آلاینده ها در تمامی المان های مدل ۵۰ میلی گرم بر

لیتر فرض شد. تعداد تکرارها در مدلسازی ۲۰۰ در نظر گرفته شد. نتایج آزمایشگاهی و پیش بینی مدل برای جذب رنگزای مستقیم ۸۱ توسط جاذب دیاتومیت در شکل ۵-۲۰ مقایسه شده اند.

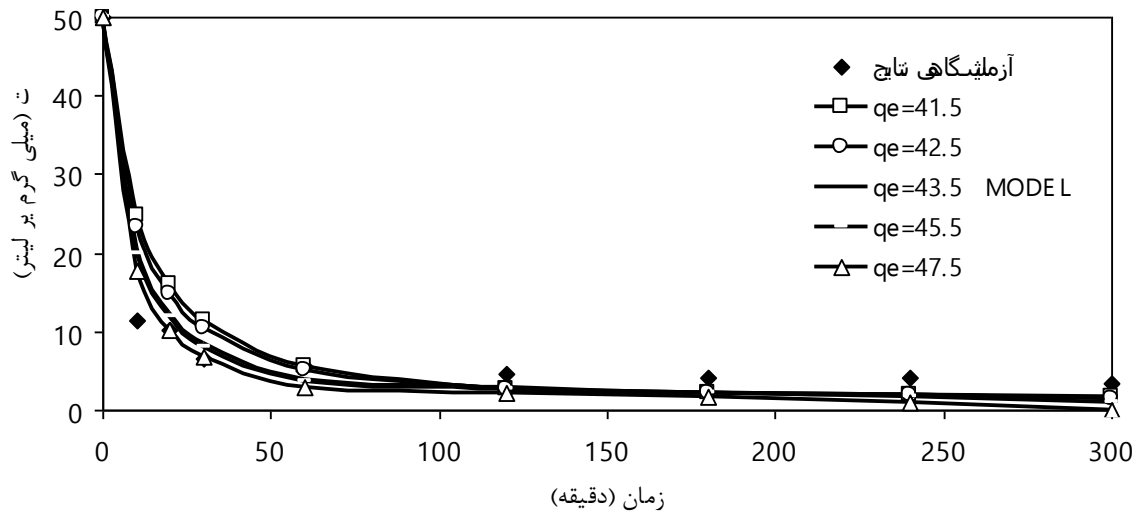


شکل ۵-۲۰- مقایسه پیش بینی مدل PHOENICS با نتایج آزمایشگاهی [۱۸] جهت حذف رنگزای مستقیم ۸۱ با جاذب دیاتومیت

برای مشخص کردن تأثیر پارامترهای مختلف بر روی نتایج مدل، حساسیت مدل نسبت به تغییر پارامترهای K_L ، q_e و K_2 مورد بررسی قرار گرفت که در ذیل آمده است.

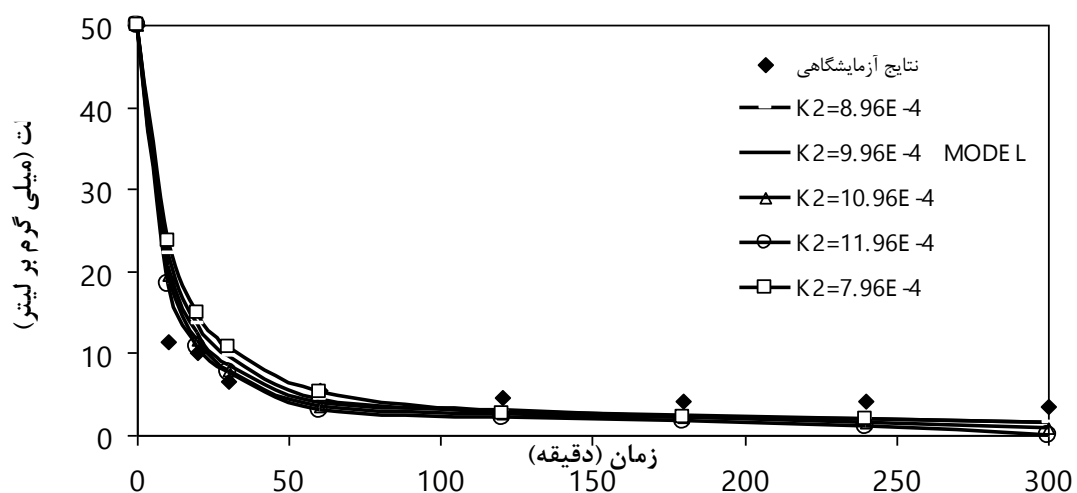
الف- تأثیر پارامتر بار تعادلی روی سطح جاذب (q_e) در حذف رنگزای مستقیم ۸۱

در اولین شبیه سازی، حساسیت مدل نسبت به تغییر پارامتر q_e مورد بررسی قرار گرفته است. این پارامتر از مقدار $41/5 \text{ mg/g}$ تا $47/5 \text{ mg/g}$ تغییر داده شد (شکل ۵-۲۱). همانطور که مشاهده می شود پیش بینی مدل به ازای q_e برابر $43/5 \text{ mg/g}$ ، بیشترین تطابق را با نتایج آزمایشگاهی در رنگبری رنگزای مستقیم ۸۱ از فاز آبی داشته است.



شکل ۵-۲۱- غلظت رنگزای مستقیم ۸۱ نسبت به زمان به ازای مقادیر مختلف بار تعادلی روی سطح جاذب (q_e)

ب- بررسی تأثیر پارامتر ضریب سینتیک مرتبه دوم (K_2) در حذف رنگزای مستقیم ۸۱ دامنه تغییرات پارامتر ضریب سینتیک مرتبه دوم (K_2) از 7.96×10^{-4} gr/mgr.min تا 11.96×10^{-4} gr/mgr.min بوده است که پیش بینی مدل مناسب ترین تطابق را با نتایج آزمایشگاهی به ازای $K_2 = 9.96 \times 10^{-4}$ gr/mgr.min داشته است (شکل ۵-۲۲).



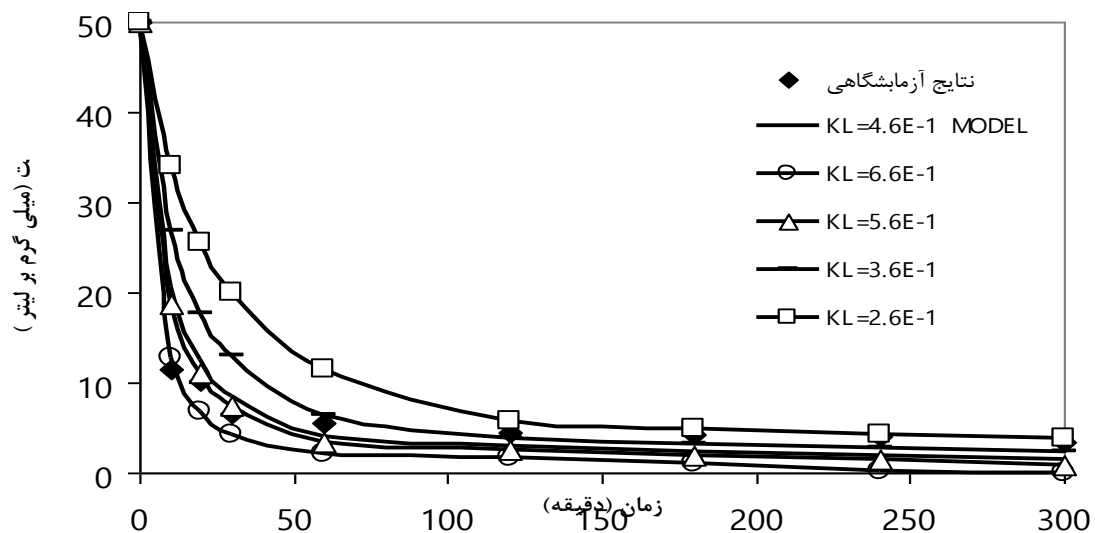
شکل ۵-۲۲- غلظت رنگزای اسید آبی ۲۵ به ازای مقادیر مختلف ضریب سینتیک مرتبه دوم

ج- تأثیر پارامتر ثابت لانگمویر (K_L) در حذف رنگزای مستقیم ۸۱

با فرض ثابت بودن q_e و K_2 آنالیز حساسیت بر روی تغییرات ثابت لانگمویر K_L که دامنه تغییرات آن

از 2.6×10^{-1} تا 6.6×10^{-1} است، نشان داد که پیش بینی مدل زمانی که مقدار $K_L = 4.6 \times 10^{-1}$

بهترین همپوشانی را با نتایج آزمایشگاهی داشته است (شکل ۵-۲۳).

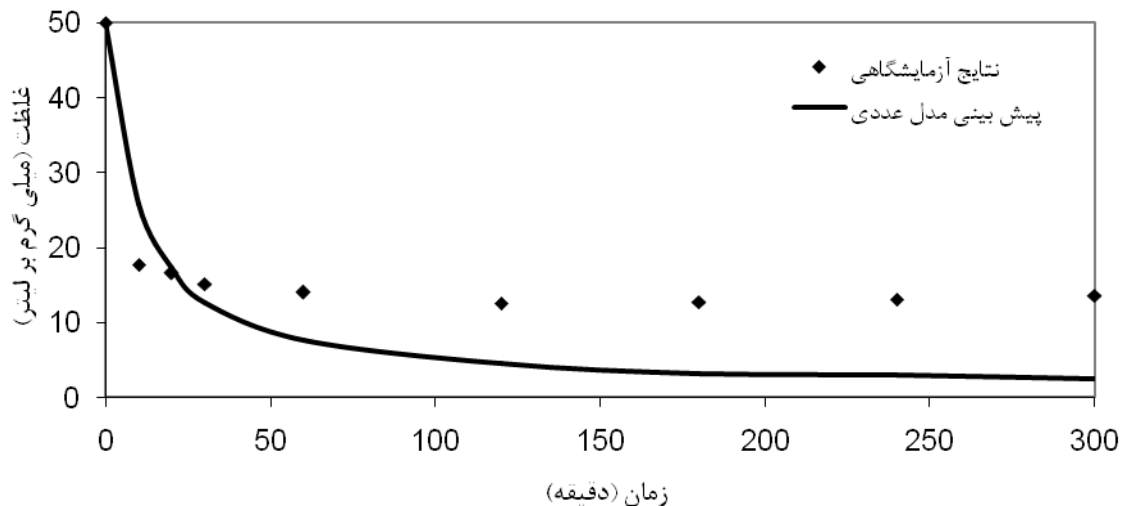


شکل ۵-۲۳- غلظت رنگزای اسید آبی ۲۵ بر حسب زمان به ازای مقادیر متفاوت ضریب ایزوترم لانگمویر

برای مدلسازی عددی حجم های محدود فرآیند جذب رنگزای اسید آبی ۲۵ نیز مشابه آنچه در مورد

رنگزای مستقیم ۸۱ گفته شد، طراحی گردید. نتایج آزمایشگاهی و پیش بینی مدل عددی برای جذب

رنگزای مستقیم ۸۰ توسط جاذب دیاتومیت در شکل ۵-۲۴ مقایسه شده اند.



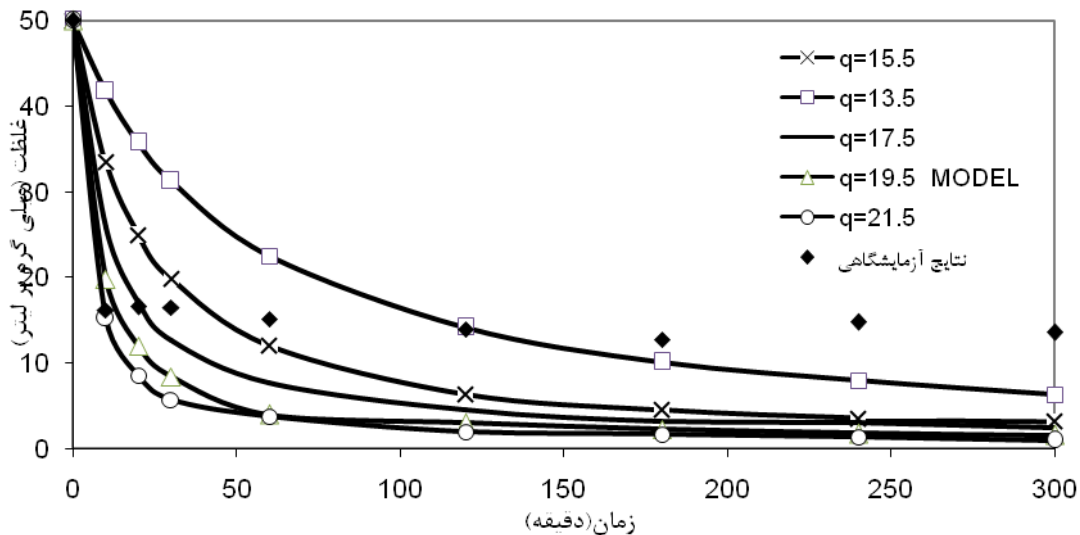
شکل ۵-۲۴- مقایسه پیش بینی مدل PHOENICS با نتایج آزمایشگاهی [۱۸] جهت حذف رنگزای اسید آبی با جاذب

دیاتومیت ۲۵

برای مشخص کردن تأثیر پارامترهای مختلف بر روی نتایج مدل، حساسیت مدل نسبت به تغییر پارامترهای K_L ، q_e و K_2 مورد بررسی قرار گرفت که در ذیل آمده است.

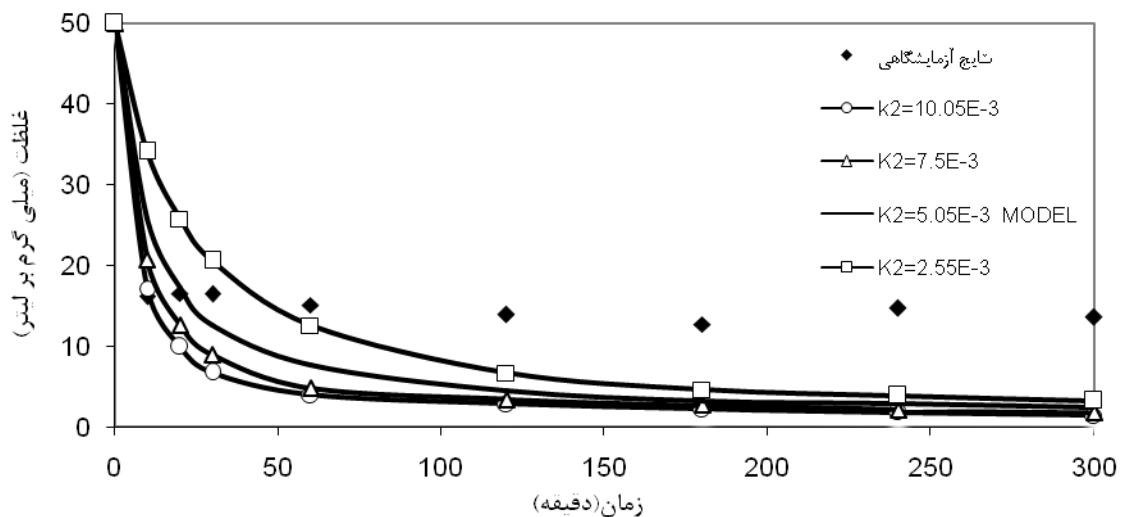
الف- تأثیر پارامتر بار تعادلی روی سطح جاذب (q_e) در حذف رنگزای اسید آبی ۲۵

در اولین شبیه سازی، حساسیت مدل نسبت به تغییر پارامتر q_e مورد بررسی قرار گرفته است. این پارامتر از مقدار $13/5 \text{ mg/g}$ تا $21/5 \text{ mg/g}$ تغییر داده شد (شکل ۵-۲۵). همانطور که مشاهده می شود پیش بینی مدل به ازای q_e برابر $7/5 \text{ mg/g}$ ، بیشترین تطابق را با نتایج آزمایشگاهی در رنگبری اسید آبی ۲۵ از فاز آبی داشته است.



شکل ۵-۲۵- غلظت رنگزای اسید آبی ۲۵ نسبت به زمان به ازای مقادیر مختلف q_e

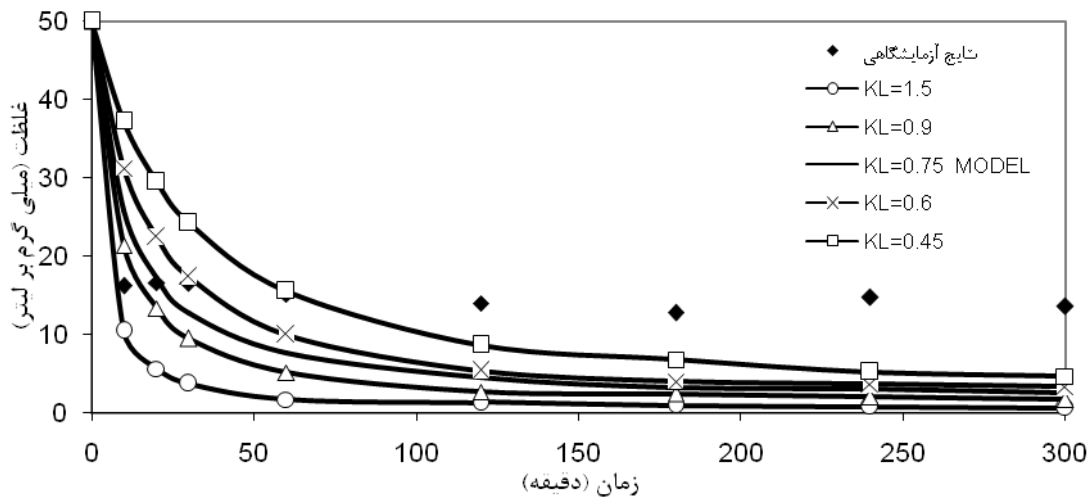
ب- بررسی تأثیر پارامتر ضریب سینتیک مرتبه دوم (K_2) در حذف رنگزای اسید آبی ۲۵ دامنه تغییرات پارامتر ضریب سینتیک مرتبه دوم (K_2) از 2.55×10^{-3} gr/mgr.min تا 10.05×10^{-3} gr/mgr.min بوده است که پیش بینی مدل مناسب ترین تطابق را با نتایج آزمایشگاهی به ازای $K_2 = 5.05 \times 10^{-3}$ gr/mgr.min داشته است (شکل ۵-۲۶).



شکل ۵-۲۶- غلظت رنگزای اسید آبی ۲۵ به ازای مقادیر مختلف ضریب سینتیک مرتبه دوم

ج- تأثیر پارامتر ثابت لانگمویر (K_L) در حذف رنگزای اسید آبی ۲۵

با فرض ثابت بودن q_e و K_2 آنالیز حساسیت بر روی تغییرات ثابت لانگمویر K_L که دامنه تغییرات آن از 0.45 تا 1.5 است، نشان داد که پیش بینی مدل زمانی که مقدار $K_L = 0.75$ بهترین همپوشانی را با نتایج آزمایشگاهی داشته است (شکل ۵-۲۷).



شکل ۵-۲۷- غلظت رنگزای اسید آبی ۲۵ بر حسب زمان به ازای مقادیر متفاوت ضریب ایزوترم لانگمویر

آنچه از مقایسه نتایج آزمایشگاهی و پیش بینی مدل بر می آید، نشانگر قابلیت و توانایی دیاتومیت برای حذف رنگزای مستقیم ۸۰، رنگزای مستقیم ۸۱ و اسید آبی ۲۵ است. آنالیز حساسیت پارامترهای مدل نشان می دهد که مؤثرترین پارامتر در مدلسازی حذف رنگزاهای مستقیم ۸۰ و ۸۱، پارامتر K_L است و مؤثرترین پارامتر در مدلسازی حذف رنگزای اسید آبی ۲۵، پارامتر q_e است.

فصل ششم

نتیجه گیری و پیشنهادات

نتیجه گیری و پیشنهادات

فاضلاب ها و پسابهای مراکز صنعتی، کشاورزی و همینطور محلهای مسکونی از آلوده کننده های عمده آبهای زیرزمینی و آبهای سطحی بویژه آبهای رودخانه ها، دریاها و دریاچه ها هستند. بطوری که قابل پیش بینی است فاضلابها و پسابها حاوی مقدار بسیار زیادی مواد آلی است. تقریباً آثار کلیه مواد مصرف در زندگی اجتماعی و همینطور صنایع، در فاضلابها وجود دارد. تخلیه فاضلابها و پسابها در آبهای معمولی آنها را به سرعت آلوده می کند و این در واقع زاییده وجود مقادیر بسیار زیاد مواد آلی در فاضلابها و پسابها است.

این مساله موجب شده تا دانشمندان از طریق روش های مختلف بار آلودگی پساب وارد شده به محیط را کاهش دهند. یکی از موثرترین روش ها که در چند سال اخیر بشدت مورد توجه قرار گرفته است، استفاده از فرآیند حذف آلاینده های سنتزی از پساب کارخانجات خصوصاً کارخانجات نساجی است که در کشور ما به علت ناآگاهی و بی توجهی، تنها به تحقیقات آزمایشگاهی محدود شده است.

همانطور که می دانیم، هدف اصلی مدلسازی افزایش درک و بینش در مورد پارامترهای موثر در فرآیند هایی است که در داخل یک سیستم واقعی در حال وقوع می باشد. به کمک مدل ها می توان نحوه اجرای روش های تصفیه و کم کردن اثرات آلودگی را طراحی، بهینه و تقریباً پیش بینی نمود.

از این رو در این تحقیق روش جدیدی جهت مدلسازی تصفیه مواد رنگی از پسابهای نساجی با استفاده از فرآیند جذب ارائه شده است. مدلسازی به روش عددی حجم های محدود و به کمک نرم افزار PHOENICS که یک نرم افزار دینامیک سیالاتی محاسباتی است، انجام شده است. این روش برای جاذب های مختلفی از جمله پوست پرتقال، پوست سویا، پوست بادام و خاک اره مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج ارائه شده مشخص می شود که پیش بینی مدل حذف آلاینده ها توسط این جاذب ها با نتایج آزمایشگاهی همخوانی داشته و یکدیگر را تأیید می کنند. از آنجا که در این تحقیق تمرکز بیشتر بر روی جاذب دیاتومیت است، به بررسی نتایج این جاذب به شرح زیر می پردازیم.

در این تحقیق مدلسازی رنگبری رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط جاذب معدنی و ارزان قیمت دیاتومیت مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که از نتایج آزمایشگاهی بر می آید، فرآیند جذب رنگزاهای مستقیم ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسید آبی ۲۵ برای همه pH های مورد آزمایش از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند. برای توجیح فرآیند جذب از ایزوترمهای غیر خطی لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد که داده ها با ایزوترم جذب لانگمویر تطابق بهتری داشت.

برای مدلسازی داده های آزمایشگاهی با استفاده از نرم افزار PHOENICS، داده های بدست آمده در pH برابر ۲ مورد بررسی قرار گرفته است.

پیش بینی های مدلسازی عددی با نتایج آزمایشگاهی، مقایسه و هماهنگی قابل قبولی بین نتایج دو روش حاصل شد. از تلفیق نتایج مدل سازی و داده های تجربی برای رنگزای مستقیم ۸۰ و رنگزای اسید آبی ۲۵ می توان نتیجه گرفت که در اوایل فرآیند رنگبری توافق خوبی بین مقادیر شبه سازی شده و اندازه گیری شده به دست آمده است. با گذشت زمان اختلاف زیاد شده به طوری که در مراحل نهایی فرآیند حذف رنگ به بیشترین مقدار خود می رسد که این مسئله در مورد رنگزای اسید آبی ۲۵ بیشتر صدق می کند. تطابق بین پیش بینی مدل و نتایج آزمایشگاهی در مورد رنگزای مستقیم ۸۱ در طی زمان ثابت و مناسب بوده است.

همچنین نتایج نشان داد که درصد حذف رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ در محلول آبی توسط دیاتومیت (در دمای $25^{\circ}C$ ، دور همزدن ۲۰۰ rpm، غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، دور سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm، زمان ۳۰۰ دقیقه و $pH=2$) به ترتیب: ۹۰/۱۹٪، ۹۳/۰۸٪ و ۷۲/۸۱٪ است.

به منظور مشخص کردن مؤثرترین پارامتر در مدلسازی، بر روی پارامترهای مدل شامل ثابت لانگمویر (K_L)، بار تعادلی روی سطح جاذب (q_e) و ضریب سینتیک شبه مرتبه دوم (K_2) برای رنگزاهای مستقیم ۸۰ و رنگزای اسید آبی ۲۵، آنالیز حساسیت انجام شد. مؤثرترین پارامتر در مدلسازی فرآیند جذب رنگزای مستقیم ۸۰ و ۸۱ با استفاده از جاذب دیاتومیت، پارامتر K_L و برای رنگزای اسید آبی ۲۵، پارامتر q_e است. بنابر این در حین انجام آزمایش دقت بیشتری باید بر روی اندازه گیری پارامترهای حساس شود.

بنابراین پیشنهاد می گردد که قبل از طراحی هر سیستم تصفیه بر اساس فرآیند جذب با انجام مدلسازی، پارامترهای تأثیرگذار روی این فرآیند تعیین گردد. این عمل می تواند در طراحی و عملکرد بهینه سیستم متمرکز به ثمر واقع گردد.

ذکر این نکته ضروری است که اختلاف ناچیز بین داده های آزمایشگاهی و نتایج مدل، شاید به دلیل ایده آل نبودن شرایط آزمایشگاهی، خطاهای انسانی و یا خطاهای ناشی از کالیبره نبودن وسایل آزمایش بوده است. این اختلاف را همچنین می توان به خطاهای مدلسازی و عدم رسیدن به همگرایی مناسب ضمن حل عددی معادله دیفرانسیل حاکم بر فرآیند رنگبری نسبت داد.

با توجه به نتایج مطلوب بدست آمده، استفاده از مدلسازی فرآیند جذب می تواند ما را در پیش بینی بسیاری از پیامدهای زیست محیطی یاری نماید. به کمک مدلسازی می توان نحوه اجرای روش های تصفیه و کم کردن اثرات آلودگی را طراحی و تقریباً بهینه نمود. اگر چه جلوگیری از تولید پسابهای آلوده توسط صنایع مختلف تقریباً غیرممکن است، ولی استفاده از مدلسازی عددی در مطالعات زیست محیطی صنایع، می تواند ما را در طراحی یک سیستم مناسب تصفیه و زدودن آلاینده ها از فاز آبی یاری نماید.

پیوست

روتین (زیر برنامه) **GROUND** برای فرآیند جذب غیر خطی

منابع

- [1] Wu J, Eiteman MA, Law SE (1998). Evaluation of mem-brane filtration and ozonation processes for treatment of reactive dye wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, 124, PP. 272-77.
- [2] Hachem C, Bocquillon F, Zahraa O, Bouchy M (2001). Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *Dyes and Pigments*, 49, PP. 117-25.
- [3] Zahraa, O. Chen, H. Y., Bouchy, M. (1999). Photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane on suspended TiO₂. *J Adv Oxid Technol*, 4, pp. 167-173.
- " [۴] آرامی م، محمودی ن م، سلمان تبریزی ن. بحرینی ذ " رنگبری و تجزیه فتو کاتالیزی رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ با " هشتمین کنگره ملی مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، ۲۹ مهر تا ۱ آبان ۱۳۸۲ UV/TiO₂/H₂O فرآیند
- [۵] آرامی م، یوسفی لیمایی ن، محمودی ن م، سلمان تبریزی ن " رنگبری رنگزاهای مستقیم ۲۲ و قرمز ۸۰ از پسابهای نساجی توسط جاذب طبیعی پوست پرتقال " هشتمین کنگره ملی مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، ۲۹ مهر تا ۱ آبان ۱۳۸۲.
- [6] Chen, H.Y., Zahraa, O., Bouchy, M. (1999). Inhibition by inorganic ions of the adsorption and the photocatalytic degradation of organic contaminants in TiO₂ aqueous suspension. *J Photochem Photobiol A: Chem*; 108, PP. 37-44.
- [7] D.C.Trainor (1960), *A Hand Book of Industrial Toxicology* Sydney, Angus and Robertson.
- [8] Edwards, J.S., Ren, T.X. and Jozefowicz, R. (1995). Using computational fluid dynamics (CFD) to solve mine safety and health problems. *APCOM xxv 1995, Technical Proceedings, Application of Computers and Operations Research in the Minerals Industries*, Brisbane, Australia, 9-14, pp.41-47.
- [9] Doulati Ardejani F., Badii Kh., Yousefi Limaee N., Mahmoodi N.M., Arami M., Shafaei, S.Z. and Mirhabibi, A.R.. Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent. *Dyes and Pigment*, 73 (2), pp.178-185.
- [10] Singh, R.N., Doulati Ardejani, F. (2003). Evaluation of factors affecting pyrite oxidation and subsequent pollutant generation in backfilled open cut coal mines. 8th International Congress on Mine Water and the Environment, Johannesburg, South Africa, 19th – 22nd October 2003, pp.173-186.
- [11] Nitzsche, O.; Vereecken, H. (2002). Modeling of sorption and exchange processes in column experiments and large scale field studies. *Mine Water and the Environment*, 21, PP. 15-23.

- [12] McKnight, D.M., Kimball, B.A. and Runkel, R.L. (2001). pH dependence of iron photoreduction in a rocky mountain stream affected by acid mine drainage. *Hydrological Processes*, 15, PP.1979-1992.
- [13] CHAM ,2007, The PHOENICS On-Line Information System, http://www.cham.co.uk/phoenics/d_polis/polis.htm
- [14] Larry D. Benefield, Joseph F. Judkins, Ban-on L. Wend (1982). *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Prentice-Hall,INC. PP. 191-210.
- [15] E.Roberts Alley (2000)., *Water quality control handbook*. MC GRA W-HILL; INC. chap.8, PP. 125-141.
- [16] Cooney D.O (1999). *Adsorption design for wastewater treatment*. Lewis Publishers, Boca Raton
- [۱۷] آرامی م، یوسفی لیمایی ن، محمودی ن م، سلمان تبریزی ن (۱۳۸۲) " رنگبری رنگزاهای مستقیم ۲۲ و قرمز ۸۰ از پسابهای نساجی توسط جاذب طبیعی پوست پرتقال " هشتمین کنگره ملی مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد.
- [۱۸] صابری م (۱۳۸۴). " مطالعه امکان پذیری رنگبری پسابهای صنعتی با استفاده از جاذب معدنی دیاتومیت " پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود، صفحات ۱۰۰-۱۲۰.
- [19] Masel R. 1 (1996). *Principles of adsorption & reaction on solid surfaces*. Wiley, NewYork.
- [20] Gokmen V, Serpen A (2002). Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark colored compounds from apple juice using adsorbent resin. *Journal of Food Engineering*; 53, PP. 221-27.
- [21] Shawabkeh R, Al-Harahsheh A, Al-Otoom A (2004). Copper and zinc sorption by treated oil shale ash. *Separation and Purification Technology* 2004; 40: 251-57.
- [22] Gupta V.K., Gupta M. and Sharma S (2001). Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud- An aluminium industry waste. *Water Research*; 35 (5), PP. 1125-1134.
- [23] Doulati Ardejani F., Badii Kh., Yousefi Limaee N., Shafaei, S.Z. and Mirhabibi, A.R. (2008). Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3), PP.730-737.
- [24] Doulati Ardejani F., Badii Kh., Yousefi L.N., Arami M., Shafaei, S.Z., Mahmoodi N.M., Mirhabibi, A.R. and Marandi R (2000). Finite element modelling and experimental studies on the removal of Direct Red 80 dye from industrial effluents using almond shells, a

low-cost adsorbent. 1st International & 2nd National Conference on Color Science and Technology, 3-5 January 2006, Tehran, Iran, 191- 200.

[25] Chakraborty S., De S., DasGupta S. and Basu J.K. (2005). Adsorption study for the removal of a basic dye: experimental and modeling. *Chemosphere* 2005; 58: 1079-1086.

[۲۶] دولتی ارده جانی ف، شفایی تنکابنی ض، میرحبیبی علیرضا، بدیعی خ (۱۳۸۴)، " بیوتکنولوژی، ژئوشیمی زیست محیطی و مدیریت پسابها " انتشارات پژوهشکده صنایع رنگ ایران، ۱۳۸۴

[27] Wang, H.F. and Anderson, M.P. (1982). Introduction to groundwater modeling, finite difference and finite element methods, W.H. Freeman and company, San Francisco, 237p.

[28] Doulati Ardejani, F. (2003). Hydrogeological investigation of Backfilled Surface of Coal Mine Sites, PHD Thesis, University of Wollongong, Wollongong, Australia, 435p.

[۲۹] سلطانی م، رحمی ر، " دینامیک سیالات محاسباتی به کمک نرم افزار fluent " انتشارات طراح، ۱۳۸۲

[30] Edwards, J.S., Ren, T.X and Josefowicz, R. (1995). Using computational fluid dynamics (CFD) to solve mine safety and health problems. APCOM xxv 1995, Technical proceedings, Application of computers and operations research in the minerals industries, Brisbane, Australia, 9-14 July 1995, pp. 41-47.

[31] Doulati Ardejani F., Singh R.N. and Baafi E.Y. (2002). A numerical finite volume model for prediction of pollution potential of open cut mine backfill. 6th Annual Environmental Engineering Research Event 2002 conference, Blackheath NSW, Australia, ISBN: 0-9580158-1-3.

[32] Doulati Ardejani, F. (2003). Hydrogeological investigation of Backfilled Surface of Coal Mine Sites, PhD Thesis, University of Wollongong, Wollongong, Australia, 435p.

[33] Doulati Ardejani F., Singh R.N., Baafi E.Y. and Porter I. (2003). A finite element model to: 2. Simulate groundwater rebound problems in backfilled open cut mines. *Journal of the International Mine Water Association (IMWA)*, 22 (1), pp.39-44.

[34] Arami M, Yousefi Limaee N, Mahmoodi NM, Salman Tabrizi, N (2005). Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. *Journal of Hazardous Materials*; 135 (1-3), pp. 171-179.

[35] Gupta V.K., Gupta M. and Sharma S(2001). Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud- An aluminium industry waste. *Water Research* 2001; 35 (5), pp. 1125-1134.