

دانشگاه صنعتی شاهرود
دانشکده مهندسی معدن و ژئوفیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان :

مطالعه امکان پذیری رنگبری پسابهای صنعتی با استفاده از جاذب

معدنی دیاتومیت

دانشجو :

مسعود عزیز صابری

اساتید راهنما :

دکتر فرامرز دولتی ارده جانی

دکتر خشایار بدیعی

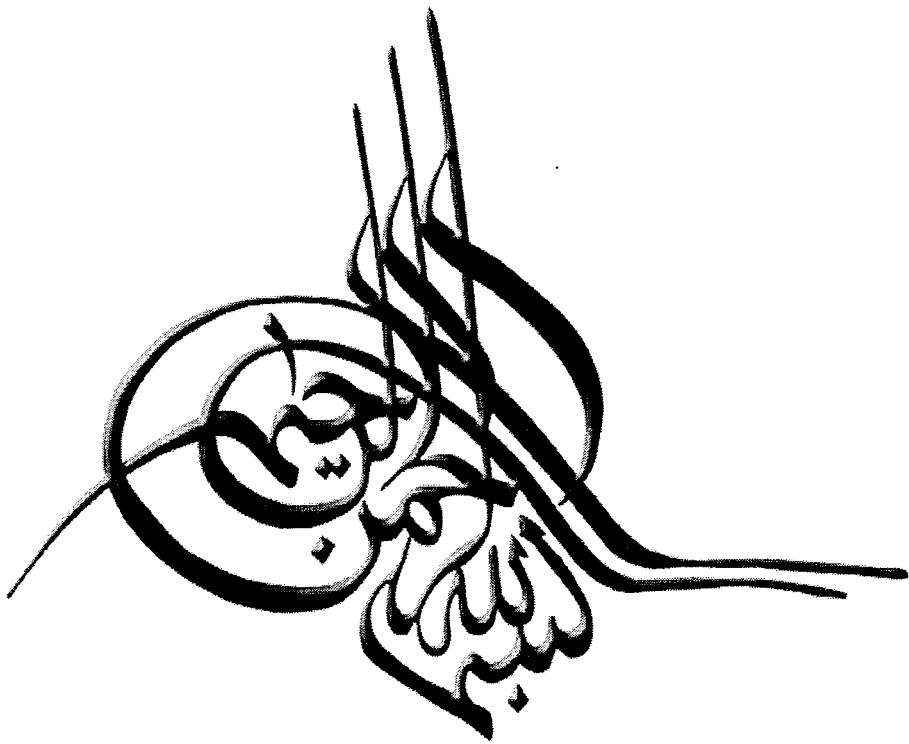
استاد مشاور :

مهندس نیاز محمد محمودی

مجلس شورای اسلامی
شاهرود
۱۳۸۵/۳/۱۷

محل برگزاری : دانشکده معدن و ژئوفیزیک، کلاس شماره ۱۰

زمان برگزاری : چهارشنبه (۱۳۸۵/۳/۱۷) ساعت ۱۰-۱۲



تقدیم به :

پدر و مادر مهربان، دلسوز و فداکارم

و برادر عزیزم مصطفی

که با تشویق، دلگرمی‌ها و صحنه صدر خویش رنج حاصل از کار
طولانی مدت و دور بودن از کانون گرم خانواده را بر من هموار کردند.

تشکر و قدردانی:

سپاس یزدان پاک را که قلم را آفرید و به آن سوگند یاد فرمود. حق تعالی را بسی شکر گذاریم که توفیقمان داد تا در وادی بزرگترین معرفت بشری- علم - گامی هر چند ناچیز برداریم و در این مسیر از محضر انسانهایی عارف و عاشق پیشه فیض بریم که تمام زندگی خویش را عاشقانه صرف علم نموده‌اند.

برخود لازم می‌دانم از زحمات اساتید بزرگوام جناب آقایان دکتر فرامرز دولتی ارده‌جانی و دکتر خشایار بدیعی که مسئولیت راهنمایی پایان‌نامه را به عهده داشتند و در طول اجرای این پژوهش با دانش و بینش عمیق خویش، بنده را یاری نمودند قدردانی کنم و معترف باشم که ایشان با صبر، معنویت و خلوصشان، مرا تحمل نمودند.

جا دارد از سرکار خانم مهندس یوسفی نیز کمال قدردانی و تشکر را بعمل آورم که در همه مراحل کار صمیمانه مرا یاری نمودند و تجاربی را که سالها و با تحمل مشقات فراوان در زمینه جذب سطحی بدست آورده بودند بی‌ریا در اختیار اینجانب قرار دادند.

همچنین از جناب آقای دکتر میرحبیبی ریاست محترم پژوهشکده صنایع رنگ ایران به جهت همکاریهای صمیمانه‌شان بخاطر در اختیار قرار دادن آزمایشگاه گروه محیط زیست و تقبل هزینه‌های این طرح تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از جناب آقای دکتر کاکائی ریاست محترم دانشکده معدن و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود تشکر می‌کنم که با حمایت‌های همه جانبه خویش موجبات دلگرمی بیشتر اینجانب را برای ادامه کار فراهم نمودند.

از اساتید محترم جناب آقایان دکتر شفائی و دکتر سلیمانی که علی‌رغم مشغله‌های فراوان خویش،

زحمت داوری پایان‌نامه را قبول کردند کمال تشکر را دارم.

همچنین از آقای مهندس نادر زیاری مسئول سایت کارشناسی ارشد دانشکده معدن و

ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود بخاطر زحماتشان متشکرم.

و در پایان لازم می‌دانم از همه دوستان و عزیزانی که در به اتمام رساندن این تحقیق

یاری‌ام نموده‌اند مراتب سپاسگذاری خود را ابراز نمایم.

فصل اول : کلیات

۱-۱- مقدمه	۱
۲-۱- اهداف پایان نامه	۷
۳-۱- ضرورت انجام طرح	۹
۴-۱- سازمان دهی پایان نامه	۱۵

فصل دوم : مروری بر جاذبها

۱-۱- انواع جاذبها	۱۹
۱-۱-۱- کربن فعال	۲۰
۲-۱-۲- آلومینای فعال	۲۲
۳-۱-۲- الکهای مولکولی	۲۳
۴-۱-۲- سیلیکاژل	۲۴
۵-۱-۲- رزینها	۲۴
۶-۱-۲- لیگنین	۲۵
۷-۱-۲- پوست درختان و سایر مواد غنی از جوهر مازو	۲۶
۸-۱-۲- چیتوسان و پسمانده فرآیندهای آماده سازی غذاهای دریایی	۲۷
۹-۱-۲- ژانتات	۲۹
۱۰-۱-۲- ژئولیتها	۲۹
۱۱-۱-۲- رسها	۳۰
۱۲-۱-۲- خاکستر	۳۰
۱۳-۱-۲- تورب	۳۱
۲-۲- مروری بر جاذبهای بکار رفته در تصفیه پسابهای رنگی نساجی	۳۲

فصل سوم : تئوری جذب سطحی

۱-۳- مبانی شیمی سطح و کلوئیدها	۳۷
۲-۳- سیستم های کلوئیدی	۳۸
۱-۲-۳- بار سطحی روی ذرات کلوئیدی	۴۰
۲-۲-۳- لایه دوگانه الکتریکی	۴۲
۳-۲-۳- پایداری کلوئیدهای هیدروفوب	۴۵
۳-۳- جذب سطحی ترکیبات محلول در آب	۴۷

۴۸ ۴-۳-تئوری جذب سطحی
۴۸ ۳-۴-۱- جذب سطحی فیزیکی
۴۹ ۳-۴-۲- جذب سطحی شیمیایی
۵۰ ۳-۴-۳- جذب سطحی ویژه
۵۰ ۳-۵-۵- فاکتورهای مؤثر در جذب سطحی
۵۲ ۳-۵-۱- سرعت هم زدن
۵۲ ۳-۵-۱- خواص جاذب
۵۳ ۳-۵-۳- حلالیت ماده جذب شونده
۵۳ ۳-۵-۴- اندازه مولکولهای جذب شونده
۵۴ ۳-۵-۵- pH
۵۵ ۳-۵-۶- دما
۵۵ ۳-۶-۶- فاکتورهای مؤثر بر ظرفیت جذب
۵۶ ۳-۶-۱- قطبیت
۵۶ ۳-۶-۲- بار
۵۶ ۳-۶-۳- وزن ملکولی
۵۶ ۳-۶-۴- دما
۵۸ ۳-۶-۵- مساحت سطح
۵۸ ۳-۶-۶- توزیع حفرات
۵۹ ۳-۶-۷- فاکتورهای دیگر
۵۹ ۳-۷-۷- ایزوترم جذب
۶۲ ۳-۷-۱-۱- ایزوترمهای تک جزئی
۶۲ ۳-۷-۱-۱- معادله لانگمویر
۶۴ ۳-۷-۱-۲- معادله فروندلیش
۶۶ ۳-۷-۱-۳- دیگر معادلات ایزوترم با یک ماده حل شونده
۶۷ ۳-۷-۲- ایزوترمهای چند جزئی
۷۱ ۳-۷-۳- جذب سطحی چند لایه
۷۳ ۳-۷-۴- پیش بینی ایزوترم
۷۴ ۳-۷-۵- رسم ایزوترم
۷۶ ۳-۸- مدل سینتیکی
۷۹ ۳-۹- پارامترهای ترمودینامیک

فصل چهارم : طراحی آزمایش به روش تاگوچی

۸۰	۱-۴- مقدمه
۸۳	۲-۴- طراحی آزمایش
۸۵	۳-۴- روش طراحی پارامتر تاگوچی
۸۶	۱-۳-۴- تعیین عوامل مؤثر بر متغیر پاسخ و درجه آزادی آنها
۸۸	۲-۳-۴- انتخاب آرایه متعامد مناسب
۸۸	۳-۳-۴- تخصیص عامل‌ها به ستون‌های آرایه
۸۸	۱-۳-۳-۴- روش استفاده از جداول مثلثی
۹۰	۴-۳-۴- تجزیه و تحلیل داده‌ها
۹۱	۱-۴-۳-۴- تعیین اثر اصلی هر عامل
۹۲	۲-۴-۳-۴- تحلیل واریانس
۹۶	۴-۴- طرح آزمایشی انتخاب شده و تحلیل آماری نتایج

فصل پنجم : بررسی پتانسل جذب سطحی دیاتومیت

۱۱۳	۱-۵- مقدمه
۱۱۵	۲-۵- دیاتومیت
۱۱۶	۳-۵- آزمایش
۱۱۶	۱-۳-۵- مواد و وسایل
۱۱۹	۲-۳-۵- روش آزمایش
۱۲۲	۳-۳-۵- آنالیز نمونه‌ها
۱۲۲	۱-۳-۳-۵- آنالیز FTIR
۱۲۳	۲-۳-۳-۵- آنالیز SEM
۱۲۵	۳-۳-۳-۵- آنالیز XRD
۱۲۶	۴-۳-۳-۵- آنالیز BET
۱۲۷	۵-۳-۳-۵- آنالیز تعیین اندازه ذرات
۱۲۸	۴-۳-۵- نتایج و بحث
۱۲۸	۱-۴-۳-۵- تأثیر غلظت جاذب
۱۲۹	۲-۴-۳-۵- تأثیر غلظت رنگزا
۱۳۳	۳-۴-۳-۵- تأثیر pH
۱۳۹	۴-۴-۳-۵- تأثیر دما
۱۴۴	۵-۴-۳-۵- ایزوترم جذب

فصل ششم : نتیجه گیری و پیشنهادات

۱-۶- نتیجه گیری ۱۵۰

۲-۶- پیشنهادات ۱۵۶

پیوستها

پیوست ۱ ۱۵۷

پیوست ۲ ۱۶۶

پیوست ۳ ۱۶۸

منابع ۱۷۰

چکیده

در این تحقیق رنگبری رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط جاذب معدنی و ارزان قیمت دیاتومیت مورد بررسی قرار گرفت. بمنظور بررسی تأثیر گروه‌های عاملی سطحی (مانند گروه سیلانول Si-O-H) بر فرآیند جذب سطحی، مقدار یک کیلوگرم دیاتومیت خام در کوره‌ای با دمای 980°C به مدت ۴ ساعت قرار گرفت. بمنظور کاهش تعداد آزمایشات و همچنین صرفه جویی و تسریع در مراحل کار از طراحی آزمایش به روش تاگوچی (L_۹) استفاده شده است. رفتار عوامل مؤثر مانند pH، زمان تماس، غلظت رنگزا و مقدار جاذب در میزان رنگبری رنگزاهای مذکور مورد بررسی قرار گرفته و نتایج حاصل توسط ایزوترمهای لانگمیر، فروندلیش و بت (BET) ارزیابی شده است. رفتار سینتیکی جاذب در pH های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ مورد بررسی قرار گرفته که نتایج آن حکایت از این دارد که: جذب سطحی رنگزاهای مذکور توسط دیاتومیت خام و کلسینه برای همه pH های مورد آزمایش از مدل سینتیکی مرتبه شبه دوم تبعیت می‌کند. و بیشترین میزان رنگبری برای هر سه رنگزا در pH های اسیدی مشاهده گردیده است. تغییر غلظت رنگزای اولیه بر فرآیند جذب رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی

آبی ۲۵ توسط جاذب دیاتومیت (خام و کلسینه) برای غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر در دمای 25°C ، دور همزدن ۲۰۰ rpm، دور سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm و $\text{pH}=2$ ، مورد بررسی قرار گرفته و نتایج حاکی از آن بوده که با افزایش غلظت رنگزا، مقدار جذب سطحی کاهش می‌یابد. در بررسی وابستگی میزان جذب رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ به غلظت دیاتومیت خام و کلسینه (در دمای 25°C ، دور همزدن ۲۰۰ rpm، دور سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm و $\text{pH}=2$ و غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر) در اوزانی متفاوتی برای هر رنگزا و با توجه به نوع دیاتومیت، این نتیجه بدست آمده که با افزایش میزان جاذب در حجم ثابتی از غلظت رنگزا، درصد جذب افزایش می‌یابد. تغییرات دما از ۲۵ تا 55°C بمنظور بررسی اثر تغییرات دما بر جذب سطحی دیاتومیت (خام و کلسینه) برای رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بررسی گردید. نتایج نشان دادند که با افزایش دما جذب سطحی افزایش می‌یابد. درصد حذف رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ در محلول آبی توسط دیاتومیت خام (در دمای 25°C ، دور همزدن ۲۰۰ rpm، غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر دور سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm، زمان ۳۰۰ دقیقه و $\text{pH}=2$) به ترتیب: ۹۰/۱۹٪، ۹۳/۰۸٪ و ۷۲/۸۱٪ و درصد حذف رنگزاهای رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و اسیدی آبی ۲۵ روی دیاتومیت کلسینه به ترتیب: ۱۴٪، ۲۷/۸٪ و ۵۴/۵٪ بدست آمده است.

واژگان کلیدی: دیاتومیت، جذب سطحی، رنگزاهای صنایع نساجی، رنگبری، جاذبهای

طبیعی، پسابهای معدنی و روش تاگوچی.

فصل اول

کلیات

کلیات

۱-۱- مقدمه

هر جنبه‌ای از فعالیتهای بشر ارتباط نزدیکی با محیط زیست دارد و هر روز به صورت آگاهانه بر محیط اطراف خود تأثیر می‌گذارد. پیشرفت سریع تکنولوژی، خصوصاً در اواخر قرن بیستم، به طور شگرفی توانایی بشر را در تولید محصولات افزایش داده است، که به نوبه خود الگوهای زندگی او را تغییر داده است. از سویی دیگر، این پیشرفت آلودگی محیط زیست را به همراه خود آورده است. بنابراین، بهبود کیفیت زندگی از طریق فناوری‌های جدید سبب تأثیرات منفی در محیط زیست شده است.

برای حفظ تعادل بین توسعه تکنولوژی و محیط زیست، باید فناوریهای مناسبی مورد استفاده قرار گیرند، که اهداف زیست محیطی را در اولویت کار خود قرار دهند [۱]. بنابراین باید فعالیتهای مناسبی برای بهبود کیفی آبهای زمینی، آبهای آشامیدنی، خاک و هوا توسعه یابند. همچنین تغییرات زیست محیطی بر سلامتی بشر، گیاهان و جانداران تأثیر گذارند. بخش اعظم ترکیبات شیمیایی حتی در مقادیر کم برای زندگی بشر مضرند و در همه محیط اطراف ما (هوا، آب و خاک) وجود دارند و این بدان

معناست که مجبوریم تلاشهای منحصر به فردی برای حفظ محیط زیست انجام دهیم. آب از جمله مهمترین ترکیبات محیط اطراف ماست، بطوریکه امروزه با توجه به کمبود آب آشامیدنی، تقاضا برای آب هر روز بیشتر و بیشتر می‌شود. یکی از مهمترین مشکلاتی که با آن مواجه هستیم؛ افزایش مقدار مواد مغذی همچون نیتراتها و فسفاتها در آبهای سطحی است [۲] که وجود آنها سبب کاهش کیفیت آب بسیاری از رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و دیگر مخازن شده است. بنابراین، جهت حذف مواد مغذی حاصل از پساب‌ها و کودها بوسیله روشهای جذب سطحی [۳]، تعویض یونی [۴] و فناوری‌های بیوتکنولوژی مربوطه توجه زیادی شده است. فسفر و ترکیبات آن که در آبهای سطحی حل شده‌اند مسئول اتروفیکاسیون در سیستم‌های آبی بسته، مخصوصاً دریاچه‌ها و مردابهای با آب راکد هستند. محصولات فرعی باقیمانده از صنایع استیل، جاذبه‌های سطحی مؤثری برای فسفر و ترکیباتشان هستند [۵]. اتمسفر زمین که در تماس با آب است، از اجزاء مهم محیط ماست. یکی از موارد اساسی آلودگی هوا این است که تولیدکنندگان برای کاهش قیمت کالاهای تولیدی از مواد خام آلوده کننده بدون تصفیه قبل از کاربرد آنها استفاده می‌کنند. هنوز هم گوگردزایی اولیه از زغال‌سنگ به ندرت صورت می‌گیرد. وقتی هوا به عنوان یک منبع اکسیژن مورد استفاده قرار می‌گیرد، نیتروژن موجود در هوا یک رقیق کننده است، که پس از مصرف اکسیژن، همراه با ناخالصی‌های دیگر وارد اتمسفر می‌شود. گرد و غبار و دودها، گروه دیگری از آلوده‌کننده‌های هوا هستند. تکنولوژی‌های جذب سطحی مدرن باید انتشار دی‌اکسیدکربن را محدود کند و بدینوسیله از افزایش مقدار گرمای پخش شده در اتمسفر پیشگیری کند. این افزایش که سبب تغییر آب و هوا می‌شود،

اثر گلخانه‌ای نام دارد. مشکل اساسی دیگر به حذف ترکیبات آلی کلردار فرار (VOC) از آبهای زمینی و بازیافت کلروفلوئورو - کربنها (CFCs) که هنوز هم در یخچالها و سیستم‌های خنک‌کننده استفاده می‌شوند بر می‌گردد. کنترل انتشار CFCs که سبب تخریب لایه ازن می‌گردد ضروری است [۶].

فشار بر روی صنایع برای کاهش نشر آلاینده‌های مختلف در محیط زیست در حال افزایش است. روشهای بسیاری برای کنترل و حذف آلاینده‌های طبیعی، بشری، شهری، زراعی و... بوجود آمده است. قیمت تکنولوژی جذب نسبت به عملکرد آن در مقایسه با فناوری‌های دیگر مناسب‌تر است. این فناوری‌ها از طریق جلوگیری از گرم شدن کره زمین و بزرگ شدن سوراخ لایه ازن، نقش مهمی را در کنترل سلامتی بشر و محیط زیست ایفا می‌کنند. فرآیندهای جذب (در صورتیکه گرمای حاصل از پسابهای صنعتی بعنوان منبع انرژی اولیه استفاده شود) می‌توانند کاربردهای مناسبی در بخشهای خانگی مانند پمپهای گرمایی - جذبی برگشت‌پذیر و در بخشهای صنعتی نظیر سیستمهای خنک‌کننده و انتقال گرما داشته باشند، همچنین می‌توان در تکنولوژی‌هایی که در بخشهای حمل و نقل کاربرد دارند، اعم از سیستم تهویه هوای اتومبیل یا برای نگهداری غذا در کامیونها از آنها استفاده کرد. تکنولوژی‌های رطوبت‌زدایی که بر پایه خشک‌کننده‌های جاذب سطحی استوارند، می‌توانند به عنوان روشی در سیستم‌های تراکم بخار در سیستم‌های تهویه و خنک‌کننده هوا بکار روند. سیستم‌هایی که دارای خشک‌کن هستند، می‌توانند کیفیت هوای داخل را بهبود بخشند و آلودگی هوا را از طریق همجذب^۱ بویسله مواد خشک‌کننده حذف کنند، به طوریکه تعدادی از میکروارگانیزمها توسط خشک‌کن‌ها حذف شده یا می‌میرند [۷، ۸].

^۱ - Coadsartion

یک مشکل غیرقابل حل دیگر در محیط زیست حذف NO_x و SO_x حاصل از احتراق گازهای گرم می باشد. این مشکلات را می توان توسط تکنولوژیهای جذب پیشرفته حل نمود [۹]. در این میان، روشهای جذب نوسانی فشار سریع^۱ (PSA) برای حل مباحث زیست محیطی منطقه‌ای و جهانی بسیار مفیدند [۲، ۶]. موضوع مشکل جهانی محیط زیست، نشر گازهای مؤثر در شکاف لایه ازن همچون VOCs و CFCs و گازهای گلخانه‌ای (CO_2 ، CH_4 ، NO_2 و غیره) است. مشکل محیط زیست منطقه‌ای به بازیافت گازهای (NO_x ، SO_x) تفکیک بخار حلال و بازیابی آن، تصفیه پساب و تهیه آب آشامیدنی است.

از مباحث زیست محیطی دیگر بررسی آئروسول‌های جامد صنعتی است، که محصول احتراق ناقص است. سطح آنها توانایی جذب بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی سمی را دارد. واکنشهای گرمایی و فوتوشیمیایی گونه‌های جذب سطحی شده (به طور فیزیکی و یا شیمیایی)، ممکن است سبب تبدیل آنها به فرمهای بسیار سمیتری گردد که از طریق استنشاق و یا آب آشامیدنی وارد ارگانیزم‌های بدن می‌گردند. بنابراین، سطوح آئروسول جامد به عنوان بستری برای سنتز مواد بسیار سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا مضر هستند. فرار آئروسول‌های جامد به محیط‌هایی با انواع دیگری از آلاینده‌های آلی و معدنی می‌توانند ترکیبات ناخواسته‌ای از مواد شیمیایی در اتمسفر ایجاد کند. بررسی جذب سطحی و واکنش آلاینده‌های آلی بر روی سطوح آئروسول‌های صنعتی معضل زیست محیطی بسیار مهمی را نشان می‌دهد [۱۰].

جذب سطحی فلزات در سلولهای مرده یا زنده به عنوان جذب بیولوژیکی بیان می‌شود، که با برهم‌کنش‌های فلز - میکرووب سروکار دارد و شامل محیط زیست خاکی و دریایی می‌شود. جذب

^۱- Radial Pressure Swing Adsorption

بیولوژیکی توسط باکتری‌های دریایی نقش مهمی را در سمیت زدایی فلزات سنگین در سیستم‌های آبی ایفا می‌کند [۱۱]. در هر حال، با توجه به آنچه در بالا ذکر شد، جنبه‌های اقتصادی و زیست محیطی عظیم فناوریهای جذب نوین، سبب رقابت‌های بسیاری برای پیشرفت‌های گوناگون در آینده می‌شود.

در سالهای اخیر، چندین فرآیند رنگبری فیزیکوشیمیایی مانند جداسازی غشایی [۱۲]، الکتروشیمیایی [۱۳]، انعقاد - لخته‌زایی [۱۴]، فوتوکاتالیز [۱۵]، اکسیداسیون توسط ازن [۱۶]، تصفیه بیولوژیکی [۱۷] و... توسعه یافته است. در هر حال این روشها گران هستند و نیاز به زیربنای اقتصادی خاصی دارند. در میان فرآیندهای فیزیکوشیمیایی، تکنولوژی جذب به عنوان یکی از تکنولوژی‌های مؤثر و کارا، کاربردهای وسیعی در تصفیه آب و پساب دارد [۱۸].

جذب سطحی را می‌توان، 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 ساخته‌اند اتفاق می‌افتد. زمانی که ناخالصی‌ها (آلاینده‌ها) از یک مایع بر روی یک سطح جامد جذب می‌شوند، فرآیند جذب سطحی در تماس دو فاز جامد - مایع اتفاق می‌افتد و پدیده‌هایی که در این رویارویی رخ می‌دهد سرعت و مقدار جذب سطحی را تعیین می‌کند.

هم اکنون حساسیت قابل ملاحظه‌ای بر تخلیه پسابهای رنگی حاصل از صنایع نساجی، کاغذ سازی، چرمسازی، فرش و چاپ در آبراهه‌ها وجود دارد. با توجه به اینکه رنگزها سمیت را منتقل کرده و از نفوذ نور جلوگیری می‌کنند و در نتیجه بر فعالیت فتوسنتز گیاهان آبی تأثیرگذار باشند. در خروجی

پساب نساجی علاوه بر رنگزها، ممکن است ترکیبات دیگری مانند پلی‌اکریلاتها، فسفوناتها و عوامل ضدلخته موجود باشد. برای حفظ تعادل اکولوژیکی، حذف رنگزا و سایر مواد آلاینده سمّی از خروجی پساب نساجی ضروری می‌باشد. 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 نمی‌شوند [۱۹].

۱-۲- اهداف پایان نامه

در قرن اخیر بروز مشکلات اقتصادی در کشورهای مختلف دنیا بخصوص کشورهای جهان سوم و کشورهای در حال توسعه، دولتمردان این کشورها را بر آن داشت تا بدنبال راه حلی برای این مشکل باشند. در این میان بسیاری از این کشورها به این نتیجه رسیدند که یکی از گامهای مؤثر در این راستا، توسعه صنایع زیر بنایی از جمله صنعت معدنکاری است. بدین ترتیب کشورهایی که دارای ذخایر معدنی کافی و مناسب بودند، برای توسعه صنایع معدنی خود شروع به فعالیت در این زمینه کردند. کشورهایی مانند ژاپن هم که فاقد این ذخایر بودند اقدام به تولید تکنولوژیهای لازم در این زمینه کردند و این تحول اقتصادی - سیاسی جهانی باعث شد تا معدنکاری در دنیا طی مدتی کوتاه از شکل سنتی خود خارج و به شیوه صنعتی امروزه تبدیل شود. از پیامدهای این تحول در دنیا می توان ملی شدن صنعت نفت در ایران، صنعت زغال سنگ در چین و صنعت مس در شیلی را نام برد.

پیشرفت سریع این صنعت باعث تولید فزاینده محصولات معدنی و به تبع آن گسترش کارخانجات مرتبط از جمله کارخانجات تغلیظ و فرآوری مواد معدنی گردیده است. اما از آنجایی که عملکرد هر صنعتی با بروز عوارض زیست محیطی همراه است، صنعت معدنکاری نیز از این قاعده مستثنی نگردیده است و بار دیگر کشورهای مذکور را با مشکل جدیدی مواجه نموده است. و این در حالی بود که امکان توقف این صنعت وجود نداشت. در نتیجه کشورهایی که صنعت معدنکاری در آنها به شکوفایی علمی و اقتصادی رسیده بود، به جستجوی راهی برای حل این مشکل پرداختند تا بتوانند آلودگیهای

زیست محیطی ناشی از فعالیتهای صنعتی در این زمینه را به حالت قابل کنترل در آورند. روشهای مختلفی برای تصفیه آلاینده های معدنی مورد آزمایش و بررسی قرار گرفته که در این میان روش جذب سطحی با توجه به بازدهی قابل قبول در جذب آلاینده ها و هزینه پایین تر نسبت به سایر روشها [۱۸]، بیشتر مورد توجه محققین قرار گرفته و استفاده از آن در دنیا در حال افزایش است. در کشورمان نیز با توجه به وجود معادن متعدد و صنایع معدنی وابسته به آن و بحرانهای کم آبی چند سال اخیر نیاز به حذف آلاینده های معدنی، بویژه فلزات سنگین از ذخایر آبی احساس گردیده است.

هدف از این مطالعه بررسی رفتارهای جذب سطحی، جاذب معدنی دیاتومیت (که بمقدار فراوان و با قیمت مناسب در کشور وجود دارد) است تا در صورت مطلوب بودن نتایج حاصله از این تحقیق، از این جاذب طبیعی، زیست سازگار و ارزان قیمت در مقیاس وسیع، جهت تصفیه پسابهای معدنی و صنعتی استفاده شود.

۱-۳- ضرورت انجام طرح

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. معدنکاری، مواد لازم برای حیات و پیشرفت بشر را فراهم می‌کند و از طرفی با افزایش آلودگیها امکان حیات و استفاده از محیط زیست سالم را از بشر سلب می‌کند. به همین جهت در بسیاری از کشورها، تأثیرات محیط زیستی عملیات معدنکاری مورد بررسی قرار گرفته و در نهایت استانداردهایی در این زمینه برای فعالیتهای معدنی و حدود آلودگیهای مختلف حاصل از این صنعت در نظر گرفته شده است. با توجه به اینکه ایران یک کشور در حال توسعه است و برای پیشرفت خود ناچار به توسعه معادن است، بنابراین برای توسعه پایدار صنایع معدنی کشور لازم است تا جنبه های محیط زیستی این صنایع در کشور (با توجه به اقلیم کشور) مورد شناسایی قرار گیرد. مواد معدنی مختلف بسته به شرایط، دارای آثار و پیامدهای زیست محیطی متفاوتی می‌باشند. این مواد بر اساس شدت آلودگی و نوع آلودگی، تحت بررسی قرار می‌گیرند. بر اساس شدت آلودگی، مواد معدنی را می‌توان در سه دسته، مواد با آثار زیست محیطی شدید، متوسط و ضعیف طبقه بندی نمود [۲۰]. در جدول ۱-۱ این تقسیم‌بندی مشاهده می‌شود.

جدول ۱-۱- تقسیم بندی مواد معدنی براساس شدت آلاینده‌گی [۲۰]

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

در جدول ۱-۲ بیماریهای بوجود آمده در انسان توسط مواد معدنی با آلودگی شدید مشاهده می گردد.

جدول ۱-۲ بیماریهای بوجود آمده در انسان توسط مواد معدنی با آلودگی شدید [۲۰]

نوع ماده معدنی	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
بریلیم	در بسیاری موارد گرد و غبار آن کشنده بوده و بطور کلی ضایعات و تخریب ریه ها را به همراه 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 ریوی 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 به همراه داشته باشد: ۱- ایجاد حساسیت در اثر گرد و غبار حاصل از کبالت ۲- ایجاد عکس العملهای شدید تنفسی ۳- بروز ناراحتیهای ریوی در کارگران، حین استخراج کبالت

جدول ۳-۱ بیماریهای بوجود آمده در انسان توسط مواد معدنی با آلودگی شدید تا متوسط را بیان می‌کند.

جدول ۳-۱- بیماریهای بوجود آمده در انسان توسط مواد معدنی با آلودگی شدید تا متوسط [۲۰]

نوع ماده معدنی	نوع بیماری
مولیبدن	بر روی دستگاه تنفس به مرور زمان تأثیر می‌گذارد
مس	عوارض مس برای کارگران معدن نسبتاً اندک بوده و عملاً بی‌خطر است. اثر سمی مس در نتیجه استنشاق، ده برابر اثر سمی آن از راه خوراکی می‌باشد
سرب	ناراحتیهای معده، کم‌خونی، ضعف کلی و اثرات زیان بار بر اعصاب در مورد کارگران معدن مس بروز می‌کند.
آنتیموان	در عده‌ای از کارگران عوارض پوستی، نسبتاً زیاد دیده شده است.
منگنز	از جمله عوارضی که بر روی معدنچیان به‌مراه دارد، پنومونی منگنز می‌باشد.
سیلیس	سیلیس در انسان ایجاد بیماری سیلیکوز می‌کند. سیلیس در نسوج حل شده و به صورت اسید سیلیسیک در می‌آید که در نهایت باعث ایجاد فیبروز و سیلیکوز در ریه می‌شود.

جدول ۴-۱ بیماریهای بوجود آمده در انسان توسط مواد معدنی با آلودگی متوسط تا ضعیف را بیان می‌کند.

جدول ۴-۱- بیماریهای بوجود آمده در انسان توسط مواد معدنی با آلودگی متوسط تا ضعیف [۲۰]

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

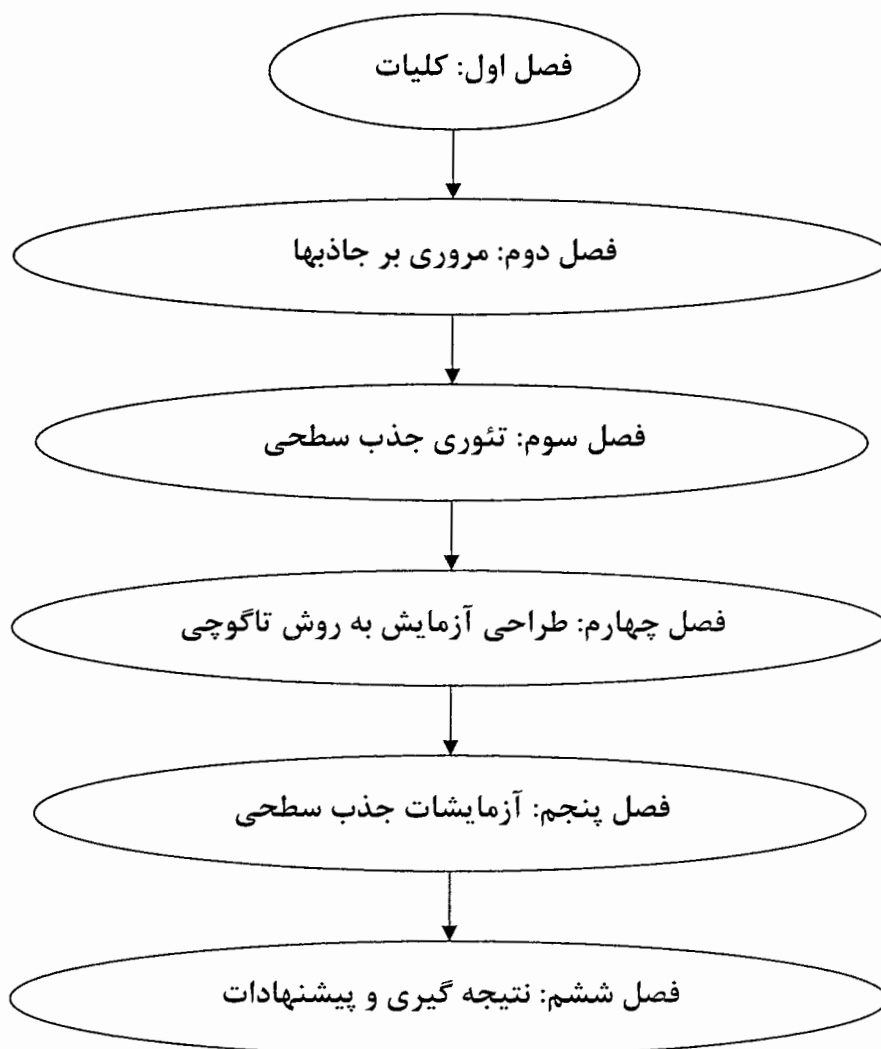
با توجه به گسترش روز افزون عملیاتهای معدنکاری و توسعه صنایع وابسته به آن در کشورمان و تولید آلاینده های مختلف توسط این صنایع و رها سازی آلاینده ها در محیط زیست و بروز بیماریهای متعدد برای جانداران مختلف، بخصوص در انسان، نیاز به ایجاد روشها و تکنولوژی های مناسبی برای تصفیه و کنترل این آلاینده ها احساس می‌گردد. لذا در این تحقیق مطالعاتی بر روی ماده معدنی دیاتومیت بمنظور بررسی توانایی آن بعنوان یک جاذب انجام گردیده است تا در صورت رضایت بخش بودن نتایج از

این ماده معدنی برای حذف آلاینده های صنعتی مختلف، بخصوص آلاینده های معدنی استفاده گردد تا توسعه صنعتی پایدار کشور در سایه محیط زیستی سالم محقق گردد [۲۰].

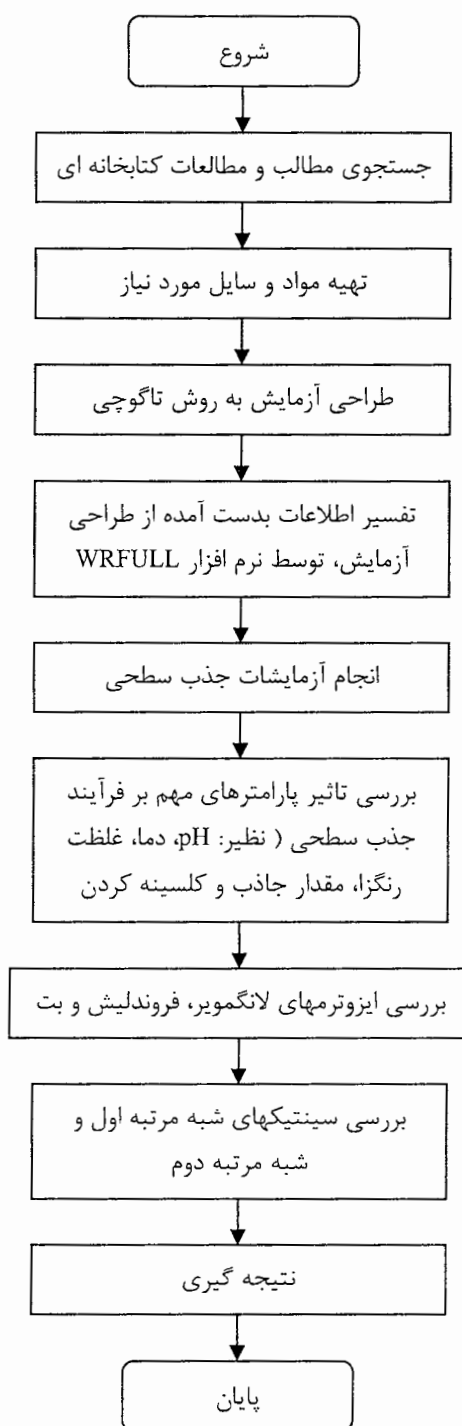
۴-۱- سازماندهی پایان نامه

پایان نامه حاضر مشتمل بر شش فصل می باشد. فصل اول تحت عنوان کلیات که این فصل شامل مقدمه، اهداف پایان نامه، ضرورت انجام طرح، سازماندهی پایان نامه، فلوچارت مراحل کار و جدول زمان بندی است مورد بررسی قرار گرفت. فصل دوم مروری بر کارهای انجام شده است و جاذبه‌های مختلفی مورد بررسی قرار گرفتند. فصل سوم تئوری جذب سطحی است که در این فصل فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی رخ دهنده در فرآیند جذب و عوامل مؤثر بر آنها مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. فصل چهارم طراحی آزمایش به روش تاگوچی (L_9) انجام گرفت. چهار فاکتور: زمان، جرم جاذب، pH و خطا در سه سطح مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج توسط نرم افزار WRFULL تفسیر گردید. با توجه به اینکه هدف ما از این طراحی یافتن حول و حوش نقاط مورد آزمایش بمنظور صرفه جویی در وقت و هزینه ها بود، تفسیر خطا صورت پذیرفت. در فصل پنجم آزمایشات جذب سطحی برای سه رنگزای نساجی مستقیم قرمز ۸۰، مستقیم قرمز ۸۱ و اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام و کلسینه انجام گرفت. لازم به ذکر است که آزمایشات جذب سطحی رنگزاهای مذکور بر روی دیاتومیت کلسینه بمنظور بررسی تأثیر گروه های عاملی سطحی بر فرآیند جذب سطحی انجام پذیرفت. در فصل ششم نتایج بدست آمده مورد بررسی دقیقتر قرار گرفت و با توجه به مطلوب بودن نتایج حاصله پیشنهاداتی مبنی بر استفاده در مقیاس وسیع دیاتومیت برای حذف آلاینده های صنعتی ارائه گردید. شکل ۱-۱ مراحل فوق را نشان

می دهد. شکل ۱-۲ مراحل انجام کار را در قالب یک فلوجارت نشان می دهد و جدول ۱-۵ زمان بندی این مراحل را بیان می کند.



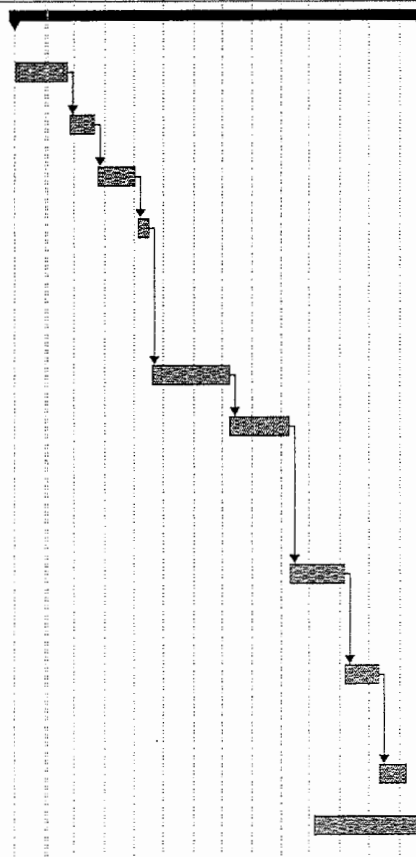
شکل ۱-۱- سازماندهی پایان نامه



شکل ۱-۲- فلوچارت انجام مراحل کار

جدول ۱-۵- جدول زمانبندی

ردیف	شرح انجام مراحل	مدت انجام فعالیت
1	مراحل انجام پروژه	0.5 DAYS
2	جمع‌آوری مطالب و مطالعات کتابخانه‌ای	2 DAYS
3	تهیه مواد و سایر موارد نیاز	1 DAY
4	طراحی آزمایش به روش ناکوچی	1.5 DAYS
5	تفسیر اطلاعات بدست آمده از طراحی آزمایش، توسط نرم افزار WRRH1.	0.5 DAYS
6	انجام آزمایشات جذب سطحی	3 DAYS
7	بررسی تأثیر پارامترهای مهم بر فرآیند جذب سطحی نظیر: pH، دما، غلظت رتکز، مقدار جاذب و کلسینه کردن دیانومیت	2.25 DAYS
8	بررسی ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیش و بت	2 DAYS
9	بررسی سیستمهای شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم	1.25 DAYS
10	نتیجه‌گیری و پیشنهادات	1 DAY
11	ارائه گزارش نهایی	4 DAYS



فصل دوم

مروری بر جاذبهها

۲-۱- انواع جاذبها

جاذبها در بسیاری از صنایع و فرآیندهای کنترل آلودگی، کاربرد دارند. از جاذبهای جامد که بیشترین استفاده را در صنایع دارند می توان آلومینای فعال، سیلیکاژل و کربن فعال را نام برد [۲۱]. در این میان کربن فعال از جمله جاذبهایی است که به طور وسیع، برای حذف رنگزا از پساب مورد استفاده واقع شده است [۲۲]. 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 تسورب [۲۳]، چیتوسان [۲۴، ۲۵]، ساقه بلال [۲۶]، خاکستر^۱ [۲۴، ۲۷]، پوست موز [۲۸]، چلتوک برنج [۲۹]، پوست فندق [۲۹]، دیاتومیت [۳۰، ۳۱]، زئولیت [۳۲]، رسها [۳۳]، لیگنین [۳۴]، پوست درخت، خاک اره، علفهای دریایی، آلژینات، ژانتات^۲ [۲۴]، و... مورد مطالعه قرار گرفته است. در ذیل چند جاذب به تفصیل بررسی شده است.

^۱- Fly ash

^۲- Xanthate

۲-۱-۱- کربن فعال^۱

کربن فعال از مهمترین جاذبهای مورد استفاده است، زیرا گستره وسیعی از ترکیبات شیمیایی آلی توسط کربن فعال قابل جذب می باشند. همچنین از کربن فعال برای بازیابی حلال، کنترل بو و تصفیه جریان گاز استفاده می شود. کربن فعال که ظرفیت زیادی در جذب سطحی مولکولهای آلی دارد، از مواد کربن دار تهیه می شود. به این ترتیب که در معرض یک سری فرآیندهای تصفیه تحت عنوان آبگیری، کربونیزاسیون و فعالسازی قرار می گیرد. این فرآیندها ناخالصیهای موجود در مواد خام را می سوزاند و باقیماندهای با تخلخل بالا که دارای سطح بی نهایت بزرگی در واحد حجم است ایجاد می کند. از آنجا که جذب سطحی یک پدیده سطحی است، نسبت بزرگی سطح به نسبت حجمی کربن فعال، از فاکتورهای اصلی آن به عنوان جاذب است [۳۵].

کربن فعال از مواد کربنی مختلف مانند تورب، زغال سنگ، چوب و پوسته نارگیل تهیه می شود. اولین مرحله تولید که شامل آبگیری است، توسط گرما دادن مواد در دماهای بیش از 170°C انجام می گیرد، که در نتیجه آن آب اضافی خارج می شود. در بعضی موارد، علاوه بر گرما از کلرید روی یا فسفریک اسید به عنوان آبگیر استفاده می گردد. پس از آبگیری، گرما دادن در عدم حضور هوا در دماهای بیش از 400°C تا 600°C ادامه می یابد. این عمل تحت عنوان کربونیزاسیون شناخته می شود، که سبب تجزیه (تخریب) مواد و خروج ناخالصیهایی همچون قیر و متانول می شود. خروج این مواد فرار سبب تخلخلهایی در ماده می گردد و محصولی را ایجاد می کند که به عنوان زغال^۲ معروف است. اگرچه سطح تماس در طول فرآیند کربونیزاسیون افزایش می یابد، ولی زغالها به علت حضور

^۱- Active carbon

^۲- Char

پس مانده‌های بی‌شکل (قیرها) که تخلخل‌های آنها را می‌پوشاند، دارای نیروی جذب نسبتاً کمی هستند. این پس مانده‌ها خارج می‌شوند و تخلخلها توسط فرآیند فعالسازی تمیز شده و توسعه می‌یابند، که مرحله نهایی در تولید کربن فعال می‌باشد. به طور معمول فعالسازی با مخلوط کردن محصول کربن با دی‌اکسید کربن، هوا و بخار در دماهای ۷۵۰ تا ۹۵۰°C انجام می‌شود، به طوری که پسماندهای آمورف (بی‌شکل) را می‌سوزاند. تخلخل موجود در کربن پس از فعالسازی افزایش می‌یابد و می‌توان آن را براساس اندازه به: ماکروپرها، تخلخلهای گذارا^۱ و میکروپرها طبقه‌بندی کرد.

براساس نظریه دابینین^۲ و همکارانش، ماکروپرها شعاع مؤثری از ۵۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰ Å^۳ دارند و به طور مستقیم به سطح خارجی ذره کربن باز می‌شوند. تخلخلهای متغیر از ماکروپرها انشعاب می‌یابند. میکروپرها از تخلخلهای متغیر انشعاب می‌یابند و شعاع مؤثر ۱۸ تا ۲۰ Å^۴ یا کمتر دارند [۲۱].

موادی که تحت عنوان کربن فعال مورد استفاده قرار می‌گیرند، دارای سطح زیادی در حدود ۳۰۰ تا ۱۵۰۰ m²/g می‌باشند. کربن فعالی که دارای پایه کک نفتی است دارای سطحی بیش از ۳۰۰۰ m²/g می‌باشد. کربن فعال در چهار فرم موجود است: گلوله‌ای، دانه‌ای، گرانولی، پودری. کربن فعال گرانولی بیشترین استفاده را در کنترل و تصفیه پساب دارد. کربن فعال گرانولی (GAC)^۳ دارای قطر ذراتی حدود ۰/۱ تا ۲ mm و کربن فعال پودری (PAC)^۴ دارای قطر ذراتی کمتر از ۰/۱ mm می‌باشد که معمولاً بین ۰/۰۵ تا ۰/۰۷۵ mm است.

^۱- Transitional Pore

^۲- Dubinin

^۳- Granule Active Carbon

^۴- Powder Active Carbon

یکی از خواص منحصر به فرد کربن فعال، این است که پس از استفاده دور ریخته نمی‌شود. می‌توان کربن فعال استفاده شده را فعال کرده و مجدداً بازیابی کرد، به طوریکه ظرفیت جذب اولیه‌اش را تقریباً بدست می‌آورد. عملاً بیش از ۹۰٪ از کربن فعال را می‌توان در طول فعالسازی مجدداً بازیابی کرد. اتلاف ایجاد شده به علت سوختن بیش از حد و ضایع شدن می‌باشد. فعالسازی مجدد به دو روش کاربرد همزمان^۱، جایی که بستر در جای خودش باقی می‌ماند و کاربرد غیر همزمان^۲، جایی که بستر به طور فیزیکی از سرویس فعالسازی مجدد خارج می‌شود انجام می‌گردد. فعالسازی مجدد غیر همزمان معمولاً در بسترهای کربنی کوچکتر (کمتر از ۲۰۰۰ lbs) مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای فعالسازی کربن به روش غیرهمزمان آن را در دمای بالا از چندین کوره عبور می‌دهند. دمای کوره به 1800°F می‌رسد تا تخریب گرمایی آلاینده‌های آلی اتفاق بیفتد. تکنیکهای دیگر بازیابی مجدد، شامل کاربرد بخار با یک خلاء، استخراج با حلال (هگزان) و بازیابی بیولوژیکی است [۳۵].

۲-۱-۲- آلومینای فعال^۳

با وجود اینکه آلومینای فعال برای خارج کردن رطوبت از جریان گاز، به عنوان کاتالیست، برای بازیافت حلال، یا در پالایش نفت کاربرد دارد، منتهی در حذف یونهای فلئوئورید به خوبی عمل نمی‌کند. آلومینای فعال بوسیله حرارت دادن به آلومینای تری‌هیدرات^۴ در 400°C تهیه می‌شود. آلومینای فعال دارای سطحی حدود ۲۰۰ تا $400\text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد. آلومینای فعال به شکلهای توپی،

^۱- On-line

^۲- Off-line

^۳- Active alumina

^۴- Alumina 3-hydrate

پودری، گلوله‌ای و گرانولی در دسترس است. میانگین قطر خلل و فرجها ۱۸ تا $48 A^0$ می باشد. گستره چگالی توده برای گرانولها ۳۸ تا 42 lb/ft^3 و برای فرم گلوله‌ای ۵۴ تا 58 lb/ft^3 است [۳۵].

۲-۱-۳- الکهای مولکولی^۱

در مقایسه با کربن فعال، سیلیکاژل و آلومینای فعال که موادی با ساختار بی‌شکل هستند، الکهای مولکولی ساختارهای بلوری دارند که در آن مولکولها بر اساس یک الگوی خاص سازماندهی شده‌اند. معمولاً الکهای مولکولی از ژلهای آلومینوسیلیکات بی‌آب می باشند. همچنین الکهای مولکولی را تحت عنوان زئولیتها بیان می کنند و برای حذف بو و مواد آلاینده استفاده می شوند. الکهای مولکولی اغلب با پرمنگنات پتاسیم یا مخلوطی از ترکیبات خاص دیگر اشباع می شوند تا خاصیت حذف را افزایش دهند. آلومینوسیلیکاتها در حذف ترکیبات سولفور، مرکاپتان‌ها، الکها، سولفید هیدروژن و فرمالدهید مؤثر هستند. سطح تماس آنها حدود $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ می باشد. چگالی توده برای آلومینو سیلیکات بی‌آب تقریباً 38 lb/ft^3 است، در حالیکه قطر مؤثر خلل و فرجها $13 A^0$ می باشد. از مواد دیگر مورد استفاده برای تهیه الکهای مولکولی، سدیم آلومینوسیلیکات بی‌آب و کلسیم آلومینوسیلیکات بی‌آب است. چگالی توده برای هر دو این مواد 44 lb/ft^3 بوده و قطر میانگین خلل و فرجها در سدیم آلومینوسیلیکات $4 A^0$ و برای کلسیم آلومینوسیلیکات $5 A^0$ می باشد. الکهای مولکولی را می توان با یک فرآیند گرمایی یا فرآیند فشاری دوباره تولید کرد. اغلب فرآیندهای گرمایی با عبور گاز گرم از میان بستر جاذب در یک مسیر جریان ناهمسو^۲ استفاده می‌شود [۳۵].

^۱- Molecular Sieves

^۲- Counter-Current

۲-۱-۴- سیلیکاژل

تولید سیلیکاژل در فرآیندی تحت عنوان خنثی‌سازی سیلیکات سدیم با اسید معدنی آغاز می‌شود. مراحل بعدی شامل شستشو، خشک کردن، دانه بندی و داغ کردن می‌باشد. سیلیکاژل اگرچه به عنوان شیشه بور و سیلیکات یا به عنوان آئروسول در دسترس است، ولی اغلب در فرم دانه ای استفاده می‌شود. اگرچه میانگین سطح تماس سیلیکا ژل گرانولی $750 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد ولی دارای گستره 300 تا $900 \text{ m}^2/\text{g}$ با قطر میانگین خلل و فرجها حدود 22 \AA و چگالی توده 44 تا 46 Lb/ft^3 است. سیلیکاژل برای جداسازی هیدروکربنها و یا در عملیات فاز گازی استفاده می‌گردد، اما استفاده از آن در تصفیه آب و فاضلاب دیده نمی‌شود [۳۵].

۲-۱-۵- رزینها

رزینها از ترکیبات مونومری گوناگون با درجات مختلف قطبیت ساخته می‌شوند. به علت تفاوت قطبیت، هر رزین می‌تواند به طور مشخص برای جذب ترکیبات یا آلاینده های منحصر به فردی طرح ریزی شود. به عنوان مثال، ترکیبات آلی غیر قطبی، به طور مؤثر بر روی رزینهای هیدروفوب از طریق نیروهای واندروالس جذب می‌گردند، در حالیکه ترکیبات آلی قطبی از طریق برهم کنشهای دو قطبی - دو قطبی جذب رزینهای اکریلیک می‌شوند. رزینهای پلی‌استایرن برای حذف ترکیبات آلی و بازیابی آنتی بیوتیک‌ها به کار می‌روند. رزینهای پلی‌اکریلیک استر برای تصفیه پسابهای خمیر کاغذ و رزینهای فنولیک برای رنگ‌زدایی و بوزدایی پساب به کار می‌روند. یکی از معایب رزینها این است که سطح تماس مؤثر کمتری نسبت به کربن فعال دارند (در حدود 100 تا $700 \text{ m}^2/\text{g}$)، بعلاوه نیروهای پیوندی آلاینده‌ها با رزینها عموماً ضعیف‌تر

از نیرویی است که با کربن فعال گرانولی دارد. این مسأله منجر به کمتر شدن ظرفیت‌های جذب رزین می‌شود. در مقایسه با کربن فعال گرانولی، جاذبه‌های رزینی این توانایی را دارند که ترکیبات را به طور انتخابی جذب کنند. بعلاوه رزینها دارای مقدار کمی خاکستر می‌باشند و منجر به این می‌شود که در مقابل رشد باکتریها مقاوم باشند. ذرات رزینها کروی هستند و تقریباً 0.5 mm قطر دارند. رزینها گرانتر از کربن فعال گرانولی هستند، بنابراین معمولاً استفاده از جاذبه‌های رزینی برای بازیابی جریان‌ات فاضلابی که دارای چندین ماده آلاینده هستند، توجیه اقتصادی ندارد. اگر مواد جذب شده دارای ارزش بازیابی باشند، موادی که جذب رزین شده می‌توانند فرمی مناسب و اقتصادی برای تصفیه باشند. از استخراج با حلال مناسب و به دنبال آن تقطیر می‌توان برای بازیابی مواد جذب شده استفاده کرد، در حالیکه خطرات ناشی از بازیابی گرمایی در کربن فعال گرانولی را ندارد. رزینها را با استفاده از محلولهای آبی ساده و حلالها نیز می‌توان بازیابی کرد [۳۵].

۲-۱-۶- لیگنین^۱

لیگنین ماده ای است که از لیکور سیاه رنگ که بعنوان پساب صنایع کاغذ سازی است استخراج می‌شود. پساب لیکور سیاه رنگ به قیمت $1 \text{ \$/ton}$ در دسترس است. فرآیند آماده سازی آن با هزینه $60 \text{ \$/ton}$ انجام می‌شود که در مقایسه با کربن فعال که با قیمت متوسط $100 \text{ \$/ton}$ تهیه می‌شود کاملاً اقتصادی به نظر می‌رسد. بعنوان مثال قابلیت جذب لیگنین در دمای 30°C برای سرب 1587 mgr/gr و برای مس 73 mgr/gr است که در دمای 40°C این اعداد به 1865 mgr/gr و 95 mgr/gr افزایش می‌یابد. قابلیت جذب بالای لیگنین بخشی بدلیل وجود فنولهای پلی هیدریک و

^۱ - Lignin

بخشی بدلیل وجود گروه‌های عاملی بر روی آن است. تبادل یونی می‌تواند نقش مهمی در جذب توسط لیگنین ایفا کند [۳۳].

۲-۱-۷- پوست درختان و سایر مواد غنی از جوهر مازو

پوست درخت بعنوان محصول جانبی در صنایع چوب است. پوست درخت به دلیل مقدار بالای جوهر مازو^۱ در آن قابلیت جذب خوبی دارد. گروه‌های پلی هیدروکسل پلی فنول در جوهر مازو بعنوان سایتهای فعال در فرآیند جذب شناخته می‌شوند. وجود کاتیونهای فلزی در کنار گروه‌های هیدروکسیل فنول باعث انجام تبادل یونی می‌شود و تشکیل چیلوت^۲ را می‌دهد. مشکل اصلی در مواد حاوی جوهر مازو عدم رنگبری آب از فنولهای محلول است که آماده سازی شیمیایی پوست درخت قبل از فرآیند می‌تواند این مشکل را حل کند. برخی پیش آماده سازیها مانند فرمالدئید اسیدی شده و اسید، باز و فرمالدئید نشان داده که می‌تواند ترکیبات رنگی را حذف کند بدون آنکه بر قابلیت جذب آن تأثیر گذارد. این آماده سازیها باعث افزایش هزینه می‌شود ولی در برخی موارد برای کنترل رنگ لازم است. سایر محصولات جانبی کشاورزی حاوی جوهر مازو نیز بعنوان جاذب تحت بررسی قرار گرفته‌اند. در مقایسه با پوست درختان، پوست نخود، پوست گردو و پوست نارگیل هم قابلیت جذب خوبی نشان دادند. مطالعاتی که بر روی پوست گردو، تفاله چای و قهوه نسبت به کربن فعال انجام شده نشان می‌دهد که مواد حاوی جوهر مازو تنها قدری از کربن فعال ضعیفتر هستند [۳۴].

^۱- Tannin

^۲- Chilote

۲-۱-۸- چیتوسان^۱ و پسمانده فرآیند های آماده سازی غذاهای دریایی

ماده دیگری که می‌تواند بعنوان جاذب (برای فلزات) بکار رود چیتین^۲ است. چیتین ماده‌ای است سلولزی که به مقدار فراوان در طبیعت یافت می‌شود و می‌توان آنرا در اسکلت خرچنگها و سایر بند پایان و یا دیواره‌های انواع قارچها یافت. چیتین همچنین بعنوان تفاله خوراک خرچنگ در صنعت کنسروسازی نیز بدست می‌آید. برآورد شده که در سال می‌توان بیش از چهل هزار تن چیتین را از ماهیگیران بدست آورد. هر چند اهمیت چیتین بیشتر بدلیل مشتقات دی استیله شده آن مانند گلوکزآمین و چیتوسان است. چیتوسان را می‌توان بصورت شیمیایی از چیتین بدست آورد و همچنین بصورت طبیعی در دیواره سلولی برخی قارچها یافت. تخمین زده شده که می‌توان ۱ تا ۴ میلیون پوند چیتوسان را در بازار به قیمت ۱ تا ۲ Pound/ton تهیه کرد. نه تنها چیتوسان ارزان و فراوان است بلکه بعنوان یک جاذب قوی (برای فلزات) شناخته می‌شود. گزارش شده که چیتوسان بدلیل پیدایش گروه آمینوی آزاد در حین دی استیله شدن، می‌تواند ۵ تا ۶ برابر بیشتر نسبت به چیتین فلزات را جذب کند. قابلیت جذب چیتوسان با پوست درخت، لجن فعال و پی آمینو استرین مقایسه شد، نتایج نشان داد که چیتوسان برای اغلب فلزات قابلیت جذب بیشتر از ۱ mmol/gr را دارد. قابلیت جذب چیتوسان با درجه تبلور آن، قدرت جذب آب، درصد دی استیله شدن و میزان گروه های آمینو در آن تغییر می‌کند. چیتوسانهای ۵۰٪ دی استیله شده نیز قابلیت جذب بالایی از خود نشان می‌دهند ولی حلالیت پذیری آنها در آب مانع استفاده آنها در آزمایشات جذب سطحی می‌شود. برای نا محلول کردن چیتوسانهای ۵۰٪ دی استیله شده می‌توان توسط

^۱- Chitosan

^۲- Chitin

گلوترائیدها پیوندهای پلیمری آنها ضعیف کرد از طرف دیگر پیوندهای داخلی آنها قابلیت جذب چیتوسان را پایین می‌آورد ولی بدلیل نیاز به پایداری آن، این کاهش پذیرفته می‌شود. دانه های چیتوسان توسط گلوترالدئید به هم مرتبط می‌شوند و علاوه بر آن خاصیت مغناطیسی نیز، باعث پیوند دانه ها می‌شود که این خاصیت می‌تواند برای پاکسازی سایتهای فعال نیز مفید واقع شود. همچنین دانه های چیتوسان مزیت دیگری نسبت به سایر حالت‌های آن دارد مانند سینتیک سریعتر و سهولت بیشتر در واکنش. اما دو عیب بزرگ چیتوسان یکی حلالیت در محلولهای اسیدی و دیگری غیر متخلخل بودن آن است [۲۴، ۲۵].

فرآیند ان-اسیلیشن^۱ می‌تواند تخلخل چیتوسان را افزایش دهد. چیتوسانهای ان-اکسیلیته^۲ به حالت دانه ای تبدیل می‌شوند و سپس بوسیله گلووتاریک دی آلدئید^۳ به هم متصل می‌شوند تا از حلالیت آنها جلو گیری شود. آنالیز سطوح داخلی دانه ها نشان داده که این محصول نهایی دارای سطح مخصوص بیشتری ($223/6\text{m}^2/\text{gr}$) نسبت به دانه های ان-استیله شده غیر پیوندی ($192/4\text{m}^2/\text{gr}$) است در حالیکه سطح مخصوص دانه های استیله نشده تنها $42/6\text{m}^2/\text{gr}$ است. همچنین حلالیت دانه های ان-استیله شده پیوندی خیلی کمتر از دانه ها و پودر های چیتوسان غیر پیوندی است. اگر چه چیتوسان خود به عنوان جاذبی قوی است ولی با اضافه کردن مواد شیمیایی نظیر: آمینو اسید^۴ و اگر ۲-گلووتاریک اسید^۵ می‌توان قابلیت جذب آنها افزایش داد [۲۴، ۲۵].

^۱- N-Acylation

^۲- N-Acylated

^۳- Glutaric Dialdehyde

^۴- Amino acid

^۵- Oxo2-glutaric acid

۲-۱-۹- ژانتات^۱

جاذبهایی که حاوی گروه‌های سولفور هستند برای جذب فلزات سنگین بسیار مناسب می‌باشند. بعضی از ترکیباتی که حاوی سولفور هستند عبارتند از: سولفیدها، تیولها، دی تیو کارباماتها، دی تیو فسفاتها و ژانتاتها. در این میان ژانتاتها نسبت به سایرین شناخته شده تر هستند زیرا بواسطه فرآیندهایی ساده و کم هزینه قابل دسترس هستند. ژانتها از واکنش مواد آلی حاوی هیدروکسیل با دی سولفید کربن بدست می‌آیند. مکانیزم جذب فلزات سنگین توسط ژانتات بوسیله واکنش تعادلی یونی، دقیقاً مانند رسوب هیدروکسیدها می‌باشند [۲۴].

۲-۱-۱۰- زئولیتها

زئولیتها بویژه نوع کلینوپتیلولیت^۲ بعنوان یک جاذب قوی خصوصاً برای فلزات سنگین شناخته شده اند. زئولیتها بصورت طبیعی بعنوان کانیه‌های سیلیکاته در دسترس می‌باشند (که البته بصورت مصنوعی هم قابل تولید می‌باشند). کانی کلینوپتیلولید به تنهایی ۴۰٪ از خانواده زئولیتها را تشکیل می‌دهد. قابلیت جذب بالای زئولیتها ناشی از قابلیت آنها در تبادل یونی است. ساختار سه بعدی زئولیت، کانالهای فراوانی را برای این کانی بوجود می‌آورد که حاوی سایتهایی با بار منفی ناشی از جایگزینی Al^{3+} به جای Si^{4+} در شبکه تترائدر آن است. تحقیقات نشان داده است که کانی کلینوپتیلولیت حاوی سایتهای بسیار فعالی است که قابلیت جذب آنرا افزایش می‌دهد، که به آن سایتهای پرظرفیت^۳ می‌گویند [۳۲].

^۱- Xanthate

^۲- Clinoptilolite

^۳- Super fund

۲-۱-۱۱- رسها^۱

مانند زئولیت، قابلیت جذب رس نیز بدلیل وجود بار منفی، همچنین ساختار ریز دانه انواع کانیهای سیلیکاته و سطح مخصوص بالای آن است. این بار منفی با جذب اجزاء با بار مثبت، خنثی می شود و باعث می شود که رس خاصیت جذب بالایی برای کاتیونها از خود نشان دهد. رسها، دارای سطح مخصوص بالایی هستند ($800 \text{ m}^2/\text{gr}$) که قابلیت جذب بالای آنها را سبب می گردد. چهار خانواده اصلی برای رسها شناخته شده است: کائولینیت^۲، ورمیکولیت^۳، اسمکتیت^۴ و سبیلویت^۵. از این چهار خانواده رسها، کانی مونتموریلونیت^۶ که متعلق به خانواده اسمکتیت است، دارای کوچکترین بلورها می باشد که باعث افزایش سطح مخصوص آن می شود و قابلیت تبادل کاتیونی آن را حداکثر می کند، بنابراین انتظار می رود که رسهای مونتموریلونیت، بیشترین قابلیت جذب را داشته باشند که آزمایشات انجام شده توسط محققین مختلف گویای این مطلب است [۲۴، ۳۳]. بعنوان مثال، تحقیقی که در سال ۱۹۷۷ توسط گریفین^۷ انجام شد نشان داد که قابلیت جذب جیوه توسط مونتموریلونیت پنج برابر کائولینیت است [۲۴].

۲-۱-۱۲- خاکستر^۸

خاکستر بعنوان باطله از نیروگاه های حرارتی بدست می آید که حاوی کربن، اکسیدهای سیلیسم، آلومینیوم و آهن است و ویژگیهای خاکستر تا حدود زیادی متغیر است و قابلیت

^۱- Clays

^۲- Kaolinite

^۳- Vermiculite

^۴- smectite

^۵- Cebollite

^۶- Montmorillonite

^۷- Girifin

^۸- Fly ash

جذب آن با تغییر میزان آهک تغییر می‌کند. قابلیت جذب خاکستر با افزایش میزان کربن بالا می‌رود. سطح مخصوص خاکستر از ۱ تا $6 \text{ m}^2/\text{gr}$ تغییر می‌کند. ولی مزیت خاکستر در این است که بعد از اینکه عمل جذب را انجام دادند به راحتی به فاز جامد تبدیل می‌شوند. زیرا خاکستر دارای بخشهای پوزولانی است که در هنگام حضور در آب، در اثر واکنش با آهک تشکیل هیدراتهای سیمانی شده کلسیم - سیلیس را می‌دهد. لازم به ذکر است که خاکستر خود می‌تواند حاوی فلزات سنگین و همچنین مقدار اندکی عناصر رادیو اکتیو باشد که در هنگام استفاده از آن بایستی به میزان این مواد در آن توجه شود [۲۴، ۲۷].

۲-۱-۱۳- تورب^۱

تورب به عنوان یک جاذب ارزان قیمت به مقدار فراوان در دسترس است که دارای قابلیت‌های گوناگونی برای جذب می‌باشد. در ایرلند و شمال اروپا تورب بعنوان منبع تولید کننده انرژی (سوخت) استخراج می‌شود. تورب به صورت تجاری در بسته های استاندارد (۵۰ لیتری) به قیمت \$ ۷/۷۵ قابل خرید است. تورب در واقع یک ماده آلی است که در مراحل مختلف تحت فرآیندهای تجزیه قرار گرفته است. این ماده حاوی لیگنین و سلولز است که بعنوان ترکیبات اصلی تورب می‌باشند. این ترکیبات، بخصوص لیگنین دارای گروه‌های عاملی قطبی نظیر: الکلها، کتونها، اسیدها، هیدروکسیدهای فنولی و اترها می‌باشد که گروه های مذکور می‌توانند تشکیل پیوندهای شیمیایی بدهند. بدلیل دارا بودن این ویژگیها تورب دارای قابلیت بالای تبادل کاتیونی می‌باشد و بعنوان جاذب قوی شناخته می‌شود. همچنین توربها قابلیت جذب بالایی برای فلزات دارند و در برخی موارد بحدی فلزات را در

^۱ - Peat moss

خود جمع می کند که از آنها بعنوان منبعی برای استحصال فلزات استفاده می کنند. بعنوان مثال در فنلاند از این توربها در پی جویی کانسارهای فلزی استفاده می کنند به این ترتیب که در فواصل منظم از این توربها نمونه برداری می کنند و برای تعیین درصد فلزات موجود در آن مورد تجزیه قرار می دهند. توربها همچنین دارای سطح مخصوص بالایی هستند ($200 \text{ m}^2/\text{gr} >$) و تخلخل بالایی از خود نشان می دهند [۲۳، ۲۴].

۲-۲- مروری بر جاذبههای بکار رفته در تصفیه پسابهای رنگی نساجی

اکثر جاذبههای مورد استفاده در تصفیه پسابهای رنگی نساجی، طبیعی، ارزان قیمت، در دسترس، تجزیه پذیر زیستی و قابل دفع از طریق سوزاندن و ایجاد انرژی گرمایی می باشند که در این میان، خاک اره، پودر سنگ، خاک رس، بنتونیت، پوست نارگیل، خاکستر، چوبک، شلتوک برنج، ساقه آفتابگردان، ساقه بلال، برگهای خشک درختان، دیاتومیت، کاکتوس، پوست درخت اکالیپتوس، پوست موز، پوست پرتغال، غشاء داخلی تخم مرغ، پوست بادام، ریشه و جوانه گیاه سنبل آبی، سویا و ... را می توان نام برد. توصیف برخی از آنها در زیر اشاره شده است :

جذب رنگزایی مانند: IY^1 ، EBR^2 ، SB^3 توسط دیاتومیت خام گزارش شده است. ارزش

راندمان رنگبری این رنگزها در رنج ۲۸/۶۰ تا ۹۹/۲۳٪ می باشد که توالی جذب رنگزهای فوق توسط

دیاتومیت خام در گستره مذکور بدین صورت است: $IY > SB > EBR$ می باشد [۳۶].

¹- Int Yellow 5GF

²- Everzol Brill Red 3BS

³- Sif Blau BRF

همچنین قابلیت جذب رنگزاهای مانند متیلن آبی، راکتیو مشکی و رنگزای راکتیو زرد توسط دیاتومیت خام و کلسینه مورد بررسی قرار گرفته است [۳۷].

اجزاء گیاهی، شامل مواد سلولزی هستند که قابلیت ذاتی برای جذب مواد شیمیایی پساب در آبهای رنگی همچون رنگرها و کاتیون‌ها از طریق برهمکنش کلمبی دارند [۳۸].

میزان حذف دو نوع رنگزای بازی (متیل بلو و رنگزای قرمز بازی ۹) بر روی مغز ساقه آفتابگردان مطالعه شده است که سرعت جذب مشاهده شده بسیار بیشتر از سرعت جذب رنگزاهای مستقیم (کنگوی قرمز، مستقیم آبی ۷۱) می باشد و تقریباً ۸۰٪ حذف را در مدت ۳۰ دقیقه انجام می‌دهد [۳۸].

همچنین رنگبری مطلوبی توسط برگهای خشک درختان برای حذف رنگزاهای بازی ملاکیت سبز، متیل بلو، کریستال بنفش و سافرانین از محلول‌های آبی مشاهده شده است [۳۹].

پوست درخت اکالیپتوس به عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف رنگزای رُمازول BB، مورد بررسی قرار گرفته و مطالعه عوامل مختلف چون دما، pH اولیه، غلظت کلرید سدیم و غلظت اولیه رنگزا نسبت به مقدار پوست درخت اکالیپتوس تأثیر بسزایی در فرآیند جذب نشان داده‌اند [۴۰].

جذب دو رنگزای بازی (آسترازون آبی و ماکسیلون قرمز) و دو رنگزای اسیدی (تلون آبی، تریونیل قرمز) بر روی چوب ذرت مورد تحقیق قرار گرفته است. ظرفیت جذب بالایی برای جذب رنگزاهای بازی مشاهده شده به طوریکه ۱۶۰ mg از رنگزای آسترازون آبی و ۹۴/۵ mg از رنگزای ماکسیلون قرمز در یک گرم چوب ذرت جذب می‌شود [۴۱]. پوست پرتقال و ریشه و جوانه

گیاه سنبل آبی برای حذف رنگزای آکرلیک قرمز 2B مناسب است. ریشه سنبل، جاذبی کارا با درصد حذف ۹۷٪ رنگزا با غلظت ۴۰۰ mg/L است [۴۲].

جذب سطحی آب و رنگزاهای متیل نارنجی و متیلن آبی از محلول آبی توسط ماده کاکتوس مورد مطالعه قرار گرفته است، جذب سطحی به شدت تحت تأثیر خواص قطبی، مساحت سطح و نوع سایتهای سطحی جاذب و ساختار جذب شونده می باشد [۴۳].

تفاله نیشکر که در صنعت شکرسازی ایجاد می شود برای حذف دو رنگزای بازی (رنگزای بازی آبی ۶۹ و بازی قرمز ۲۲) و دو رنگزای اسیدی (قرمز اسیدی ۱۱۴ و اسیدی آبی) مورد مطالعه قرار گرفته است [۴۴].

استفاده از کود گیاهی خزه روشی مناسب و ارزان برای تصفیه آب است، که توانایی حذف وسیع آلاینده ها و پسابهایی با محتویات متفاوت را دارا می باشد. کود گیاهی دارای ظرفیت طبیعی برای تعویض یونی با فلزات همچون مس، روی سرب و جیوه در ۸/۵ تا pH = ۳ می باشد. (در pH های پایین تر از ۳ اکثر فلزات از کود شسته شده و جذب آن نمی شوند). سطوح بسیار قطبی کود گیاهی، اکثر فلزات را به طور کارا بیش از ۴٪ در وزن کود گیاهی خشک جذب می کند [۲۴].

همچنین توانایی چوب صنوبر برای جذب تلون آبی در سال ۱۹۷۵ گزارش شده و از گرمای ایجاد شده برای ایجاد بخار استفاده شده است [۴۵].

کاه برنج جاذبی مناسب برای رنگزای متیلن آبی از یک محلول رقیق بوده که قادر به حذف ۹۵٪ از رنگزا می باشد و فرآیند جذب سطحی آن، به pH وابسته نبوده و در شرایط معمولی در دمای اتاق انجام شده است [۴۶].

خاکستر برگ چای جاذبی مطلوب برای رنگبری پساب است که بر اساس جذب سطحی و جذب فیزیکی و شیمیایی عمل می‌کند. جذب سطحی توسط خاکستر برگ چای برای رنگزای راکتیو ۶۰٪ و برای رنگزای دیسپرس ۷۵٪ بوده است [۴۷].

شلتوک برنج، پنبه، پوست درخت مویز در مطالعات مختلفی به عنوان جاذب برای دو رنگزای بازی سافرانین و متیلن‌بلو استفاده شده است و نتایج رضایت بخشی از آن گزارش گردیده است [۴۸، ۴۹].

با توجه به خواص فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی منحصر به فرد موجود، چیتین کارایی بالایی در حذف آلاینده‌ها از پساب دارد. چیتین با بیش از ۷٪ وزنش از رنگزای آزو و نارنجی III، اشباع می‌شود. جذب سطحی بالای رنگزا بر روی چیتین را با توجه به تشکیل کمپلکس بین گروههای استامیدو / آمینو با بار مثبت در چیتین و گروههای عاملی با بار منفی در رنگزا توجیه می‌کنند. قابلیت اشباع شدن رنگزا بر روی چیتین به pH محلول رنگزا بستگی دارد. در pH=۳ ظرفیت جذب به حداکثر مقدار خود می‌رسد در حالی که در $pH > 6/5$ ، این ظرفیت کاهش می‌یابد. جذب سطحی رنگزاهای راکتیو بر روی چیتین مطالعه و تأثیر فاکتورهای گوناگون که جذب سطحی و واجذب را در دماها و pH های مختلف تعیین می‌کند تحقیق شده است. جذب سطحی گونه‌هایی از رنگزاهای آزوی سولفونه، رنگزای اسیدی آبی ۲۵، اسید آبی ۱۵۸، دندانه‌ای زرد ۵ و مستقیم قرمز ۲۴ بر روی چیتین با جزئیات مورد بررسی قرار گرفته است [۵۰، ۵۱].

چیتوزان، مشتق دی‌استیله چیتین را می‌توان به طور شیمیایی از چیتین تولید کرد. چیتوزان علاوه بر ارزان و فراوان بودن جاذب مناسبی برای رنگزها، فلزات سنگین و دیگر ترکیبات شیمیایی سمی می‌باشد [۵۲].

خاکستر، پسماند ایجاد شده از صنایع حرارتی کارخانجات استیل و غیره می‌باشد که شامل کربن و اکسیدهای سیلیکا، آلومینا، آهن و فلزات سنگین است. خواص جذب سطحی خاکستر بسیار متفاوت بوده و با توجه به مقدار آهک موجود در آن تغییر می‌کند. با افزایش جزء کربن، ظرفیت جذب آن برای ترکیبات آلی افزایش می‌یابد [۵۳].

حذف رنگزای بازی آبی ۹، رنگزای اسیدی آبی ۲۹ و اسید قرمز ۹۱ به طور مطلوبی توسط خاکستر انجام شده است. در حالی که برای دیسپرس قرمز ۱ حذف توسط خاکستر از آنچه که توسط کربن فعال گرانولی بدست آمده، بیشتر است. جذب سطحی مؤثر و حذف رنگزاهای تجاری اسید نارنجی ۷، اسید زرد ۲۳، دیسپرس آبی ۷۹ و بازی زرد ۲۸ از سوسپانسیون‌های آبی بر روی مخلوط خاکستر و خاک رس و شن که با گیاه پوسیده مخلوط شده و دارای مواد آلی کمی می‌باشد گزارش شده است [۵۴].

فصل سوم

تئوری جذب سطحی

۳-۱- مبانی شیمی سطح و کلوئیدها

شیمی سطح مطالعه رابطه بین دو فاز توده‌ای در تماس با هم است. با توجه به سه حالت

ماده، انواع تماسهای ممکن به صورت زیر می‌باشد:

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

از آنجایی که مخلوط گازها همیشه محلولهای حقیقی تشکیل می‌دهند و از طرفی بین دو گاز

لایه جدا کننده وجود ندارد، می‌توان از شیمی سطح برای توضیح و پیش‌بینی رفتار بسیاری از

سیستم‌های تماسی شناخته شده استفاده کرد. پخش یک قطره روغن روی آب و تبخیر از سطح یک

مایع مثالی از تماس دو فاز مایع - مایع و گاز - مایع می‌باشند. چسبندگی دو ماده جامد، باعث

تماس دو فاز جامد - جامد می‌شود و جذب سطحی یک گاز روی یک جامد در تماس دو فاز

جامد - گاز اتفاق می‌افتد. تماس بین دو فاز جامد و مایع، اولین نوع تماس بود که مورد توجه

مهندسان محیط زیست قرار گرفت. این نوع تماس نقش اساسی را در پایداری آلودگی‌های کلوئیدی موجود در آب و پساب بازی می‌کند و دانش شیمی سطح، برای فهم مکانیزم‌هایی که از طریق آنها چنین سیستم‌هایی تخریب می‌شوند، ضروری است. همچنین شیمی سطح زمانی که حذف ناخالصی‌های حل شده توسط جذب سطحی بر روی جاذب مطرح است، مورد توجه می‌باشد [۲۱].

۳-۲- سیستم‌های کلوئیدی

سیستم کلوئیدی به عنوان سیستمی تعریف می‌شود که در آن ذرات، در یک محیط پیوسته پخش شده‌اند. ذرات، فاز پخش شده و محیطی که آنها در آن موجودند فاز پخش کننده^۱ نامیده می‌شود. در این تماس انتقال واضحی بین یک فاز توده و فاز دیگر وجود ندارد اما یک ناحیه انتقال موجود است که خواص متفاوتی از هر دو فاز توده‌ای نشان می‌دهد. سطح انتقال خیلی کوچک است اما نقش مهمی در تخمین رفتار هر سیستم بازی می‌کند. ذرات کلوئیدی به گروه ویژه‌ای از مواد محدود نبوده و بر اساس اندازه تعریف می‌شوند. عموماً محدوده اندازه کلوئیدها از یک نانومتر (nm) تا یک میکرومتر (μm) می‌باشد، اگرچه بعضی محققان محدوده اندازه کلوئیدها را در محدوده‌ای بیش از (μm) ۱۰ می‌دانند. تفاوت قائل شدن بین کلوئیدها و محلولها در مقادیر کمتر از مقیاس عنوان شده و بین کلوئیدها و مواد معلق در مقادیر بالاتر از مقیاس تعریف شده کاملاً مشکل می‌باشد. سیستم‌های کلوئیدی که ممکن است در آن فاز پخش شده یا پخش شونده موجود باشد یک جامد، مایع یا گاز است. گازها همیشه محلولهای حقیقی تشکیل می‌دهند. هشت نوع سیستم کلوئیدی ممکن در جدول ۳-۱ نشان داده شده است [۲۱]. پخش کلوئیدی که معمولاً در مهندسی

^۱- Dispersing phases

محیط زیست با آن مواجه هستیم شامل روغنهای امولسیون و کف می‌باشند که روغنهای امولسیون، پخش مایع در مایع هستند و در پساب اکثر صنایع وجود دارند و کفها که پخش گاز در مایع می‌باشند در طول هوادهی پساب ایجاد می‌شوند. سیستم کلوئیدی که در مهندسی محیط زیست اغلب با آن مواجه هستیم پخش جامد در مایع است که توسط ذرات خاک رس موجود در آبهای سطحی تشکیل می‌شود. ذرات خاک رس باعث کدروی آب می‌شوند و در صورت استفاده از آنها جهت مصارف روزمره حذف آنها ضروری است. سیستمهای کلوئیدی را می‌توان براساس تمایل فاز پخش شده به محیط پخش شونده طبقه‌بندی کرد. سیستمها تحت عنوان سیستمهای هیدروفوب (آب گریز) زمانی که تمایل ضعیف وجود دارد و تحت عنوان سیستمهای هیدروفیل (آبدوست) زمانیکه تمایل قوی وجود دارد، بیان می‌شود. عناوین هیدروفوبی و هیدروفیلی زمانی استفاده می‌شوند که آب، محیط پخش شونده است. کلوئیدهای آب گریز شامل موادی همچون رس، طلا و دیگر فلزات است، در حالیکه کلوئیدهای آب دوست توسط پروتئینها، صابونها و شویندههای سنتزی ایجاد می‌شوند [۲۱].

جدول ۳-۱. انواع پخش‌های کلوئیدی [۲۱].

مثال	نام	محیط پخش	فاز پخش شده
سول طلا، سول بدید نقره و خمیر دندان	سول، سوسپانسیون کلوئیدی، خمیر (جامد غلظت بالا)	مایع	جامد
کف روی محلولهای صابون و خاموش کننده آتش	کف	مایع	گاز
مه، اسپری‌های مایع	آئروسول مایع	گاز	مایع
دود، گرد و غبار	آئروسول جامد	گاز	جامد
شیر، سُس مایونز	امولسیون	مایع	مایع
پلی‌استایرن پهن شده	فوم جامد	جامد	گاز
اوپال، پیرل	امولسیون جامد	جامد	مایع
پلاستیک‌های پیگمنتی	سوسپانسیون جامد	جامد	جامد

۳-۲-۱- بار سطحی روی ذرات کلوئیدی

اگر محلولهای کلوئیدی در یک میدان الکتریکی قرار گیرند، ذرات به سمت یکی از الکترودها حرکت می‌کنند. این پدیده الکتروفورز نامیده می‌شود و بیان می‌کند ذرات کلوئیدی بار الکتریکی حمل می‌کنند. اثر این بار (مثبت یا منفی) و بزرگی آن به طبیعت ماده کلوئیدی بستگی دارد. از آنجا که بارهای مشابه یکدیگر را دفع می‌کنند، کلوئیدهای دارای بار مشابه به علت بارهای الکتریکی‌شان جدا از هم نگه داشته می‌شوند و بدین ترتیب از تجمع به شکل ذرات بزرگتر جلوگیری می‌کنند. این بار الکتریکی که عامل مهم در پایداری کلوئیدی است، از طریق روشهای زیر تولید می‌شوند [۲۱]:

- ۱- نقص در ساختار کریستالی: در برخی موارد ممکن است بار یک ذره کلوئیدی به دلیل جابجایی‌های ایزومورفیک (هم‌شکل)، در شبکه کریستالی باشد، که به طور شماتیک در شکل ۳-۱-۱ (a) نشان داده شده است [۲۱]. در این شکل در شبکه چهاروجهی SiO_2 به جای اتم Si اتم Al

جایگزین شده است که در نتیجه آن بار منفی خالص بر روی ذره ایجاد شده است. هر چند این وضعیت نسبتاً نادر است با این وجود ذرات رس که باعث کدروی در آبهای سطحی می‌شوند، بار منفی خود را از این روش به دست می‌آورند.

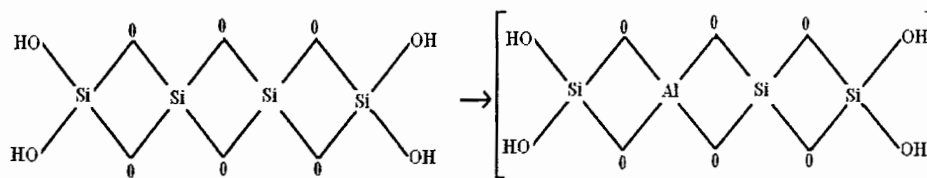
۲- جذب سطحی یونها روی سطح ذره: بسیاری از ذرات کلوئیدی در نتیجه جذب سطحی ترجیحی یونهای مثبت یا منفی روی سطحشان، باردار می‌شوند. یونهای جذب شده را یونهای پپتید کننده^۱ می‌گویند. معمولاً ذرات کلوئیدی در محیط آبی آنیونها را جذب می‌کنند و بار منفی بدست می‌آورند. این به دلیل این است که کاتیونها عموماً بیش از آنیونها هیدراته می‌شوند و توسط پوشش آب هیدراته شده از کلوئیدها جدا می‌شوند. حبابهای گاز و قطره‌های روغن بارشان را توسط جذب سطحی ترجیحی به دست می‌آورند.

۳- حل شدن یون: برخی مواد کلوئیدی در صورتیکه یونهای باردار مخالفی که آنها را تشکیل داده‌اند به طور مساوی حل نشده باشند بار الکتریکی به دست می‌آورند.

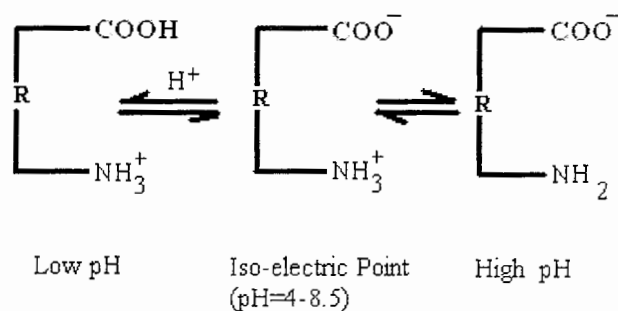
۴- یونیزاسیون سایتهای سطحی: بسیاری از ذرات کلوئیدی در طول یونیزاسیون گروه‌های عاملی سطحی، بار الکتریکی بدست می‌آورند. به عنوان مثال، پروتئین‌ها بارشان را در نتیجه یونیزاسیون گروه‌های کربوکسیل یا آمینو بدست می‌آورند. یونیزاسیون این گروه‌ها وابسته به pH است و ذرات در pH پایین بار مثبت خالص نشان می‌دهند و در pH بالا بار منفی خالص و بار خالص صفر در pH متوسط که به عنوان نقطه ایزوالکتریک شناخته می‌شود. یونیزاسیون ذرات پروتئین در شکل ۳-۱ (b) به طور شماتیک نشان داده شده است [۲۱]. از تفاوت‌های مهم بین کلوئیدهای آب گریز و

^۱ - Peptizing ions

آبدوست این است که اولی به طور تقریباً خاصی توسط نیروهای دافعه الکتریکی پایدار می‌گردند، در حالیکه دومی به طور جزئی توسط حلالپوشی ذرات پایدار می‌شوند. [۲۱]



(a) - جایگزینی ایزومورفیک سیلیسیم با آلومینیم



(b). تأثیر pH بر روی یونیزاسیون ذره پروتئین

شکل ۳-۱. کسب بار توسط ذرات پروتئین و رس [۲۱]

۳-۲-۲- لایه دوگانه الکتریکی

اگر چه کلوئیدهای آب گریز دارای بار الکتریکی هستند، پخش‌های کلوئیدی مانند محلولهای یونی دارای بار الکتریکی خالص نیستند. برای خنثی‌سازی بار الکتریکی موجود، بارهای موجود روی

ذره کلئید باید با یونهای دارای بار مخالف که در فاز پخش شونده موجودند، در تعادل باشند. یونهای درگیر در این خنثی سازی الکتریکی در لایه دوگانه الکتریکی قرار دارند. فرضیه لایه دوگانه الکتریکی ابتدا توسط هلمهولتز^۱ پیشنهاد شد و سپس توسط گای^۲، چاپمن^۳ و استرن^۴ اصلاح گردید. برای بحث و بررسی بر روی لایه دوگانه الکتریکی بهتر است که بر بار روی ذره کلئید توجه شود. همانطور که ذکر شد، بعضی کلئیدهای آب گریز در اثر جذب سطحی ترجیحی یونها بر روی سطحشان باردار می گردند و اولین یونهای جذب شده یونهای پیتید کننده نامیده می شوند که پوشش درونی لایه دوگانه الکتریکی را شامل می شوند. برای کلئیدهای دیگری همچون ذرات رس، لایه دوگانه الکتریکی از بارهایی که به سبب معایب موجود در شبکه کریستالی ایجاد می شود، منشاء می گیرد. به عبارت دیگر بار روی ذره با بار مخالف یونهایی که اطراف ذره تجمع یافته اند در تعادل است. به طوریکه پوشش خارجی لایه دوگانه را تشکیل می دهد. پتانسیل الکتریکی بالای موجود بر روی سطح ذره در بعضی فواصل از ذره در نتیجه تجمع یونهای مخالف به صفر کاهش می یابند. از مدلی که توسط استرن پیشنهاد شد، می توان برای شرح توزیع پتانسیل الکتریکی در محدوده ای نزدیک یک ذره کلئیدی استفاده کرد. در شکل ۲-۳ یک ذره رس کلئیدی با بار سطحی منفی خالص نشان داده شده است [۲۱]. پتانسیل الکتریکی ایجاد شده توسط این بار در سطح ذره، یونهای مخالف را به سمت ذره جذب می کند. برطبق نظریه استرن، نزدیکترین فاصله یونهای مخالف به ذره توسط اندازه یونها محدود خواهد شد. وی پیشنهاد کرد که مرکز نزدیکترین یونهای مخالف توسط لایه نازکی از بار سطحی جدا

^۱ - Helmholtz

^۲ - Gouy

^۳ - Chapman

^۴ - Estern

می‌شوند Ω (مسافتی که تقریباً با شعاع هیدراته یونها مساوی است) به طوری که هیچ باری وجود ندارد، این لایه تحت عنوان لایه استرن بیان می‌شود. پتانسیل الکتریکی به صورت خطی در عرض لایه استرن در سطح ذره از مقدار ψ_0 (پتانسیل نرنست) به مقدار ψ_Ω که پتانسیل استرن نامیده می‌شود کاهش می‌یابد. پیش از این نقطه جایی که لایه نفوذی (گای) نامیده می‌شود پتانسیل الکتریکی با افزایش مسافت از ذره به طور نمایی کاهش می‌یابد. از آنجا که بارهای همسان یکدیگر را دفع می‌کنند کلونیدهای باردار در نتیجه بار الکتریکی شان جدا از هم نگه داشته می‌شوند. بزرگی این بار بر روی یک ذره کلونید را نمی‌توان به طور مستقیم اندازه‌گیری کرد. در هر حال، مقدار پتانسیل در بعضی فواصل از ذره را می‌توان از مقیاس تحرک الکتروفوریتک ذره محاسبه کرد. این پتانسیل که پتانسیل زتا (Zeta) نامیده می‌شود، (Z_p) به صورت زیر بیان می‌گردد: [۲۱].

$$Z_p = \frac{4\pi q \delta}{D} \quad (۱-۳)$$

به طوریکه:

$$Z_p = \text{پتانسیل زتا}$$

$$q = \text{بار روی ذره}$$

$$\delta = \text{ضخامت ناحیه تحت نفوذ بار روی ذره}$$

$$D = \text{ثابت دی‌الکتریک مایع.}$$

پتانسیل زتا، پتانسیلی است که در سطح جداکننده بین توده مایع و پوشش آبی که با ذره حرکت می‌کند، موجود است. محل حقیقی این سطح جداکننده معین نیست اما اعتقاد بر این است که سطح جداکننده در لایه نفوذی قرار دارد. بعضی فواصل موجود قبل از لایه استرن در شکل ۳-۲-۳ (b) نشان

داده شده است [۲۱]. بزرگی پتانسیل زتا یک مقیاس تقریبی از پایداری یک ذره کلوئیدی است. پتانسیلهای زتای بالا نیروهای قوی جداسازی و سیستم‌های کلوئیدی پایدار را پیشنهاد می‌کنند، در حالیکه پتانسیلهای زتای پایین‌تر، سیستم‌هایی با پایداری کمتر ایجاد می‌کنند [۲۱].

۳-۲-۳- پایداری کلوئیدهای هیدروفوب

ذرات موجود در محلول سوسپانسیون هیدروفوب براساس هر دو نیروی جاذبه و دافعه عمل می‌کنند. نیروهای دافعه از لایه دوگانه الکتریکی نتیجه می‌شوند، و اساس نیروهای جاذبه از جاذبه درون مولکولی نیروهای واندروالس ناشی می‌گردد. براساس تئوریهایی که توسط لندا^۱، درجاگین^۲، وروی^۳ و اوربیک^۴ بیان شد، برهم کنش بین این دو نیرو، یک پایداری کلی در پخش (دیسپرسیون) کلوئیدی ایجاد می‌کند. ذرات کلوئیدی در سوسپانسیون به طور مداوم به دلیل حرکت براونی در حرکت هستند. به محض این که دو ذره با بار یکسان به یکدیگر نزدیک گردد، نفوذ اتمسفرهای یونهای آنها با همدیگر سبب دفع ذرات می‌شوند. مقدار کار مورد نیاز برای غلبه بر این دافعه و آوردن ذرات از فاصله زیاد به یک فاصله مشخص، انرژی دافعه یا پتانسیل دافعه " V_R " در آن فاصله نامیده می‌شود. پتانسیل الکتریکی برای یک ذره مشخص با فاصله از ذره کاهش می‌یابد همانطور که در شکل ۳-۲-۳(a) نشان داده شده است. بنابراین همانطور که در شکل ۳-۳ نشان داده شده است، انرژی دافعه بین دو ذره به طور نسبتاً نمایی با افزایش فاصله ذره کاهش می‌یابد. جاذبه نیروهای واندروالس که با

^۱ - Landa

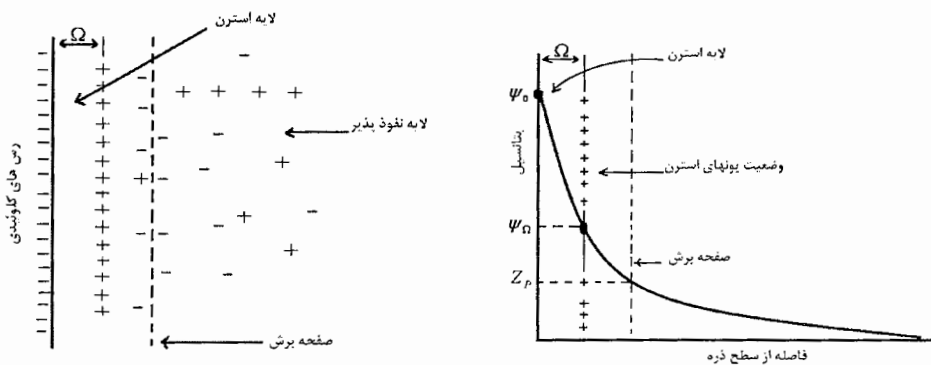
^۲ - Derjaguin

^۳ - Verwey

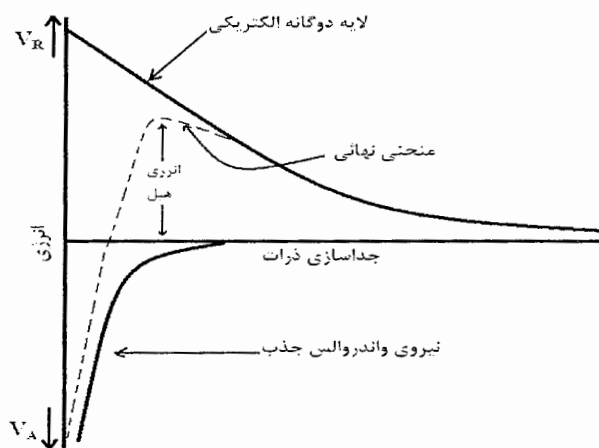
^۴ - Overbeek

نیروهای دافعه مخالف هستند، اکثراً به علت نیروی جاذبه کل می‌باشند (که نیروهای پخش (دیسپرسیون) نامیده می‌شوند) و برای اولیه بار توسط لاندن توضیح داده شد.

برهمکنش انرژی جاذبه واندروالس و لاندن " V_A " بین دو ذره با توان دوم فاصله ذرات نسبت معکوس دارد و بنابراین به سرعت با افزایش فاصله درون مولکولی کاهش می‌یابد. اختلاف در انرژی جاذبه ذره با فاصله جداسازی ذره در شکل ۳-۳ نشان داده شده است.



(a) توزیع پتانسیل در لایه دوگانه الکتریکی (b) توزیع بارها در نزدیکی یک ذره کلئیدی
 شکل ۲-۳- مدل استرن برای لایه دوگانه الکتریکی [۲۱].



شکل ۳-۳- انرژیهای دافعه و جاذبه به عنوان تابعی از فاصله ذره [۲۱].

منحنی‌های جاذبه و دافعه را می‌توان با هم ترکیب کرد، به طوری‌که منحنی شکل ۳-۳ را نتیجه می‌دهد که انرژی برآیند برهمکنش را تشکیل می‌دهد. این منحنی‌ها بیان می‌کنند که نیروهای دافعه در فواصل دور از هم، غالب هستند. اما اگر ذرات به اندازه کافی به هم نزدیک شوند، نیروهای جاذبه و اندروالس غالب بوده و ذرات به هم می‌پیوندند. برای این پیوستن ذرات باید انرژی سینتیکی لازم برای غلبه کردن بر انرژی هیل^۱ در منحنی انرژی کل را دارا باشند. اگر ذرات از حالت سوسپانسیون خارج شوند، نیروهایی که ذرات کلوئیدی را پایدار می‌کنند ممکن است غالب باشند و ذرات تجمع یابند. با افزودن مواد شیمیایی انتخابی که از راه‌های گوناگون بر نیروهای پایدار کننده غلبه می‌کنند می‌توان تجمع ایجاد نمود. این فرآیند، به فرآیند انعقاد معروف است [۲۱].

۳-۳- جذب سطحی ترکیبات محلول در آب

یکی از تکنیک‌های معروف برای کنترل و از بین بردن ترکیبات آلی، جذب سطحی می‌باشد. اگرچه جذب سطحی برای کاهش ترکیبات آلی به کار می‌رود، در بعضی موارد برای کاهش فلزات از پساب نیز استفاده شده است. جذب سطحی یک فرآیند انتقال جرم است که به طور کلی به عنوان تراکم مواد در هنگام تماس دو فاز تعریف می‌شود. به عبارت دیگر مواد شیمیایی موجود در فاز مایع که ترجیحاً روی سطح جامد غیراشباع تجمع یافته‌اند، سبب می‌گردند که مواد شیمیایی از فاز مایع خارج شوند. موادی که ترکیبات شیمیایی روی آن جذب گردد، به عنوان جاذبهای سطحی، و ترکیباتی که جذب می‌شوند (مانند مواد آلاینده‌ها) به مواد جذب شده معروف هستند [۳۵].

^۱- Hill

۳-۴- تئوری جذب سطحی

جذب سطحی یک سیستم ترمودینامیکی است که ترکیبات مختلف برای رسیدن به تعادل در حال رقابت با یکدیگرند. فرآیند جذب سطحی در شرایط حالت پایدار و ناپایدار اتفاق می‌افتد. نیروهای اولیه مؤثر در جاذبه بین جذب کننده و جذب شونده، نیروی جاذبه و دافعه الکترواستاتیک بین مولکولهای جذب کننده و جذب شونده می‌باشد که این نیروهای مؤثر می‌توانند فیزیکی یا شیمیایی باشند [۲۱، ۳۵ و ۵۵].

۳-۴-۱- جذب سطحی فیزیکی

جذب سطحی فیزیکی در نتیجه نیروهای بین مولکولی بین جاذب و جذب شونده ایجاد می‌شود. این نیروهای الکترواستاتیک فیزیکی شامل نیروی واندروالس است که به خاطر 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 که در نتیجه آن انرژی آزاد ترکیب کمتر خواهد بود. 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 الکترونهاى 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 [۲۱، ۳۵ و ۵۵].

۳-۴-۲- جذب سطحی شیمیایی

جذب سطحی شیمیایی همانند جذب فیزیکی بر پایه نیروهای الکترواستاتیک استوار است. مکانیزمهای جذب شیمیایی شبیه جذب فیزیکی است ولی اغلب قویتر هستند (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 ۸۰ تا ۴۰۰ 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. (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 [۲۱، ۳۵ و ۵۵].

۳-۴-۳- جذب سطحی ویژه

بعضی از واکنشها انرژیهای جذب بیش از جذب سطحی فیزیکی و کمتر از جذب سطحی شیمیایی دارند، این برهمکنشها به جذب سطحی ویژه معروفند. جذب سطحی ویژه شامل برخورد بین یک گروه عاملی ویژه با سطح جاذب می‌باشد. اما این برخورد باعث تشکیل یک پیوند شیمیایی واقعی نمی‌شود. مهمترین ویژگی جذب سطحی ویژه این است که انرژی جذب آن، بین جذب سطحی شیمیایی (قوی) و فیزیکی (ضعیف) قرار دارد [۲۱، ۳۵ و ۵۵].

۳-۵- فاکتورهای مؤثر در جذب سطحی

در طول فرآیند جذب سطحی، مولکولهای حل شونده از محلول خارج شده و توسط جاذب، جذب می‌شوند. بخش اعظم مولکولها روی مساحت سطح بزرگی از تخلخلهای جاذب، جذب

شده و به مقدار نسبتاً کمتری روی سطح بیرونی ذره، جذب می‌شوند. انتقال جذب شونده از محلول بر روی جاذب تا زمانی ادامه پیدا می‌کند که غلظت حل شونده باقیمانده در محلول با غلظت حل شونده جذب شده توسط جاذب در حال تعادل باشد. زمانی که تعادل برقرار گردد انتقال جذب شونده متوقف شده و توزیع حل شونده بین فاز مایع و جامد را که قابل اندازه‌گیری است به خوبی می‌توان تعیین کرد. توزیع تعادل جسم حل شونده بین فاز جامد و مایع خاصیت مهمی از سیستم جاذب است و به تعریف ظرفیت جذب یک سیستم ویژه کمک می‌کند.

خاصیت مهم دیگر برای مهندسان، سینتیک سیستم است که سرعت برقراری تعادل را تشریح می‌کند. سرعت جذب سطحی، زمان ماند مورد نیاز برای تصفیه و بنابراین اندازه سیستم‌های تماسی جاذب را تعیین می‌کند. سینتیک فرآیند، سرعت انتقال مولکولها از محلول به خلخل و فرجهای جاذب را شرح می‌دهد. برای انجام پدیده جذب سطحی سه مرحله مجزا باید اتفاق بیافتد:

۱- مولکولهای جذب شونده باید از فاز توده‌ای 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 می‌شود.

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

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

^۱- Film diffusion

^۲- Pore diffusion

سرعت واکنشهای جذب سطحی و مقدار جذب یک ماده ویژه تحت تأثیر فاکتورهای زیادی قرار دارد. فاکتورهای مهم در اینجا مورد بررسی قرار می‌گیرد [۲۱، ۳۵ و ۵۶].

۳-۵-۱- سرعت هم زدن

سرعت جذب سطحی توسط نفوذ در فیلم و یا توسط نفوذ در حفره‌های جاذب کنترل می‌شود که به زمان و شدت هم زدن در سیستم بستگی دارد. اگر هم زدن به طور نسبتاً آرام بین ذره جاذب و محلول انجام شود، لایه سطحی مایع اطراف ذره ضخیم خواهد بود و احتمالاً مرحله نفوذ در فیلم مرحله تعیین کننده سرعت خواهد بود. اگر هم زدن با سرعت زیادی انجام گیرد، سرعت نفوذ در فیلم افزایش خواهد یافت، تا نقطه‌ای که نفوذ در حفرات جاذب مرحله تعیین کننده سرعت گردد. براساس نظریه وبر^۱ عموماً نفوذ در تخلخل در سیستم‌های تماسی نوع ناپیوسته که اغتشاش زیادی در آن ایجاد می‌شود، مرحله تعیین کننده سرعت است. نفوذ در فیلم به احتمال بسیار زیاد مرحله تعیین کننده سرعت در سیستم‌های پیوسته با دبی جریان 10 gal/min به ازای فوت مربع یا کمتر است [۲۱، ۳۵ و ۵۵].

۳-۵-۲- خواص جاذب

اندازه ذره و مساحت سطح، دو خاصیت مهم جاذب می‌باشد. اندازه جاذب بر سرعتی که جذب سطحی در آن اتفاق می‌افتد تأثیر می‌گذارد. سرعت^۲ جذب سطحی با کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد. بنابراین، سرعت جذب سطحی بر روی جاذب در حالت پودری سریعتر از مقدار آن در فرم دانه‌ای می‌باشد. ظرفیت جذب سطحی کل جاذب به مساحت سطح کل آن بستگی دارد. در استفاده از

^۱- Weber
^۲

کربن به عنوان جاذب، اندازه ذره کربن تأثیر زیادی بر مساحت سطح کل ندارد از آنجایی که بیشتر مساحت سطح در تخلخلهای ذره کربن وجود دارد، بنابراین وزنهای مساوی از کربن در فرم دانه‌های و پودری دارای ظرفیت یکسان هستند.

۳-۵-۳- حلالیت ماده جذب شونده

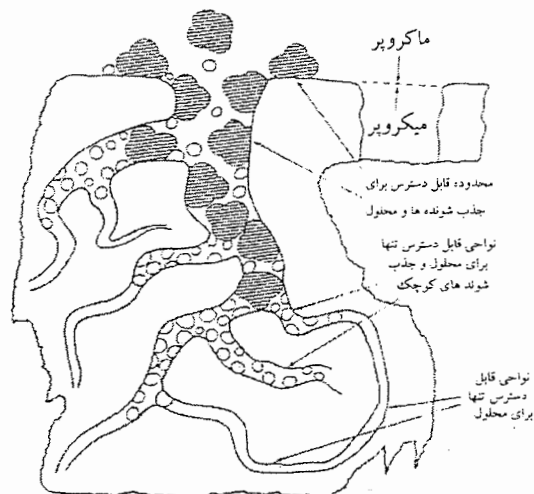
برای اینکه پدیده جذب سطحی اتفاق بیافتد باید یک مولکول از غشاء یا لایه حلال جدا شده و به سطح جاذب متصل شود. اگر تمایل ماندن ترکیبات محلول در حلال زیاد باشد در نتیجه جذب آنها نسبت به ترکیبات غیرمحلول سخت‌تر است. هر چند، استثنائاتی وجود دارد، به طوریکه ترکیبات زیادی وجود دارند که ممکن است حلالیت کمی داشته باشند، در حالیکه به سختی جذب می‌شوند یا بعضی از ترکیبات بسیار محلول، ممکن است به آسانی جذب شوند. تلاشهایی برای پیدا کردن یک نسبت کمی بین قابلیت جذب شدن و قابلیت حل شدن انجام شده است که در این زمینه موفقیت‌های محدودی به دست آمده است [۲۱، ۳۵ و ۵۵].

۳-۵-۴- اندازه مولکولهای جذب شونده

اندازه مولکولی جذب شونده در جذب سطحی بسیار مؤثر است، به طوریکه مولکولها باید وارد میکروپوره‌های ذره جاذب شده و سپس جذب گردند. مطالعات تحقیقاتی نشان داده است که در مورد سریهای هومولوگ از اسیدهای آلیفاتیک، آلدئیدها، یا الکلها، جذب سطحی معمولاً با افزایش اندازه مولکول، افزایش می‌یابد. این موضوع را می‌توان به این صورت توضیح داد، در حالیکه اندازه مولکولی نزدیک به اندازه تخلخلهای جاذب باشد نیروهای جاذبه بین جاذب و مولکول جذب شده زیاد است. قویترین جذب سطحی زمانی خواهد بود که خلل و فرجها تا اندازه‌ای بزرگ بوده که به مولکولها اجازه

ورود دهند. اکثر پسابها شامل مخلوطی از ترکیبات می‌باشند که در آن اندازه‌های مختلفی از مولکولها وجود دارند. در این وضعیت مشکل غربال مولکولی^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 تخلخلها شوند. موقعیت نسبی اندازه‌های مختلف مولکولی در طول پدیده جذب سطحی در شکل ۳-۴ نشان داده شده است.



شکل ۳-۴- مفهوم غربال مولکولی در میکروپور [۲۱].

۳-۵-۵-pH

pH هایی که در آن جذب سطحی اتفاق می‌افتد تأثیر زیادی بر مقدار جذب سطحی دارد.

علت این پدیده این است که خود یونهای هیدروژن به مقدار زیاد جذب می‌شوند. pH به مقدار جزئی

^۱ - Molecular screening

بر یونیزاسیون و بنابراین بر جذب سطحی بسیاری از ترکیبات تأثیر می‌گذارد. 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 اندازه‌گیری شود.

۳-۵-۶- 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 آنالیز شود تا در نتیجه آن طراحی فرآیندهای بهینه را تضمین کند.

۳-۶- فاکتورهای مؤثر بر ظرفیت جذب

به طور کلی، ظرفیت جذب جاذب به مساحت سطح موجود بستگی دارد هر چند فاکتورهای دیگری وجود دارند که بر جذب سطحی تأثیر گذارند. در انتخاب جاذب مناسب برای یک کاربرد مشخص باید چندین عامل در نظر گرفته شود. این فاکتورها به طور خلاصه در بخش‌های ذیل بحث شده است [۲۱، ۳۵ و ۵۶].

۳-۶-۱- قطبیت

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

۳-۶-۲- بار

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

۳-۶-۳- وزن مولکولی

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

۳-۶-۴- دما

زمانیکه جذب ترکیبات شیمیایی آلی فرار مطرح باشد، دمای سیستم عامل بسیار مهمی می‌باشد. ظرفیت جذب با دما رابطه عکس دارد. با افزایش دما ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. این اصل بر پایه انرژی آزاد گیبس می‌باشد. 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 می‌باشد. زمانی که $\Delta G < 0$ است، سیستم به طور خودبخودی واکنش می‌دهد و جذب سطحی اتفاق می‌افتد. ترکیباتی که در دمای داده شده واکنش نمی‌دهند، یا جذب نمی‌کنند،

$(\Delta G) < 0$ ممکن است در دماهای پایین‌تر جذب کنند (اگر $\Delta G < 0$ باشد). در هر حال، زمانی که دما کاهش می‌یابد، سرعت‌های واکنش سینتیکی نیز کم می‌شوند. در عمل، دما نقش مهمی در کارایی جذب بیشتر پساب بازی نمی‌کند.

جذب سطحی یک واکنش گرمازا است. وقتی منطقه جذب در بستر جاذب جابجا می‌شود، دمای بستر افزایش می‌یابد و گرما به مایع منتقل می‌گردد. بعلاوه، زمانی که مایع، محدوده فعال جذب را ترک می‌کند، گرما را به بستر منتقل می‌نماید. برای برخی از ترکیبات شیمیایی و جاذب، گرمای منتقل شده می‌تواند 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 می‌باشد. تغییرات دما در طول عمر بستر بر طبق فرمول زیر اندازه‌گیری می‌شود: [۲۱، ۳۵ و ۵۵].

$$\Delta T = \frac{6.1}{(C_p/C_l) \times 10^5 + 0.51(C_A/q_e)} \quad (2-3)$$

بطوریکه :

ΔT = افزایش دما ($^{\circ}F$)

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

C_l = غلظت مواد جذب شونده ورودی (ppm)

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

q_e = تعادل پرشدن (اشباع شدن) جاذب ($lbs/100lbs$)

۳-۶-۵- 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 می‌باشد. مولکولهای بزرگتر جذب شونده فقط می‌توانند در قطرهای 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 BET¹ 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 PAC² در جذبهای سریع نفوذ کمتری دارند.

۳-۶-۶- توزیع حفره‌ها

توزیع حفرات مقیاسی از درصد فضای یک ذره اشغال شده توسط میکروپرها (قطر تخلخل $2A^0$)، مزوپرها (قطر ذرات $20A^0$ و $500A^0$) و ماکروپرها (قطر ذرات $500A^0$) می‌باشد. یک مولکول نمی‌تواند 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 می‌یابند تا روی ذره جاذب رسوخ نموده و یا وارد حفرات با قطر کوچکتر گردند.

¹- Brunauer-Emmett-Teller

²- Powder activated carbon)

۳-۶-۷- 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.

۳-۷- 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 می‌باشد. 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 آزمایشی را می‌توان بر پایه حجمی، گراویمتری یا کروماتوگرافی اندازه‌گیری کرد. 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 (۳-۳) بیان نمود.

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

به طوریکه:

$$Q^* = \text{غلظت تعادلی}$$

$$C_0 = \text{غلظت ورودی}$$

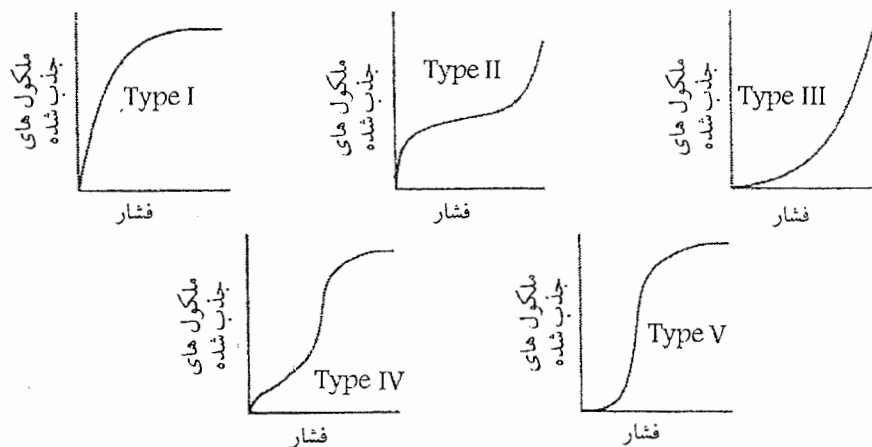
$$T = \text{دمای جذب شونده در جریان خوراک}$$

در سال ۱۹۴۵، برانر^۱ پیشنهاد داد که می‌توان انواع رفتارهای مشاهده شده در طی جذب سطحی گازها روی جامدات را به پنج شکل کلی طبقه بندی کرد (شکل ۳-۵). با یک سطح مسطح معمولاً یکی از دو نوع ایزوترم جذب سطحی مشاهده می‌گردد: در ایزوترم نوع I مقدار گاز با افزایش فشار افزایش می‌یابد و سپس در پوشش تک لایه اشباع می‌گردد در ایزوترم نوع II مقدار گاز جذب سطحی شده با افزایش فشار افزایش می‌یابد و با یک هم سطح شدن شروع می‌گردد و سپس در فشارهای بالاتر دوباره رشد می‌کند. ایزوترم نوع I خصوصیت جذب سطحی تک لایه را نشان می‌دهد. اگر جاذبی دارای تخلخل بسیار ریز به یک باره پر شود، ایزوترمهای مشابهی به وجود می‌آید. ایزوترم نوع II ویژگی جذب سطحی چند لایه است. گاهی نیز نتایج از ایزوترم جذب سطحی نوع III پیروی می‌کنند که در ابتدا جذب سطحی بسیار کم است. یک قطره کوچک یا یک تکه جذب شونده روی سطح هسته‌زایی می‌کند، جذب اضافی به علت عکس‌العملهای قوی جذب شونده - جذب شونده آسانتر رخ می‌دهد. 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

^۱ - Brunauer

زمانی رخ می‌دهند که چند لایه‌ای‌های گاز در سطح خلخل 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 می‌شود که بر اثر آن تخلخل‌ها پر می‌گردند در نتیجه جذب گاز متوقف شده و ایزوترم اشباع می‌گردد.

براساس مقادیر گزارش شده، برای تخمین بهترین مدل پیشنهادی، معادلات براساس داده‌های رسم شده انتخاب می‌شوند از این رو ایزوترمی در نظر گرفته شود که با بیشترین دقت داده‌ها قابل رسم است و به این نکته توجه داشت که یک طراح باید براساس غلظت ماده جذب شونده در پساب مقدار جاذب موردنیاز برای جذب مقدار ماده جذب شونده موردنظر را به دقت پیش بینی کند [۲۱، ۵۷].



شکل ۳-۵- انواع ایزوترمهای جذب [۲۱].

۳-۷-۱- ایزوترمهای تک جزئی

چندین ایزوترم برای مدل بندی معادله جذب سطحی پیشنهاد شده است [۳۵، ۵۷]. 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 فروندلیش^۱ و لانگمویر^۲ می‌باشند. معادلات دیگری نیز همانطور که در بالا ذکر شد به عنوان معادلات جذب جدید بوجود آمده‌اند. از معادلات تک جزئی دیگر که می‌توان به معادلات: BET، BDDT^۳، فروندلیش - لانگمویر^۴، 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 یک معادله، 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 فروندلیش کافی هستند.

۳-۷-۱-۱- معادله لانگمویر

معادله لانگمویر به برهمکنش بین جاذب و ماده جذب شونده به عنوان یک واکنش شیمیایی تک لایه، برگشت‌پذیر و خطی مربوط می‌شود. این معادله توسط لانگمویر در ۱۹۱۵ بیان شد، این

^۱- Freundlich

^۲- Langmuir

^۳- Brunauer, Deming, Deming, and Teller

^۴- Toth

^۵- Unilan

معادله یک مدل نسبتاً آسان است و فرض می‌کند که سطح جاذب کاملاً یکنواخت بوده و هر سایت جاذب می‌تواند 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 از ظرفیت روی سطح جاذب موجود بوده و هر کدام از این سایتها قادر به جذب یک مولکول می‌باشند، بنابراین لایه‌های جذب شده دارای ضخامت یک مولکول خواهند بود. به علاوه، فرض می‌شود 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 می‌توان به فرم زیر بیان نمود:

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4-3)$$

به طوریکه :

q_e = بار تعادلی روی جاذب (mg/g)

Q_0 = ظرفیت جذب نهایی جاذب (mg/g)

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

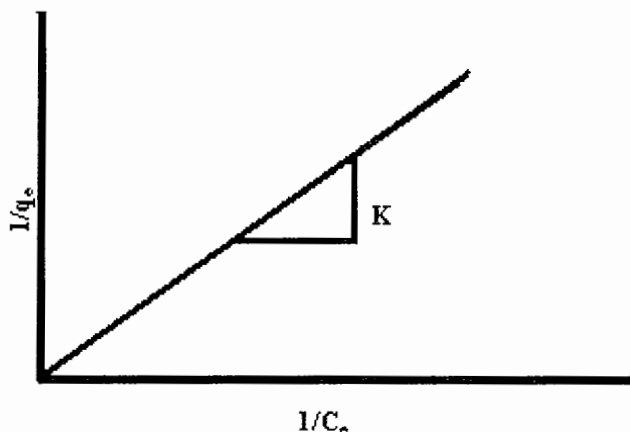
عنوان b بیان می‌شود.

C_e = 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 ۳-۶ نشان داده شده است.



شکل ۳-۶- نمودار خطی مقادیر آزمایشگاهی برای ایزوترم لانگمویر [۲۱]

۳-۷-۱-۲- معادله فروندلیش

معادله فروندلیش معادله‌ای است که به طور تجربی از مدل لگاریتمی بدست آمده است و اثرات سطوح انرژی جذب سطحی مختلف را بررسی می‌کند. معادله فروندلیش بر پایه این فرض استوار است که جاذب دارای سطح غیریکنواختی 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 فروندلیش را می‌توان به فرم زیر بیان نمود:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (۳-۵)$$

بطوریکه:

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 اندازه‌گیری می‌شود و گاهی با β (بدون بعد) نشان داده می‌شود.

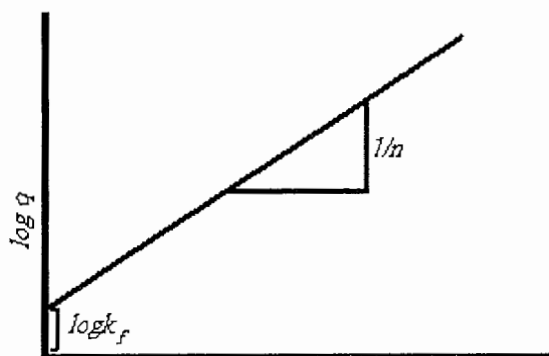
$$C_e = \text{غلظت تعادلی در سیستم (mg/L)}$$

زمانی که معادله براساس $\log\text{-}\log$ رسم شود از خط راست تبعیت می‌کند. می‌توان معادله فروندلیش را به فرم زیر نوشت:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (3-6)$$

و از آن می‌توان برای اندازه‌گیری آزمایشی K_F و $1/n$ به استفاده نمود. معادله فروندلیش معمولاً توسط مهندسان محیط زیست، برای داده‌های تجربی و همچنین برای تهیه سریع بعضی اطلاعات عمومی در مورد تمایل یک ترکیب به جذب شدن به کار می‌رود.

برای مواد شیمیایی جذب شده برگشت ناپذیر، $1/n$ (شیب خط) صفر است. برای مواد شیمیایی که به طور مطلوبی جذب شده‌اند، $1/n$ بین صفر و یک است. برای مواد شیمیایی که به طور نامطلوب جذب شده‌اند $1/n$ بیش از یک می‌باشد. برای مواد شیمیایی که جذب نشده‌اند، $1/n$ بی‌نهایت (یا خیلی بزرگ) است. در بسیاری موارد، شرایط حد واسطه بین ایزوترمهای لانگمویر و فروندلیش مشاهده می‌شود که در این صورت طراح باید از معادلات ایزوترم مختلف استفاده کند یا هر کدام از دو معادله‌ای که بهترین تناسب را با محدوده داده‌های کاربردی داشته باشد انتخاب نماید. نمودار ایزوترم فروندلیش در شکل ۳-۷ نشان داده شده است [۲۱].



شکل ۳-۷- نمودار خطی مقادیر آزمایشگاهی برای ایزوترم فروندلیش [۲۱]

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

هر چند معادلات ایزوترم لانگمویر و فروندلیش متداولترین معادلات، با یک ماده حل شونده هستند، معادلات دیگری نیز برای یک ماده حل شونده وجود دارند [۵۵، ۵۸]. یکی از آنها معادله لانگمویر - فروندلیش است:

$$q = \frac{b q_m C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}} \quad (۷-۳)$$

این معادله سه پارامتر b, q_m و $1/n$ دارد. از این معادله غالباً زمانی استفاده می‌شود که داده‌ها با معادله دو پارامتری مطابقت نداشته باشند.

رادکه و پراس نیتز^۱ معادله تجربی سه پارامتری زیر را پیشنهاد دادند:

$$(1/q) = (1/aC) + (1/bC^\beta) \quad (۸-۳)$$

این معادله زمانی که $C \rightarrow 0$ باشد به صورت قانون هنری در می‌آید و زمانی که $C \rightarrow \infty$ به معادله فروندلیش و اگر $\beta = 0$ به معادله لانگمویر تبدیل می‌گردد. آنها این معادله را برای مطابقت دادن داده‌های جذب سطحی ارائه داده‌اند.

^۱ - Radke-Prausnitz

اگر در معادله رادکه - پراس نیتز $a=A$ ، $b=A/B$ و $\beta = 1 - n$ باشد ایزوترم ردلیش - پیترسون^۱ به دست می‌آید:

$$q = \frac{AC}{1 + BC^n} \quad (9-3)$$

معادله توٹ، معادله ایزوترم سه پارامتری دیگری است که غالباً برای توصیف جذب سطحی گازها به کار می‌رود.

$$q = \frac{q_m C_e}{(b + C_e^n)^{1/n}} \quad (10-3)$$

چون سیستمهای با یک ماده حل شونده اکثراً از معادلات دو پارامتری (لانگمویر و فروندلیش) تبعیت می‌کند، معادلات سه پارامتری بحث شده در اینجا به ندرت استفاده می‌شوند.

۳-۷-۲- ایزوترمهای چند جزئی

توجه به این نکته همیشه مهم بوده است که جریان پساب با چند جزء ممکن است جذب سطحی ترجیحی یک ترکیب را نسبت به بقیه نشان دهد، به طوری که حتی می‌تواند جانشین ترکیبات جذب شده قبلی شود. در واقع ترکیبات شیمیایی منحصر به فرد برای سایت‌های جذب با هم رقابت می‌کنند. یکی از مدل‌های متداول برای جذب سطحی رقابتی، تئوری محلول جذب شده ایده‌آل IAS^۲ می‌باشد. مدل IAS از ایزوترمهای هر کدام از تک جزئی‌ها برای پیش‌بینی رقابت و بنابراین غلظت‌های تعادلی، در میان مواد شیمیایی استفاده می‌کند. فرم عمومی مدل IAS مانند زیر است:

$$C_{ei} = \frac{q_i}{\sum_{j=1}^N n_j} \left[\frac{\sum_{j=1}^N n_j q_j}{n_i K_{Fi}} \right]^{n_i} \quad (11-3)$$

^۱ - Radlich-Peterson

^۲ - Ideal adsorbed solution

به طوریکه :

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

$$q_i = \text{بار تعادلی روی جاذب برای } i \text{ امین ماده شیمیایی}$$

$$K_{Fi} = \text{ثابت ظرفیت جذب فروندلیش برای } i \text{ امین ماده شیمیایی}$$

$$n_i = \text{شدت جذب متقابل } i \text{ امین ماده شیمیایی}$$

$N =$ تعداد اجزاء می باشند.

محاسبات جذب سطحی چند جزئی به علت پیچیده بودن محاسبات، معمولاً با استفاده از کامپیوتر

انجام می شود [۳۵].

برای یک سیستم چند جزئی که از مواد شیمیایی تشکیل شده و به طور ویژه از ایزوترم

لانگمویر تبعیت می کند، می توان از معادله زیر برای پیش بینی نسبت تعادلی استفاده کرد:

$$q_{ei} = \frac{q_{oi} K_{Li} C_{ei}}{1 + \sum_j^{N-1} K_{Lj} C_{ej}} \quad (۱۲-۳)$$

به طوریکه :

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

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

$K_{Li} =$ انرژی نسبی جذب i امین ماده شیمیایی است و همچنین به عنوان ثابت تعادل شناخته می شود

که معمولاً به طریقه تجربی اندازه گیری می شود

$$C_{ei} = \text{غلظت تعادلی } i \text{ امین ماده شیمیایی در جریان پساب می باشند.}$$

معادلات ایزوترم لانگمویر برای سیستم دارای دو ماده حل شونده (۲ و ۱) به صورت زیر است:

$$q_1 = \frac{b_1 q_{m1} C_1}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2} \quad (13-3)$$

$$q_2 = \frac{b_2 q_{m2} C_2}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2} \quad (14-3)$$

در این معادلات که معمولاً داده‌های چند جزئی به خوبی از آنها تبعیت نمی‌کنند، فرض می‌شود که این دو ماده حل شونده دقیقاً روی سایتهای یکسانی رقابت می‌کنند. هر چند در واقع در برخی از سایتهای جذب سطحی رقابتی نیست بنابراین جای^۱ و سنونیک^۲ این معادلات را برای ارزیابی این واقعیت اصلاح کردند. این معادلات اصلاح شده، بر پایه این فرضیه استوار است که ماده حل شونده یک دارای سایتهای جذب سطحی برابر $(q_{m1} - q_{m2})$ است که در دسترسی به خود برای جذب، سطحی غیر رقابتی دارد که عبارتند از:

$$q_1 = \frac{(q_{m1} - q_{m2}) b_1 C_1}{1 + b_1 C_1} + \frac{q_{m2} b_1 C_1}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2} \quad (15-3)$$

$$q_2 = \frac{q_{m2} b_2 C_2}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2} \quad (16-3)$$

در عمل، معادلات لانگمویر چند جزئی علی‌رغم شکل دقیق آنها، مزیت محدودی دارند چون حتی معادلات لانگمویر با یک ماده حل شونده نیز به ندرت به خوبی داده‌های جذب سطحی فاز مایع با آنها مطابقت می‌کنند.

معادلات فروندلیش برای سیستم دارای دو ماده حل شونده به صورت زیر است:

$$q_1 = \frac{a_1 C_1^{1/n_1}}{b_1 C_1^{1/n_1} + b_2 C_2^{1/n_2}} \quad (17-3)$$

$$q_2 = \frac{a_2 C_2^{1/n_2}}{b_1 C_1^{1/n_1} + b_2 C_2^{1/n_2}} \quad (18-3)$$

^۱- Jain

^۲- Snoeyink

معادلا لانگمویر - فروندلیش برای سیستم دارای دو جزء حل شونده عبارتند از:

$$q_1 = \frac{a_1 C_1^{1/n_1}}{1 + b_1 C_1^{1/n_1} + b_2 C_2^{1/n_2}} \quad (19-3)$$

$$q_2 = \frac{a_2 C_2^{1/n_2}}{1 + b_1 C_1^{1/n_1} + b_2 C_2^{1/n_2}} \quad (20-3)$$

چون شش پارامتر وجود دارد داده‌های چند جزیی به طور موفقیت‌آمیزی با این معادلات مطابقت می‌کنند. به هر حال، علیرغم این که مقادیر n_1, n_2 در اصل باید یکسان باشند زمانی که بهترین تطبیق داده‌های یک جزء حل شونده انجام شود چنین چیزی در این رخ نمی‌دهد. اکثر سیستمهای تصفیه پساب عملی یا شامل یک آلاینده غالب (مانند فنل) بوده و معادلات ایزوترم با یک ماده حل شونده لازم دارند یا شامل صدها و یا هزاران آلاینده هستند. به ندرت اتفاق می‌افتد که یک موقعیت چند جزیی شامل تنها دو ماده حل شونده باشد. بنابراین معادلات ایزوترم دو ماده حل شونده بحث شده به ندرت مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای اکثر موقعیت‌های چند جزئی واقعی، باید تحقیق براساس اندازه‌گیری کلی غلظت آلاینده مانند کربن آلی کل ^1TOC صورت گیرد. در اکثر موارد منحصراً TOC به عنوان یک جزء در نظر گرفته شده و ایزوترمهای یک ماده حل شونده استفاده می‌گردد. به همین دلیل، تلاش بیشتری برای تشریح معادلات ایزوترم چند جزیی در اینجا نخواهد شد. توصیف رفتار چند ماده حل شونده در بسترهای ثابت در شرایط واقعی معمولاً غیرممکن است به جزء زمانی که از روشهای انتگرالی عددی استفاده گردد [۵۵، ۵۷].

¹ - Total organic carbon

۳-۷-۳- جذب سطحی چند لایه

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. به هر حال برای تکمیل بحث، در مورد جذب سطحی چند لایه نیز بحث خواهد شد [۲۱ و ۵۷]. 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 تلم (۱۹۳۸) 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:

$$\frac{x}{m} = \frac{ACX_m}{(C_s - C) \left[1 + (A-1) \frac{C}{C_s} \right]} \quad (21-3)$$

به طوریکه :

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

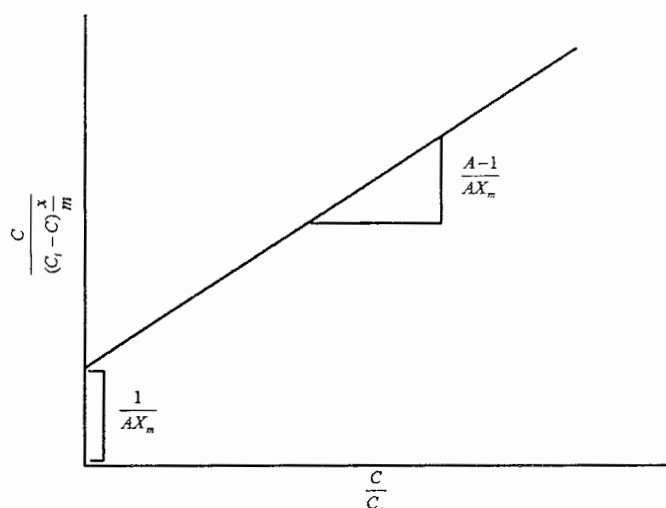
با جایجا کردن معادله BET رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\frac{C}{(C_s - C) \frac{x}{m}} = \frac{1}{A(X_m)} + \frac{A-1}{AX_m} \left(\frac{C}{C_s} \right) \quad (22-3)$$

در این معادله در صورتیکه $\frac{C}{(C_s - C) \frac{x}{m}}$ را در مقابل C/C_s رسم کنیم، یک خط صاف بدست می‌آید که

خط رسم شده دارای شیب $(A-1)/AX_m$ و عرض از مبدأ $1/AX_m$ می‌باشد. در شکل ۲-۸ نمونه

خطی ایزوترم BET نشان داده شده است.



شکل ۳-۸- نمودار خطی مقادیر آزمایشگاهی BET [۲۱]

۳-۷-۴- پیش‌بینی ایزوترم

به دلیل این که داده‌های ایزوترم همیشه به آسانی در دسترس نیست، مدل‌های مختلفی برای تخمین ظرفیت جذب بدون داده‌های آزمایشی ارائه گردیده‌اند. متداولترین مدل مورد استفاده تکنیک‌های رابطه کمی فعالیت ساختار QSAR^۱ می‌باشد مانند: تئوری پتانسیل جذب سطحی دابینین- پلانی و تئوری همبستگی پلانی - رداکسویچ. تکنیک QSAR بر پایه دو فرض عمومی استوار است: با دانستن ایزوترم یک ماده شیمیایی روی یک جاذب، ایزوترم هر ماده شیمیایی دیگر (مشابه) را می‌توان محاسبه کرد و با دانستن ایزوترم یک ماده شیمیایی در دمای موردنظر، ایزوترم در دماهای دیگر قابل محاسبه است. زمانی که داده‌های ایزوترم موجود باشد، تعدادی معادله با داده‌های تجربی باید رسم و مقدار اپتیمم به طور آماری اندازه‌گیری شود. اکثر برنامه‌های کامپیوتری برنامه‌های تجزیه‌ای دارند که شامل روشهای رگرسیون خطی و غیرخطی می‌شود. مقایسه ضریب همبستگی

^۱ - Quantitative structure activity relationship

نمونه بین معادلات جذب سطحی مختلف، ایده خوبی از مدل به طراح می‌دهد که با بیشترین دقت ایزوترم جذب را پیش‌بینی کند. همانطور که در بالا ذکر شد، معادلات دیگر ممکن است دلایل بهتری برای داده‌های مشاهده شده در محدوده‌های مختلف غلظت ارائه دهند. طراح باید مطمئن باشد که معادله ایزوترم مورد استفاده به دقت، جذب سطحی را در محدوده شرایط کاربرد، مدل‌سازی می‌کند. [۳۵]

۳-۷-۵- رسم ایزوترم

همانطور که در بالا ذکر شد ایزوترمها مقیاسی از توانایی یک جاذب بعنوان تابعی از غلظت جذب شونده در پساب می‌باشد. کلید اندازه‌گیری ظرفیت و عمر یک جاذب، تعیین ایزوترمهای جذب است. مطالعات قابلیت تصفیه، دقیق‌ترین وسیله برای اندازه‌گیری خواص جذب سطحی ویژه جریان پساب، برای جاذب مورد نظر است. داده‌های آزمایشی را می‌توان بر پایه حجمی، گراویمتری یا کروماتوگرافی اندازه‌گیری نمود و یک تعادل جرمی برای اندازه‌گیری غلظت جذب شده استفاده می‌شود. روش حجمی به علت هزینه پایین و روش آسان آن متداولترین روش مورد استفاده است.

یک روش حجمی آزمایشی بر پایه اطلاعات موجود توسط اسپیتل^۱ در زیر آمده است:

۱- پارامترهای مقدماتی ایزوترم را برای طراحی آزمایش معین کنید (ممکن است یک تخمین باشد).

۲- از معادله زیر استفاده کرده و یک محدوده‌ای از ۱۰ تا ۱۵ برای C_e در ایزوترم انتخاب کنید.

$$M_i = \frac{V(C_0 - C_e)}{K_F C_e^{1/n}} \quad (۲۳-۳)$$

^۱ - Speitel

به طوریکه :

$$M_i = \text{جرم جاذب}$$

$$V = \text{حجم بطری}$$

$$C_0 = \text{غلظت اولیه}$$

$$C_e = \text{غلظت نهایی (تعادلی)}$$

$$K_F = \text{ثابت فروندلیش}$$

و n = ثابت فروندلیش می باشند.

۳- مقادیر C_0 و V را برای اندازه‌گیری بهترین محدوده مقادیر از M_i تغییر دهید.

۴- ۱۰ تا ۱۵ بطری محکم هوا با یک حجم ثابت (V) و جرمهای مختلف جاذب (M_i) اندازه‌گیری شده

در مرحله ۳.

۵- غلظت شیمیایی اولیه مشابه (C_0) به هر بطری را افزایش دهید.

۶- به آرامی بطریها را تکان دهید و صبر کنید که تعادل پایدار شود. به طور معمول ۴ تا ۸ ساعت و

گاهی اوقات بیشتر طول می کشد.

۷- غلظت تعادلی را در هر بطری (C_e) اندازه بگیرید.

۸- مقدار جاذب (q_e) در هر بطری را با استفاده از معادله زیر محاسبه کنید:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M_i} \quad (۲۴-۳)$$

۹- q_e را در مقابل C_e رسم کنید و ثابتهای ایزوترم را اندازه‌گیری کنید. آنالیز داده‌ها برای ایزوترم فروندلیش نیاز به این دارد که براساس مقیاس $\log\text{-}\log$ (ترجیحاً) رسم شده یا با استفاده از تکنیکهای رگرسیون غیرخطی اندازه‌گیری شود.

در مطالعات ایزوترم، چندین احتیاط باید رعایت شود. در انجام آزمایشهای ایزوترم، یکی از موضوعاتی که باید از آن اجتناب شود، استفاده از مقادیر جاذب کمتر از 50 mg است چرا که موجب بروز اشتباه آماری در محاسبه q_e می‌گردد. همچنین اندازه‌گیری‌های نزدیک حدود آشکارسازی تجزیه‌ای، اشکالاتی در محاسبه q_e ایجاد می‌نمایند. ضمناً ممکن است که ایزوترم استفاده شده برای محدوده غلظت ویژه مورد کاربرد، یک وابستگی غلظتی را نشان دهد [۳۵].

۳-۸- مدل سینتیکی

اکثر واکنشهای جذب و دفع (واجذب) سطحی را می‌توان توسط معادله زیر شرح داد [۵۹]:



به طوریکه K_a و K_d به ترتیب ثابت‌های سرعت جذب و دفع (واجذب) سطحی می‌باشند. A جاذب موجود، C ماده جذب شونده و $A-C$ مقدار ماده جذب شونده که بر روی جاذب جذب شده است.

لانگمویر سینتیک‌های جذب و دفع (واجذب) را به صورت زیر بیان کرد:

$$r_a = K_a C(1 - \theta) \quad (26-3)$$

$$r_d = K_d \theta \quad (27-3)$$

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

از آنجا که ثابت تعادلی برای محاسبه ثابتهای سینتیک لازم است، ثابتهای جذب سطحی و واجذب را نمی‌توان به صورت مستقل اندازه‌گیری کرد. بنابراین در اینجا از روشی که توسط چانگ^۱، لو^۲، کوان^۳ و وانگ^۴ شرح داده شد، برای اندازه‌گیری ثابتهای جذب و دفع (واجذب) سطحی به طور جداگانه استفاده شده است. نمودار θ در مقابل t به دو بخش محدوده ابتدایی واکنش و محدوده آرام انتهایی واکنش تقسیم می‌شود. آنالیز داده‌های رگرسیون خطی که از مرحله ابتدایی جمع‌آوری شده شیب K_0 را نتیجه خواهد داد که سرعت اولیه جذب سطحی نامیده می‌شود و تقاطع داده‌ها با محور عمودی در مرحله بعدی کسر پوششی تعادلی θ_e را می‌دهد.

$$\theta = K_0 t \quad (28-3)$$

$$\theta = \theta_e \quad (29-3)$$

با ترکیب دو معادله به طوری که t_{ie} زمان تعادلی اولیه می‌باشد.

$$t_{ie} = \frac{\theta_e}{K_0} \quad (30-3)$$

با قرار دادن θ از معادل ۲۸-۳ در ۲۶-۳ و ۲۷-۳ خواهیم داشت:

$$r_a = K_d C(1 - K_0 t) \quad (31-3)$$

$$r_a = K_d K_0 t \quad (32-3)$$

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

$$K_d C(1 - K_0 t) = K_d K_0 t \quad (33-3)$$

^۱- Chang

^۲- Lo

^۳- Kuan

^۴- Wang

کسر پوششی تعادلی (θ_e) را می توان به صورت ریاضی بیان کرد:

$$\theta_e = \int_0^{t_{ie}} (r_a - r_d) dt \quad (34-3)$$

با جایگزینی r_a و r_d از معادلات ۳۱-۳ و ۳۲-۳ خواهیم داشت:

$$\theta_e = \int_0^{t_{ie}} [K_0 C (1 - K_0 t) - K_d K_0 t] dt \quad (35-3)$$

پس از انتگرال گیری معادله را مرتب کرده و با جایگزینی $K_a C$ از معادله ۳۳-۳ معادله ۳۷-۳ را نتیجه می دهد:

$$\theta_e = \frac{1}{2} K_a C t_{ie} \quad (36-3)$$

$$\theta_e = \frac{1}{2} K_d \frac{K_0 (t_{ie})^2}{1 - K_0 t_{ie}} \quad (37-3)$$

همچنین با ترکیب معادله ۳۰-۳ با ۳۶-۳ و ۳۷-۳، K_a و K_d به صورت زیر بیان می شوند:

$$K_a = \frac{2K_0}{C} \quad (38-3)$$

$$K_d = \frac{2(1 - K_0 t_{ie})}{t_{ie}} \quad (39-3)$$

حال می توان انرژیهای اکتیواسیون جذب و دفع (واجذب) سطحی را به طور جداگانه توسط معادله آرنیوس اندازه گیری کرد:

$$K_a = A e^{(-E_a/RT)} \quad (40-3)$$

$$K_d = A e^{(-E_d/RT)} \quad (41-3)$$

به طوری که E_a و E_d انرژی اکتیواسیون جذب و دفع (واجذب) سطحی می باشند. A فاکتور فرکانس، R ثابت عمومی گاز و T دمای مطلق می باشند.

۳-۹- پارامترهای ترمودینامیک

ΔG با استفاده از معادله (۳-۴۲) محاسبه می‌گردد:

$$\Delta G = -RT \ln K_{ad} \quad (۳-۴۲)$$

به طوری که K_{ad} ثابت تعادلی جذب سطحی می‌باشد (از مدل لانگمویر)، T دمای مطلق و R ثابت عمومی گازهاست.

ارتباط بین K_{ad} و پارامترهای ترمودینامیک $\Delta S, \Delta H$ توسط معادله وانت هوف شرح داده می‌شود.

$$\ln K_{ad} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (۳-۴۳)$$

ΔS و ΔH از شیب و عرض از مبدأ نمودار وانت هوف بدست می‌آیند. مقدار مثبت ΔH نشانگر طبیعت گرماگیر فرآیند جذب سطحی و مقدار منفی آن نشانگر طبیعت گرمسازای آن می‌باشد. مقدار منفی ΔG بیانگر خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب سطحی است و مقدار مثبت ΔS افزایش بی‌نظمی را در رویارویی دو فاز جامد / محلول در طول فرآیند جذب سطحی نشان می‌دهد [۳۵].

فصل چہارم

طراحی آزمایش به روش تا گچی

۴-۱- مقدمه

پایه و اساس روش‌های آماری مدرن و امروزی طراحی فرآیند در سال ۱۹۲۰ توسط فیشر^۱ در انگلیس پایه‌ریزی شد و برای نخستین بار در قسمتهای مختلفی مانند علوم کشاورزی، بیولوژیکی و داروسازی بکار گرفته شد که بکارگیری روش‌های مذکور در این زمینه نتایج موفقیت آمیزی را در برداشت [۶۳ و ۶۵].

در سال ۱۹۶۰ کiefer^۲ و ولفیتز^۳ تحقیقاتی در مورد یک تئوری ریاضی در زمینه طراحی آزمایش را آغاز کردند و در اوایل سال ۱۹۷۰ اولین الگوریتمهای مناسب برای طراحی بهینه سازی بوجود آمد [۶۱ و ۷۳]. در همین زمان گینیچی تاگوچی^۴ روش‌های طراحی آزمایش (DoE) را با محصولات و فرآیندهای تولیدی بسیاری از شرکت‌های ژاپنی در هم آمیخت. یکی از ایده‌های کلیدی ایشان مفهوم مهندسی تواناسازی می‌باشد که شامل طراحی محصولات و فرآیندهای تولید کالا و استانداردها و

¹ - Fisher

² - Kiefer

³ - Wolfwitz

⁴ - G.Taguchi

⁵ - Desing of Experimental

پارامترهای مناسب می‌باشد تا جایی که کارکرد این محصولات برای مقاومت در برابر تأثیرات مخرب بنحو قابل تأملی بهبود می‌یابد. [۶۱، ۶۲ و ۶۵]

روش تاگوچی یکی از نتایج و پیامدهای دوران پس از جنگ جهانی دوم در ژاپن است. در این دوران منابع کمیاب و حمایت‌های مالی بسیار اندک بودند، در حالیکه تقاضا برای بازسازی بسیار زیاد بود. ژاپن در این دوره از تاریخ خود به فراگیری سریع دانسته‌ها و برداشتن گام‌های بزرگی در زمینه بهبود اقتصادی نیاز داشت، در عین حال از نامرغوب بودن مواد اولیه خام و کمبود سرمایه تحت فشار بود. در همین دوران تاگوچی مطالعات خود در زمینه آمار و ریاضیات پیشرفته را به یک سیستم ترکیب کننده تکنیک‌های آماری و تخصصی در زمینه علوم مهندسی تبدیل نمود.

تاگوچی بخش اعظمی از مطالعات خود را به آمار اختصاص داد. پس از جنگ جهانی دوم ایشان برای انجام نخستین مطالعه مربوط به بهداشت و تغذیه ملی کشور، به استخدام وزارت بهداشت و رفاه عمومی درآمد. روابط وی در این مطالعه سبب همکاری او با شرکت داروئی موریناگا^۱ شد، در این شرکت نیاز شدید به تکنیک‌های آزمایشی کارآ برای ایجاد روش‌های تولید پنی سیلین وجود داشت. محدودیت‌های زمانی و تولیدی به او کمک کرد تا روش خود را برای کاربرد تکنیک‌های آزمایشی درباره طرح‌های واقعی و وضعیت‌های تولیدی شکل بدهد. این امر سبب ایجاد تمایل فزاینده‌ای برای استفاده از روش وی در علوم مهندسی شد. این روش برای کاهش تعداد آزمایشها و بالتبع افزایش سرعت فرآیند آزمایش استفاده می‌شد. گزارش شده که پس از شروع تلاش‌های تاگوچی، تحقیقات وی را بسوی مطالعه اغتشاش‌های

^۱- Morinaga pharmaceutical

تصادفی و تأثیر آن بر تغییرپذیری هدایت کرد. او از آرایه متعامد^۱ بعنوان یک ابزار مؤثر طراحی آزمایشها برای کاهش حجم آزمایشها و فراگیری نکته‌های جدید و همچنین بهبود طراحی‌های محصول و بهره‌وری فرآیند استفاده کرد. پیش از آن اغلب مطالعات آزمایشی با استفاده از روش کلاسیک عاملی کامل انجام شده بود و از روش آرایش متعامد برای کاهش تغییرپذیری آزمایش استفاده می‌شد. وی از این روش برای تعیین اثر هر یک از متغیرهای مورد مطالعه بر میانگین نتیجه شده و انحراف از این نتیجه استفاده کرد. درک محدودیتهای زمان و هزینه بویژه در ژاپن پس از جنگ به تمرکز تاگوچی برای مطالعه به حداقل رساندن تأثیر علل انحراف یا تغییر، به رفع و حل مساله کمک کرد.

تاگوچی با اضافه نمودن یک آرایه متعامد ثانویه در آزمایش، توانائی لازم را برای تعیین آن دسته از ترکیبات عوامل قابل کنترل که تأثیر منابع بر تغییرپذیری آزمایشها را به حداقل می‌رساند بدست آورد. او این توانایی را به عنوان نیرومندی یا ثبات و پایداری تعریف کرد. یک تجربه موفقیت‌آمیز که باعث شهرت او شد مربوط به شغل ایشان در آزمایشگاههای ارتباطات الکتریکی شرکت تلفن و تلگراف نیپون^۲ است. آزمایشگاههای ارتباطات الکتریکی نیپون ژاپن و بل آمریکا بطور همزمان برای ساخت سیستمهای جدید مشابه کار می‌کردند. در این رقابت شرکت تلفن و تلگراف نیپون دارای منابع بسیار کمتر و مواد اولیه با کیفیت پایین‌تر بود. اما علیرغم تمام این مشکلات کیفیت سیستم جدید ژاپنی برتر و هزینه آن کمتر بود. این تأثیر چنان شدید بود که شرکت وسترن الکتریک^۳ تولید خود را متوقف و شروع به واردات

^۱-Orthogonal Array

^۲-Nippon

^۳ Western Electric

این سیستمها از ژاپن نمود. دیگر شرکتهای ژاپنی از این تجربه درس آموختند و شروع به استفاده از روش تاگوچی نمودند. تویوتا، فوجی فیلم و دیگر شرکتهای ژاپنی با پیروی از این روش تبدیل به پیشگامان کیفیت و قیمت در زمینه صنایع مربوطه شدند. شرکتهای آمریکائی نیز با توجه به ایده " اگر نمی‌توانی مرا شکست دهی، پس به من بپیوند"، شروع به یادگیری این تکنیک و نحوه استفاده از آن کردند. آزمایشگاههای ای تی و تی بل^۱، زیباکس و شرکت فورد موتور از جمله اولین شرکتهای آمریکائی بودند که روش تاگوچی را پذیرفتند، و از آن هنگام تاکنون شرکتهای زیادی این تکنیکها را پذیرفته‌اند و از منافع حاصل از بهبود رضایت مشتریان و کاهش هزینه عملیاتی بهره مند شده‌اند. در سال ۱۹۸۰ همچنین استفاده از نرم افزارهای DoE به سرعت رو به گسترش یافت. و هم اکنون نیز تعداد متعددی نرم‌افزارهای قدرتمند در زمینه DoE در دسترس می‌باشد [۶۱، ۶۲].

۲-۴- طراحی آزمایش

معمولاً به علت وجود عوامل مختلف و متعدد درگیر در طرح، تعداد آزمایشها زیاد شده و هزینه گزاف و زمانی طولانی مصرف می‌شود، بنابراین با طراحی آزمایش روند انجام آزمایش به یک طرح منظم تبدیل شده و در جهت تسریع و تنظیم اطلاعات بدست آمده و کاهش تعداد آزمایشهای لازم و همچنین بهینه‌سازی مجموعه پیش می‌رود. طراحی آزمایشها شامل یکسری از آزمایشهایی است که در آنها بطور آگاهانه در متغیرهای ورودی فرآیند، تغییراتی ایجاد می‌گردد. تا از این طریق میزان تغییرات حاصل در

^۱ - At & T Bell

پاسخ خروجی فرآیند مشاهده و شناسایی شود. بعضی از متغیرهای فرآیند X_1 و X_2 و ... X_p قابل کنترل و بقیه Z_1 و Z_2 و ... Z_g غیر قابل کنترل هستند. معمولاً هدف از آزمایش تعیین متغیرهای x است بطوری که تأثیراتی روی پاسخ داشته باشند. (خواه تأثیر زیاد خواه تأثیر کم) [۶۲ و ۶۵]. طراحی آزمایش‌ها یکی از ابزارهای مهم مهندسی در راستای بهبود فرآیندهای تولیدی محسوب می‌شود که کاربرد فراوانی در توسعه فرآیند تولید دارد. همچنین این روش‌ها می‌توانند نقش مهمی در فعالیت‌های طراحی مهندسی که شامل طراحی، توسعه محصولات جدید و بهبود محصولات موجود می‌باشد، ایفا نماید [۶۰].

در اوایل دهه ۱۹۸۰ تاگوچی روش خود را جهت استفاده از طراحی آزمایش‌ها برای موارد زیر ارائه نمود [۶۴ و ۶۶]:

- i. طراحی محصولات یا فرآیندها بطوری که آنها نسبت به شرایط محیطی مقاوم باشند.
- ii. طراحی و توسعه محصولات به طوری که آنها نسبت به تغییرات مؤلفه‌های خود مقاوم باشند.
- iii. حداقل نمودن تغییرات در حول و حوش مقدار هدف.

طراحی آزمایش سه مرحله دارد:

- مرحله غربال کردن که در دو سطح انجام شده و تعدادی از پارامترها حذف می‌شوند.
- مرحله بهینه سازی که عوامل بررسی شده در مرحله قبل در سه یا چند سطح بررسی می‌شوند و شرایط بهینه در این مرحله بدست می‌آید.

- مرحله تأیید که شامل یک آزمایش با شرایط بهینه بدست آمده در مرحله بهینه سازی بوده و ماکزیمم پاسخ از این مرحله بدست می آید.

۳-۴- روش طراحی پارامتر تاگوچی

طراحی پارامتر به روش تاگوچی با استفاده از آرایه‌های متعامد انجام می‌شود. آرایه متعامد جدولی از اعداد صحیح است که عناصر ستون‌های آن (۱، ۲، ۳، ...) نشان‌دهنده سطوح کم، متوسط و زیاد عوامل می‌باشند. هر ردیف از آرایه متعامد، یک آزمایش را مشخص می‌سازد و به عبارت دیگر مجموعه مشخصی از سطوح، عامل‌هایی است که باید آزمایش گردند. جدول ۴-۱ آرایه L_9 را نشان می‌دهد [۶۵]. ستون اول این جدول شماره آزمایش را مشخص می‌نماید و سطر اول آن شماره عامل‌ها را نشان می‌دهد. بقیه جدول با اعداد ۱، ۲ و ۳ پر شده است که عدد ۱ نشان‌دهنده سطح پایین هر عامل و عدد ۳ معرف سطح بالای عامل می‌باشد. برخی از خصوصیات آرایه‌های متعامد بشرح ذیل می‌باشد.

- هر یک از سطوح به تعداد مساوی در هر ستون آرایه تکرار می‌شوند. مثلاً برای آرایه L_9 ، ۳ عدد برای سطح ۱ و ۳ عدد متعلق به سطح ۲ و ۳ عدد برای سطح ۳ در هر ستون موجود می‌باشد.
- هر سطر از آرایه دارای ترکیب متفاوتی از سطوح عوامل است. یعنی، هیچ دو سطری در آرایه مشابه نیستند [۶۵، ۶۷ و ۶۸].

جدول ۱-۴- آرایه های ارتوگونال سطح ۳ (L₉(3⁴) Array) [۶۵]

شماره فاکتور شماره آزمایش	ستونها			
	۱	۲	۳	۴
۱	۱	۱	۱	۱
۲	۱	۲	۲	۲
۳	۱	۳	۳	۳
۴	۲	۱	۲	۳
۵	۲	۲	۳	۱
۶	۲	۳	۱	۲
۷	۳	۱	۳	۲
۸	۳	۲	۱	۳
۹	۳	۳	۲	۱

تاگوچی ۱۸ ماتریس متعامد استاندارد برای طراحی پیشنهاد می‌کند که برای طراحی آزمایش باید از آنها استفاده نمود. آرایه‌هایی که بیشترین استفاده را دارند عبارتند از: $L_{16}(2^5)$ ، $L_{27}(3^3)$ ، $L_{27}(3^{13})$ ، $L_{18}(2^1 3^7)$ ، $L_9(3^4)$ ، $L_{27}(3^{13})$ برای سیستم‌های سه سطحی. همچنین آرایه‌هایی برای سیستم‌های چهار و پنج سطحی نیز وجود دارد که کمتر استفاده می‌شوند [۶۵]. مراحل طراحی آزمایش به روش تاگوچی به صورت ذیل می‌باشد.

۴-۳-۱- تعیین عوامل مؤثر بر متغیر پاسخ و درجه آزادی آنها

در این مرحله آزمایشگر باید هدف از تحقیق را بخوبی درک کند و متغیرهای پاسخ را انتخاب نماید و سپس با کمک اطلاعات علمی و فنی موجود و تجربه‌های قبلی، عوامل مؤثر در تغییر هدف (متغیر پاسخ) را پیدا نموده و سطح هر عامل را مشخص کند و اثرات متقابل بین آنها را نیز بررسی نماید.

در صورتی که اثرات متقابل بین عوامل مشخص نباشد، می‌توان با یک مرحله آزمایش غربال کردن، آنها را شناسایی نمود. پس از شناسایی کلیه عوامل مؤثر بر هدف درجه آزادی هر یک محاسبه می‌شود. درجه آزادی برای متوسط کل نتایج تعریف می‌گردد و با DOF یا f نشان داده شده و بصورت ذیل محاسبه می‌شود [۶۵، ۶۹، ۷۰ و ۷۱]:

اگر عاملی دارای L سطح باشد، این عامل دارای $L-1$ درجه آزادی است.

$$DOF = Level - 1 \quad (1-4)$$

چنانچه دو عامل با هم اثر متقابل داشته باشند، درجه آزادی مربوط به اثر متقابل برابر حاصلضرب درجه آزادی دو عامل است.

$$DOF_{A*B} = DOF_A * DOF_B \quad (2-4)$$

درجه آزادی کل آزمایش برابر مجموع درجه آزادی تمامی عوامل می‌باشد.

$$DOF_{total} = \sum DOF_{factors} + \sum DOF_{interaction} \quad (3-4)$$

درجه آزادی آرایه متعامد بصورت زیر محاسبه می‌گردد.

$$DOF_{O,A} = \sum DOF_{column} \quad (4-4)$$

که DOF_{column} درجه آزادی ستون است و بصورت زیر محاسبه می‌گردد.

$$DOF_{column} = Level - 1 \quad (5-4)$$

۴-۳-۲- انتخاب آرایه متعامد مناسب

پس از محاسبه درجه آزادی عوامل، باید آرایه مناسب را انتخاب نمود. اولین نکته‌ای که در انتخاب آرایه متعامد باید مد نظر قرار گیرد این است که درجه آزادی آرایه انتخابی باید بیشتر از درجه آزادی آزمایش باشد [۶۵، ۶۶] یعنی:

$$DOF_{O.A.} > DOF_{expr} \quad (۴-۶)$$

در صورتی که بین عوامل، اثر متقابل وجود داشته باشد، آرایه انتخابی باید شرایط لازم برای بررسی اثر متقابل را دارا باشد. ممکن است چند آرایه متعامد دارای شرایط مذکور باشند، در اینگونه موارد آرایه‌ای انتخاب می‌گردد که دارای کمترین آزمایش باشد.

۴-۳-۳- تخصیص عامل‌ها به ستون‌های آرایه

مرحله نهایی طراحی، تخصیص عامل‌ها به ستون‌های آرایه متعامد می‌باشد. برای این منظور دو روش وجود دارد. روش استفاده از نمودارهای خطی^۱ و روش استفاده از جداول مثلثی^۲ که در این تحقیق از جداول مثلثی استفاده گردید [۶۵، ۷۳].

۴-۳-۳-۱- روش استفاده از جداول مثلثی

با استفاده از این جداول می‌توان محل ظاهر شدن اثر متقابل بین هر دو ستون دلخواه از آرایه را تعیین کرد. محل تقاطع هر سطر و ستون از این جداول، شماره ستونی را مشخص می‌کند که در آن اثر

^۱ - Liner Graphs

^۲ - Triangular Table

متقابل بین آنها ظاهر می‌گردد. جدول ۴-۲، جدول مثلثی طرح L_9 را نشان می‌دهد [۶۵]. همانطور که در این جدول نشان داده شده است، اثر متقابل بین ستون ۱ و ۲ در ستون ۳ و ۴ و اثر متقابل بین ستون ۱ و ۴ در ستون ۲ و ۳ و اثر متقابل بین ستون ۲ و ۳ در ستون ۱ و ۴ در ستون ۲ و ۳ و اثر متقابل بین ستون ۱ و ۴ در ستون ۲ و ۳ ظاهر می‌گردد [۶۳]. پس از مشخص شدن مکان هر یک از عوامل در آرایه متعامد، آزمایش‌ها براساس آرایه بدست آمده انجام می‌گیرد. ترتیب انجام آزمایش‌ها باید کاملاً تصادفی باشد تا خطای احتمالی در کلیه آزمایش‌ها توزیع گردد. پس از انجام آزمایش باید داده‌های حاصل از آزمایش‌ها را تجزیه و تحلیل کرد.

جدول ۲-۴ جدول مثلثی طرح L_۹ [۶۵]

۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳
(۱)	۳	۲	۲	۶	۵	۵	۹	۸	۸	۱۲	۱۱	۱۱
	۴	۴	۳	۷	۷	۶	۱۰	۱۰	۹	۱۳	۱۳	۱۲
(۲)	۱	۱	۸	۹	۱۰	۵	۶	۷	۵	۶	۶	۷
	۴	۳	۱۱	۱۰	۱۳	۱۱	۱۲	۱۳	۸	۹	۹	۱۰
(۳)	۱	۹	۱۰	۸	۷	۵	۶	۶	۶	۷	۵	۵
	۲	۱۳	۱۱	۱۲	۱۲	۱۳	۱۱	۱۰	۱۰	۸	۹	۹
(۴)	۱۰	۸	۹	۶	۷	۵	۷	۵	۷	۵	۵	۶
	۱۲	۱۳	۱۱	۱۳	۱۱	۱۲	۹	۱۰	۹	۱۰	۸	۸
(۵)	۱	۱	۲	۳	۴	۲	۲	۴	۲	۴	۳	۳
	۷	۶	۱۱	۱۳	۱۲	۸	۱۰	۱۰	۹	۱۰	۹	۹
(۶)	۱	۴	۲	۳	۳	۳	۲	۴	۲	۴	۲	۴
	۵	۱۳	۱۲	۱۱	۱۰	۹	۸	۹	۸	۹	۸	۸
(۷)	۳	۴	۲	۴	۴	۳	۲	۴	۳	۳	۲	۲
	۱۲	۱۱	۱۳	۹	۸	۱۰	۱۰	۹	۸	۱۰	۱۰	۱۰
(۸)	۱	۱	۲	۳	۴	۲	۲	۴	۲	۴	۲	۴
	۱۰	۹	۵	۷	۵	۷	۵	۷	۵	۷	۵	۶
(۹)	۱	۴	۲	۳	۳	۳	۲	۴	۲	۴	۲	۴
	۸	۷	۶	۵	۷	۵	۷	۵	۷	۵	۷	۵
(۱۰)	۳	۴	۲	۳	۳	۳	۲	۴	۲	۴	۲	۴
	۶	۵	۷	۵	۷	۵	۷	۵	۷	۵	۷	۵
(۱۱)	۱	۱	۲	۳	۴	۲	۲	۴	۲	۴	۲	۴
	۱۳	۱۲	۱۱	۱۳	۱۱	۱۲	۹	۱۰	۹	۱۰	۸	۸
(۱۲)	۱	۱	۲	۳	۴	۲	۲	۴	۲	۴	۲	۴
	۱۱	۱۰	۹	۸	۷	۵	۷	۵	۷	۵	۷	۵

۴-۳-۴- تجزیه و تحلیل داده‌ها

کسانی که غالباً روش تاگوچی را بکار می‌برند از تجزیه و تحلیل واریانس^۱ جهت شناسایی عامل‌هایی که بر متوسط پاسخ اثر می‌گذارند استفاده می‌کنند. آنها همچنین نمودارهای میانگین

^۱- ANOVA

حاشیه‌ای را در مورد هر یک از عامل‌ها بکار می‌برند. روش معمول شامل بررسی نمودارها و انتخاب «عامل‌های برنده» می‌باشد. عامل‌های برنده عامل‌هایی هستند که دارای اثرات بزرگتر می‌باشند. سطوحی از این عامل‌ها که بهترین نتیجه را داشته باشند، بعنوان سطوح بهینه در نظر گرفته می‌شوند و متغیر پاسخ در این سطوح محاسبه می‌گردد. سه هدف عمده از تجزیه و تحلیل نتایج عبارتند از [۶۵، ۶۸ و ۷۱]:

- تعیین اثرات فرعی یا اصلی هر یک از عوامل
- تعیین شرایط بهینه
- تخمین نتایج در شرایط بهینه

مراحل تجزیه و تحلیل به شرح ذیل است:

۴-۳-۴-۱- تعیین اثر اصلی هر عامل^۱

اگر A, B, C, \dots عامل‌هایی باشند که بر متغیر پاسخ تأثیر می‌گذارند (اعم از عامل‌های اصلی و اثرهای متقابل)، متوسط پاسخ در هر سطح از این عوامل، برابر است با مجموع مقدار متغیر پاسخ در هر سطح تقسیم بر تعداد آن. بعنوان مثال برای متغیر A مقدار متوسط پاسخ در هر سطح از رابطه زیر محاسبه می‌گردد [۷۳].

$$\bar{A}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{k=1}^{n_i} Y_k \quad (۷-۴)$$

^۱ - Main effect

که در آن i سطوح عامل A ، n_i تعداد آزمایش‌هایی است که در آن عامل A در سطح i می‌باشد و Y_k میزان پاسخ آزمایشی است که A در سطح i قرار دارد. با رسم متوسط پاسخ نسبت به سطوح هر عامل نمودارهای میانگین حاشیه‌ای بدست می‌آید. از این نمودارها می‌توان عامل‌هایی که دارای بیشترین تأثیر هستند و همچنین سطوح بهینه آنها را تشخیص داد.

۴-۳-۴-۲- تحلیل واریانس

پس از مشخص شدن اثر کلی عامل‌ها باید میزان تأثیر هر عامل تعیین گردد. برای این منظور از

آنالیز واریانس استفاده می‌گردد. مراحل عمده تحلیل واریانس بشرح ذیل می‌باشد. [۶۱، ۶۶ و ۷۳]

۱- محاسبه مجموع نتایج

اگر هدف از آزمایش رسیدن به پاسخ معینی باشد (هدف یک مقدار خاص است) و y_0 این مقدار معین، y_i

مقدار پاسخ در آزمایش i ام و n کل آزمایش‌های انجام شده، باشد، مجموع تمام نتایج (T) برابر است با:

$$T = \sum_{i=1}^n (y_i - y_0) \quad (۸-۴)$$

در صورتی که هدف مقدار معینی نباشد بلکه ماکزیمم یا مینیمم کردن پاسخ باشد، y_0 برابر صفر خواهد

بود.

۲- محاسبه ضریب تصحیح^۱

ضریب تصحیح (C.F.) از رابطه زیر محاسبه می‌گردد.

^۱ - Correction factor

$$C.F. = \frac{T^2}{n} \quad (9-4)$$

که در آن T مجموع تمام نتایج و n تعداد کل آزمایش‌ها است.

۳- محاسبه مجموع مربعات کل^۱

S_T ، مجموع مربعات کل برابر است با:

$$S_T = \sum_{i=1}^n (y_i - y_0)^2 - C.F. \quad (10-4)$$

۴- محاسبه مجموع مربعات هر عامل

اگر L تعداد سطوح عامل A و i تعداد آزمایش‌هایی باشد که در هر یک از سطوح انجام گرفته است

مجموع مربعات A برابر است با:

$$S_A = \sum_{K=1}^L \frac{1}{n_k} \left[\sum_{i=1}^n (A_{ik} - y_0) \right]^2 - C.F. \quad (11-4)$$

برای محاسبه مجموع مربعات اثر متقابل بین دو عامل A و B ($A \times B$) از رابطه زیر استفاده می‌شود.

$$S_{A*B} = S_{AB} - S_A - S_B \quad (12-4)$$

که S_{AB} برابر است با:

$$S_{AB} = \sum_{i=1}^{L_A} \sum_{j=1}^{L_B} \frac{(A_i B_j)^2}{r_{ij}} - C.F. \quad (13-4)$$

که در آن L_A و L_B تعداد سطوح عاملهای A و B هستند، $A_i B_j$ مقدار پاسخ در زمانی است که عامل A در

سطح i و عامل B در سطح j و r_{ij} تعداد آزمایش‌هایی است که در آنها عامل A در سطح i و عامل B در

¹ - Total sum squares

سطح زاست. پس از محاسبه مجموع مربعات تمامی عوامل باید مجموع مربعات خطا را نیز محاسبه نمود. مجموع مربعات خطا از رابطه زیر محاسبه می‌گردد.

$$S_e = S_T - (S_A + S_B + \dots) \quad (14-4)$$

که در آن S_T مجموع مربعات کل و S_A و S_B مجموع مربعات عاملهای A ، B و... می‌باشند.

۵- محاسبه درجه آزادی

درجه آزادی از رابطه‌های ۳-۴ تا ۸-۴ محاسبه می‌شود پس از محاسبه درجه آزادی تمام عوامل، باید درجه آزادی خطا نیز محاسبه گردد. درجه آزادی خطا f_e برابر است با:

$$f_e = f_T - (f_A + f_B + \dots) \quad (15-4)$$

که f_A و f_B درجه آزادی عامل‌های مختلف است.

۶- محاسبه واریانس

واریانس هر عامل برابر با نسبت مجموع مربعات آن عامل به درجه آزادی آن است بعنوان مثال واریانس

عامل A و خطا برابر است با:

$$V_A = \frac{S_A}{f_A} \quad (16-4)$$

$$V_e = \frac{S_e}{f_e} \quad (17-4)$$

در صورتی که درجه آزادی خطا و مجموع مربعات آن صفر باشد، V_e برابر "O/O" (صفر تقسیم بر صفر) خواهد شد که در مجموعه اعداد حقیقی تعریف نشده است. برای حل این مشکل عاملی که دارای کمترین

مربعات است را حذف کرده، مجموع مربعات و درجه آزادی آن به مجموع مربعات و درجه آزادی خطا افزوده می‌شود، به این عمل اصطلاحاً “Pooling” گفته می‌شود. “Pooling” می‌تواند برای چند عامل انجام شود. اگر M عاملی باشد که کوچک‌ترین مجموعه مربعات را دارد V_e برابر است با:

$$V_e = \frac{S_e + S_M}{f_e + f_M} \quad (18-4)$$

۷- محاسبه نسبت واریانس هر عامل (نسبت F)

خارج قسمت واریانس هر عامل به واریانس خطا، نسبت واریانس آن عامل تعریف می‌گردد و با F نشان داده می‌شود.

$$F_A = \frac{V_A}{V_e} \quad (19-4)$$

جهت تعیین عوامل مؤثر از آزمون فیشر استفاده می‌گردد. به این منظور نسبت F بدست آمده، برای هر عامل با نسبت فیشر در سطح اعتماد معین (معمولاً سطح اعتماد ۰.۹۵) مقایسه می‌شود. اگر نسبت F محاسبه شده از نسبت F حاصل از جدول کوچک‌تر باشد، آن عامل، غیر مؤثر تشخیص داده می‌شود.

۱- محاسبه مجموع مربعات خالص

مجموع مربعات خالص از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$S'_A = S_A - (V_e * f_A) \quad (20-4)$$

۲- محاسبه درصد تأثیر هر عامل

نسبت مجموع مربعات خالص به مجموع مربعات کل درصد تأثیر هر عامل تعریف می‌شود.

$$P_A = \frac{S'_A}{S_T} \times 100 \quad (۲۱-۴)$$

۳- محاسبه مقدار پاسخ در شرایط بهینه

اگر A_i, B_j, C_k و ... شرایط بهینه باشد، مقدار پاسخ از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$y_{opt} = \frac{T}{n} + \left(\bar{A}_i - \frac{T}{n} \right) + \left(\bar{B}_j - \frac{T}{n} \right) + \dots \quad (۲۲-۴)$$

که در آن n تعداد کل آزمایش‌ها، T مجموع کل نتایج و \bar{A}_i متوسط نتایج آزمایش‌هایی است که در آنها عامل A در سطح i قرار دارد [۶۵].

۴-۴- طرح آزمایشی انتخاب شده و تحلیل آماری نتایج:

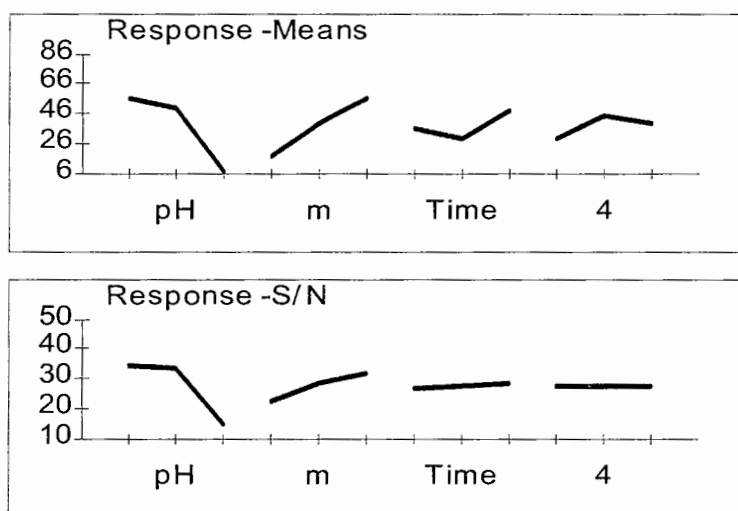
در این بررسی با توجه به لزوم بررسی سه فاکتور pH ، مقدار جاذب و زمان که از فاکتورهای مهم در فرآیند جذب سطحی می‌باشند آرایه اورتوگونال L_9 انتخاب گردید و ستون چهارم جهت مطالعه فاکتور خطا و بر همکنش بین فاکتورها خالی گذاشته شد. نتایج بدست آمده توسط نرم افزار WRFULL آنالیز شد. ذکر این نکته ضروری است که هدف پروژه بررسی ایزوترمهای جذب سطحی و مطالعه سینتیک بوده، لذا طراحی آزمایش تاگوچی صرفاً جهت تعیین سطوح، بررسی برهمکنش فاکتورها و در نهایت کاهش تعداد آزمایشات بکار گرفته شده است و در واقع هدف استفاده از طراحی آزمایش تاگوچی در ابتدای کار، تعیین سطوح بهینه و در نتیجه تعیین نقاطی که می‌بایست حول و حوش آن آزمایشات انجام شود، بوده است. بررسی تأثیر سطوح مطالعه شده در فرآیند رنگبری رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط دیاتومیت خام با به کارگیری روش طراحی آزمایش تاگوچی بدین شرح عمل

گردیده است: سه سطح (۲، ۶ و ۱۲ برای رنگزای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵) برای فاکتور pH در نظر گرفته شد. در بررسی مقدار بهینه جاذب، سه سطح (۰/۳، ۰/۷ و ۱/۱ گرم برای رنگزای مستقیم قرمز ۸۰، همچنین ۰/۱، ۰/۵ و ۰/۷ گرم برای رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ و ۰/۳، ۰/۶ و ۰/۹ گرم برای رنگزای اسیدی آبی ۲۵) برای تعیین میزان جاذب تحت بررسی قرار گرفت. و از آنجا که زمان تأثیر بسزایی در فرآیند جذب سطحی داشته و از طرف دیگر تعیین زمان بهینه در هر فرآیندی مهم است، سه سطح ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه (برای هر سه رنگزای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و اسیدی آبی ۲۵) برای فاکتور زمان در نظر گرفته شد. همچنین بدلیل اینکه در پسابهای رنگزاهای مستقیم و اسیدی الکترولیت حضور دارد، در تمامی آزمایشها NaCl (به مقدار ۲۰ گرم بر لیتر) حضور دارد. این پیش فرضها توسط نرم افزار WRFULL تحلیل شدند و خروجی نرم افزار بصورت جدول آنالیز واریانس (جهت تعیین میزان تأثیر هر فاکتور)، منحنی و جدول تأثیر سطوح اعمال شده بدست آمد و برای تحلیلی نهایی مورد بررسی قرار گرفت. که نتایج این مرحله در جداول ۴-۳ تا ۴-۱۶ و شکل‌های ۴-۱ تا ۴-۶ مشاهده می‌شود. جداول * ۴-۱ تا * ۴-۶ آرایه اورتوگونال L_۹ را برای جذب سطحی رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام و کلسینه را نشان می‌دهند.

شکل ۴-۱ و جدول ۴-۳ به ترتیب منحنی و جدول تأثیر سطوح اعمال شده پارامترهای مورد بررسی، بر جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ توسط دیاتومیت خام را نشان می‌دهد. همانطور که مشهود است سطح اول فاکتور pH، سطح سوم مقدار جاذب (m(gr)) و سطح سوم فاکتور زمان، سطوح مناسب برای دستیابی به حداکثر میزان رنگبری هستند. بنابراین $pH=2$ ، $m=1/1\text{gr}$ و زمان ۱۲۰ دقیقه مناسب تشخیص داده شدند. جدول ۴-۴ آنالیز واریانس برای جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت خام را نشان می‌دهد. این جدول بیان می‌کند که فاکتور pH بیشترین تأثیر را بر فرآیند جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت خام دارد.

جدول ۴-۱* - آرایه اورتوگونال $L_9(3^4)$ برای جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت خام

	pH	مقدار جاذب (gr)	زمان (min)	خطا	درصد حذف رنگ
۱	۲	۰/۳	۳۰	۱	۲۵/۵۵
۲	۲	۰/۷	۶۰	۲	۵۶/۳۹
۳	۲	۱/۱	۱۲۰	۳	۸۷/۱۶
۴	۶	۰/۳	۶۰	۳	۲۲/۳۴
۵	۶	۰/۷	۱۲۰	۱	۵۳/۸۳
۶	۶	۱/۱	۳۰	۲	۷۳/۴۳
۷	۱۲	۰/۳	۱۲۰	۲	۳/۴۵
۸	۱۲	۰/۷	۳۰	۳	۵/۹۹
۹	۱۲	۱/۱	۶۰	۱	۸/۶۶



شکل ۴-۱- منحنی تأثیر سطوح اعمال شده پارامترهای مورد بررسی، بر جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت خام

جدول ۴-۳- بررسی تأثیر سطوح مطالعه شده در فرآیند رنگبری رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ توسط دیاتومیت خام

فاکتور	سطح	پاسخ میانگین	پاسخ s/n
pH	۲	۵۶/۳۷	۳۹/۹۹
	۶	۵۰/۲۰	۳۳/۱۰
	۱۲	۶/۰۳	۱۵/۰۲
m(gr)	۰/۳	۱۷/۴۵	۲۲/۰۹
	۰/۷	۳۸/۷۴	۲۸/۴۰
	۱/۱	۵۶/۴۲	۳۱/۶۲
زمان (min)	۳۰	۳۴/۹۹	۲۷/۰۰
	۶۰	۲۹/۴۶	۲۷/۰۵
	۱۲۰	۴۸/۱۵	۲۸/۰۶
۴	۱	۲۹/۳۵	۲۷/۱۷
	۲	۴۴/۴۲	۲۷/۷۰
	۳	۳۸/۸۳	۲۷/۳۴

جدول ۴-۴- آنالیز واریانس (ANOVA) برای جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت خام

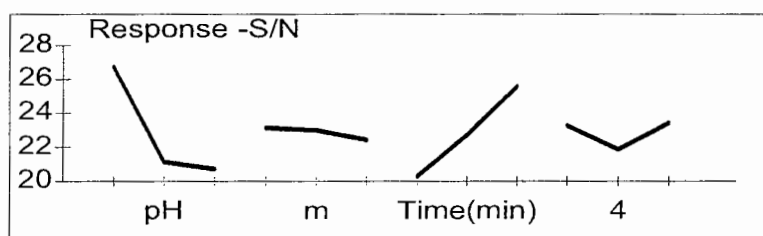
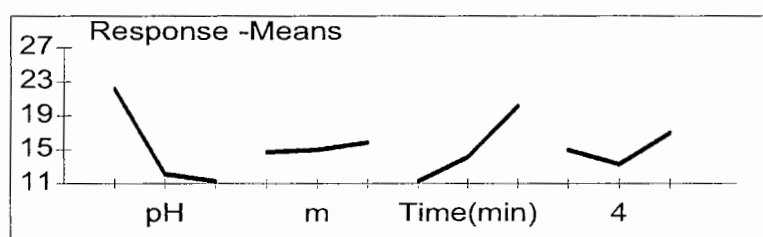
Factor	Response-SN			
	SS	d.o.f.	mean sq	F
pH	687.76	2	343.88	
m	141.15	2	70.58	
Time	2.15	2	1.07	
4	0.49	2	0.25	

Factor	Response-Mean			
	SS	d.o.f.	mean sq	F
pH	4522.17	2	2261.08	
m	2284.50	2	1142.25	
Time	552.71	2	276.35	
4	348.52	2	174.26	

شکل ۴-۲ و جدول ۴-۵ به ترتیب جدول و منحنی تأثیر سطوح اعمال شده پارامترهای مورد بررسی بر جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ توسط دیاتومیت کلسینه را نشان می‌دهد. نمودار و جدول مذکور بیان می‌کنند که سطح اول فاکتور pH، سطح سوم مقدار جاذب (m(gr)) و سطح سوم فاکتور زمان، سطوح مناسب برای دستیابی به حداکثر میزان رنگبری هستند. بنابراین $pH=2$ ، $m=1/1\text{ gr}$ و زمان ۱۲۰ دقیقه مناسب تشخیص داده شدند. جدول ۴-۶ آنالیز واریانس برای جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت کلسینه را نشان می‌دهد. این جدول نشان می‌دهد که فاکتور pH، بیشترین تأثیر را بر فرآیند جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت کلسینه دارد.

جدول * ۴-۲- آرایه اورتوگونال $L_9(3^4)$ برای جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت کلسینه

	pH	مقدار جاذب (gr)	Time (min)	خطا	درصد حذف رنگ
۱	۲	۰/۳	۳۰	۱	۱۷/۴۵
۲	۲	۰/۷	۶۰	۲	۱۹/۱۰
۳	۲	۱/۱	۱۲۰	۳	۲۹/۴۵
۴	۶	۰/۳	۶۰	۳	۱۲/۲۵
۵	۶	۰/۷	۱۲۰	۱	۷/۱۴
۶	۶	۱/۱	۳۰	۲	۱۶/۶۳
۷	۱۲	۰/۳	۱۲۰	۲	۸/۷۷
۸	۱۲	۰/۷	۳۰	۳	۱۳/۶
۹	۱۲	۱/۱	۶۰	۱	۱۰/۶۶



شکل ۴-۲- منحنی تأثیر سطوح اعمال شده پارامترهای مورد بررسی، بر جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت کلسینه

جدول ۴-۵- بررسی تأثیر سطوح مطالعه شده در فرآیند رنگبری رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ توسط دیاتومیت کلسینه

فاکتور	سطح	پاسخ میانگین	پاسخ s/n
pH	۲	۲۲/۰۰	۲۶/۶۱
	۶	۱۲/۰۱	۲۱/۰۸
	۱۲	۱۱/۰۱	۲۰/۷۰
m(gr)	۰/۳	۱۴/۴۳	۲۳/۰۹
	۰/۷	۱۴/۸۳	۲۲/۹۷
	۱/۱	۱۵/۷۵	۲۴/۳۴
زمان (min)	۳۰	۱۱/۱۲	۲۰/۲۶
	۶۰	۱۴/۰۰	۲۲/۶۵
	۱۲۰	۱۹/۸۹	۲۵/۴۹
۴	۱	۱۴/۹۱	۲۳/۲۷
	۲	۱۳/۲۸	۲۱/۷۹
	۳	۱۶/۲۸	۲۳/۳۳

جدول ۴-۶- آنالیز واریانس (ANOVA) برای جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت کلسینه

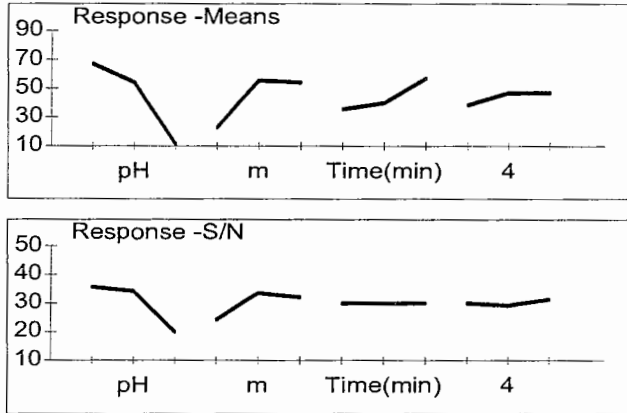
Factor	Response-S/N			
	SS	d.o.f.	mean sq	F
pH	65.73	2	32.86	
Time(min)	41.19	2	20.59	
4	4.59	2	2.29	
m	0.98	2	0.49	

Factor	Response-Mean			
	SS	d.o.f.	mean sq	F
pH	221.64	2	110.82	
Time(min)	119.98	2	59.99	
4	18.87	2	9.44	
m	2.73	2	1.37	

شکل ۳-۴ و جدول ۷-۴ به ترتیب جدول و منحنی تأثیر سطوح اعمال شده پارامترهای مورد بررسی بر جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ توسط دیاتومیت خام را نشان می‌دهد. این جداول و منحنی‌ها اینطور بیان می‌کنند که سطح اول فاکتور pH، سطح دوم مقدار جاذب (m(gr)) و سطح سوم فاکتور زمان، سطوح مناسب بمنظور رسیدن به بیشترین میزان رنگبری هستند. بنابراین $pH=2$, $m=0.5gr$ و زمان ۱۲۰ دقیقه بهینه تشخیص داده شدند. جدول ۸-۴ آنالیز واریانس برای جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام را نشان می‌دهد. این جدول بیان می‌کند که فاکتور pH، بیشترین تأثیر را بر فرآیند جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت خام دارد.

جدول ۳-۴* آرایه اورتوگونال $L_9(3^4)$ برای جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام

	pH	مقدار جاذب (gr)	زمان (دقیقه)	خطا	درصد حذف رنگ
۱	۲	۰/۱	۳۰	۱	۳۱/۴۵
۲	۲	۰/۵	۶۰	۲	۹۳/۱۸
۳	۲	۰/۷	۱۲۰	۳	۷۵/۶۲
۴	۶	۰/۱	۶۰	۳	۲۹/۲۳
۵	۶	۰/۵	۱۲۰	۱	۷۲/۵۳
۶	۶	۰/۷	۳۰	۲	۵۷/۷۸
۷	۱۲	۰/۱	۱۲۰	۲	۴/۶۱
۸	۱۲	۰/۵	۳۰	۳	۱۶/۲۶
۹	۱۲	۰/۷	۶۰	۱	۱۱/۲۷



شکل ۴-۳- منحنی تأثیر سطوح اعمال شده پارامترهای مورد بررسی، بر جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام

جدول ۴-۷- بررسی تأثیر سطوح مطالعه شده در فرآیند رنگبری رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ توسط دیاتومیت خام

فاکتور	سطح	پاسخ میانگین	پاسخ S/n
pH	۲	۶۶/۷۵	۳۵/۶۴
	۶	۵۳/۱۸	۳۳/۹۲
	۱۲	۱۰/۷۱	۱۹/۵۱
m(gr)	۰/۱	۲۱/۶۷	۲۴/۱۸
	۰/۵	۵۴/۸۰	۳۳/۰۰
	۰/۷	۵۴/۰۸	۳۱/۸۹
زمان (min)	۳۰	۳۵/۱۶	۲۹/۸۰
	۶۰	۳۸/۷۱	۲۹/۳۱
	۱۲۰	۵۶/۷۷	۲۹/۹۶
۴	۱	۳۸/۴۲	۲۹/۴۰
	۲	۰۰/۴۶	۲۸/۶۹
	۳	۴۶/۲۲	۳۰/۹۸

جدول ۴-۸- آنالیز واریانس (ANOVA) برای جذب سطحی
رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام

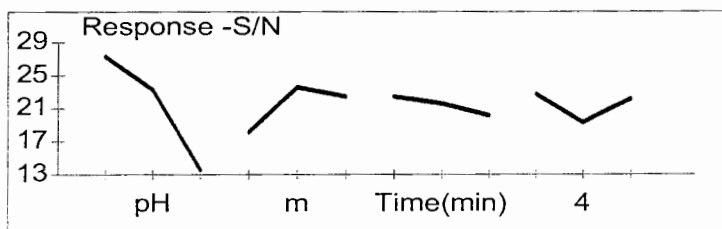
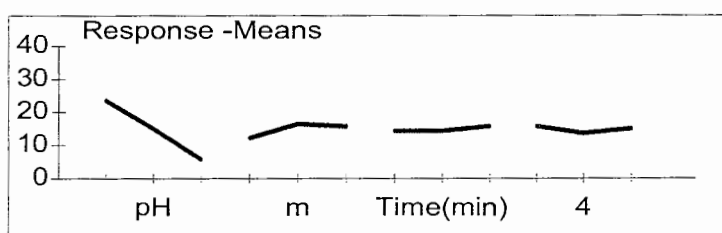
Factor	Response-S/N			
	SS	d.o.f.	mean sq	F
pH	470.60	2	235.30	
m	138.43	2	69.22	
4	8.18	2	4.09	
Time(min)	0.69	2	0.34	

Factor	Response-Mean			
	SS	d.o.f.	mean sq	F
pH	5127.67	2	2563.84	
m	2136.32	2	1068.16	
Time(min)	805.96	2	402.98	
4	118.55	2	59.28	

شکل ۴-۴ و جدول ۴-۹ به ترتیب جدول و منحنی تأثیر سطوح اعمال شده پارامترهای مورد بررسی بر جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ توسط دیاتومیت کلسینه را نشان می‌دهد. همانگونه که دیده می‌شود، سطح اول فاکتور pH، سطح دوم مقدار جاذب (m(gr)) و سطح سوم فاکتور زمان، سطوح مناسب برای دستیابی به بیشترین میزان رنگبری هستند. بنابراین $pH=2$ ، $m=0.5gr$ و زمان ۱۲۰ دقیقه مناسب تشخیص داده شدند. جدول ۴-۱۰ آنالیز واریانس برای جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت کلسینه را نشان می‌دهد. این جدول بیان می‌کند که فاکتور pH، بیشترین تأثیر را بر فرآیند جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت کلسینه دارد.

جدول * ۳-۴- آرایه اورتوگونال $L_9(3^4)$ برای جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت کلسینه

	pH	مقدار جاذب (gr)	زمان (دقیقه)	خطا	درصد حذف رنگ
۱	۲	۰/۱	۳۰	۱	۲۰/۹۲
۲	۲	۰/۵	۶۰	۲	۲۵/۰۵
۳	۲	۰/۷	۱۲۰	۳	۲۳/۲۴
۴	۶	۰/۱	۶۰	۳	۱۱/۲۱
۵	۶	۰/۵	۱۲۰	۱	۱۸/۷۲
۶	۶	۰/۷	۳۰	۲	۱۴/۳۳
۷	۱۲	۰/۱	۱۲۰	۲	۲/۲۱
۸	۱۲	۰/۵	۳۰	۳	۷/۲۱
۹	۱۲	۰/۷	۶۰	۱	۶/۳۳



شکل ۳-۴- منحنی تأثیر سطوح اعمال شده پارامترهای مورد بررسی، بر جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت کلسینه

جدول ۴-۹- بررسی تأثیر سطوح مطالعه شده در فرآیند رنگبری رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ توسط دیاتومیت کلسینه

فاکتور	سطح	پاسخ میانگین	پاسخ s/n
pH	۲	۲۳/۰۷	۲۷/۲۴
	۶	۱۴/۷۵	۲۳/۱۹
	۱۲	۵/۲۵	۱۳/۳۶
m(gr)	۰/۱	۱۱/۴۵	۱۸/۱۰
	۰/۵	۱۶/۳۹	۲۳/۳۱
	۰/۷	۱۵/۲۴	۲۲/۳۸
زمان (min)	۳۰	۱۴/۱۵	۲۲/۲۳
	۶۰	۱۳/۵۹	۲۱/۴۵
	۱۲۰	۱۵/۳۳	۲۰/۱۰
۴	۱	۱۵/۳۲	۲۲/۶۳
	۲	۱۳/۲۶	۱۹/۱۱
	۳	۱۴/۴۹	۲۲/۰۴

جدول ۴-۱۰- آنالیز واریانس (ANOVA) برای جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت کلسینه

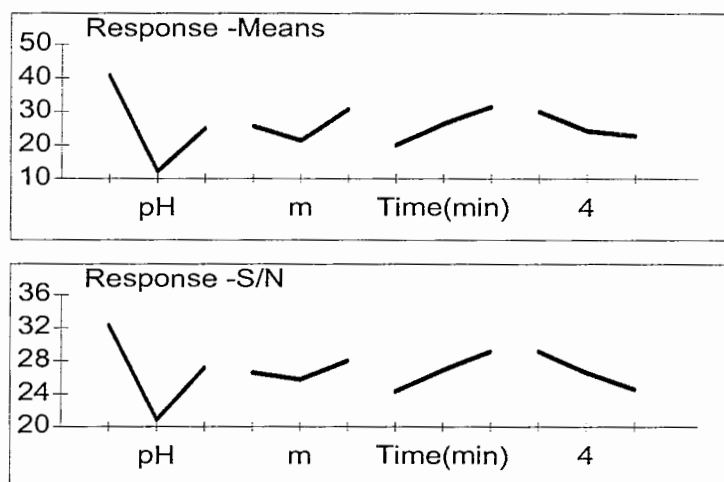
Factor	Response-S/N			
	SS	d.o.f.	mean sq	F
pH	305.65	2	152.83	
m	46.36	2	23.18	
4	21.29	2	10.64	
Time(min)	6.95	2	3.48	

Factor	Response-Mean			
	SS	d.o.f.	mean sq	F
pH	477.03	2	238.52	
m	40.13	2	20.07	
4	6.46	2	3.23	
Time(min)	4.69	2	2.35	

شکل ۴-۵ و جدول ۴-۱۱ به ترتیب جدول و منحنی تأثیر سطوح اعمال شده پارامترهای مورد بررسی بر جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط دیاتومیت کلسینه را نشان می‌دهند. همانگونه که جدول و نمودار مذکور بیان می‌کنند، سطح اول فاکتور pH، سطح سوم مقدار جاذب (m(gr)) و سطح سوم فاکتور زمان، سطوح مناسب برای دستیابی به حداکثر میزان رنگبری هستند. بنابراین $pH=2$ ، $m=0.9gr$ و زمان ۱۲۰ دقیقه مناسب تشخیص داده شدند. جدول ۴-۱۲ آنالیز واریانس برای جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت کلسینه را نشان می‌دهد. این جدول بیان می‌کند که فاکتور pH، بیشترین تأثیر را بر فرآیند جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت کلسینه دارد.

جدول ۴-۵* - آرایه اورتوگونال $L_9(3^4)$ برای جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت کلسینه

	pH	m(gr)	زمان (دقیقه)	خطا	درصد حذف رنگ
۱	۲	۰/۳	۳۰	۱	۳۸/۷۸
۲	۲	۰/۶	۶۰	۲	۳۵/۰۷
۳	۲	۰/۹	۱۲۰	۳	۴۷/۹۴
۴	۶	۰/۳	۶۰	۳	۸/۴۵
۵	۶	۰/۶	۱۲۰	۱	۱۶/۹۵
۶	۶	۰/۹	۳۰	۲	۹/۳
۷	۱۲	۰/۳	۱۲۰	۲	۳۷/۸۴
۸	۱۲	۰/۶	۳۰	۳	۱۱/۹۵
۹	۱۲	۰/۹	۶۰	۱	۳۴/۰۴



شکل ۴-۵- منحنی تأثیر سطوح اعمال شده پارامترهای مورد بررسی، بر جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط دیاتومیت کلسینه

جدول ۴-۱۱- بررسی تأثیر سطوح مطالعه شده در فرآیند رنگبری رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط دیاتومیت کلسینه

فاکتور	سطح	پاسخ میانگین	پاسخ s/n
pH	۲	۴۰/۶۰	۳۲/۰۹
	۶	۱۱/۵۳	۲۰/۸۰
	۱۲	۲۴/۶۱	۲۷/۰۳
m(gr)	۰/۳	۲۵/۰۲	۲۶/۴۰
	۰/۶	۲۱/۳۲	۲۵/۶۸
	۰/۹	۳۰/۳۹	۲۷/۸۴
زمان (min)	۳۰	۱۹/۹۸	۲۴/۲۰
	۶۰	۲۵/۸۵	۲۶/۶۹
	۱۲۰	۳۰/۹۱	۲۹/۰۳
۴	۱	۲۹/۹۲	۲۹/۰۰
	۲	۲۴/۰۴	۲۶/۳۶
	۳	۲۲/۷۸	۲۴/۵۷

جدول ۴-۱۲- آنالیز واریانس (ANOVA) برای جذب سطحی
رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط دیاتومیت کلسینه

Factor	Response-S/N			
	SS	d.o.f.	mean sq	F
pH	192.08	2	96.04	
Time(min)	35.03	2	17.52	
4	29.83	2	14.92	
m	7.30	2	3.65	

Factor	Response-Mean			
	SS	d.o.f.	mean sq	F
pH	1271.25	2	635.63	
Time(min)	179.64	2	89.82	
m	124.79	2	62.40	
4	87.26	2	43.63	

شکل ۴-۶ و جدول ۴-۱۳ به ترتیب جدول و منحنی تأثیر سطوح اعمال شده پارامترهای مورد

بررسی، بر جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط دیاتومیت کلسینه را نشان می‌دهد. همانطوری که

در جداول و نمودارها دیده می‌شود، سطح اول فاکتور pH، سطح سوم مقدار جاذب (m(gr)) و سطح سوم

فاکتور زمان، سطوح مناسب برای دستیابی به بالاترین میزان رنگبری هستند. بنابراین $pH=2$ ، $m=0.9gr$ و

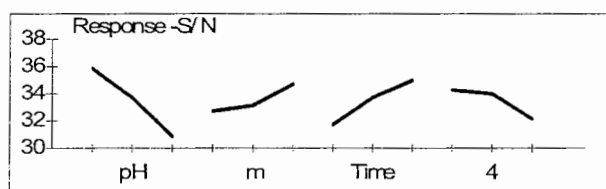
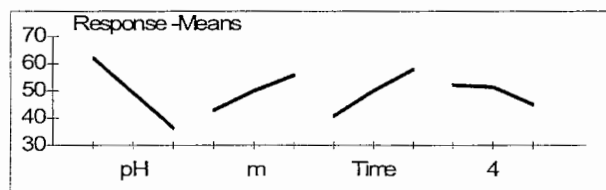
زمان ۱۲۰ دقیقه مناسب تشخیص داده شدند. جدول ۴-۱۴ آنالیز واریانس برای جذب سطحی رنگزای

اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام را نشان می‌دهد. این جدول بیان می‌کند که فاکتور pH، بیشترین

تأثیر را بر فرآیند جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام دارد.

جدول ۴-۶- آرایه اورتوگونال $L_9(3^4)$ برای جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام

	pH	مقدار جاذب (gr)	زمان (دقیقه)	خطا	درصد حذف رنگ
۱	۲	۰/۳	۳۰	۱	۴۹/۶۹
۲	۲	۰/۶	۶۰	۲	۶۴/۴۴
۳	۲	۰/۹	۱۲۰	۳	۷۲/۰۴
۴	۶	۰/۳	۶۰	۳	۳۸/۸۹
۵	۶	۰/۶	۱۲۰	۱	۵۹/۹۸
۶	۶	۰/۹	۳۰	۲	۴۸/۲۶
۷	۱۲	۰/۳	۱۲۰	۲	۳۹/۹
۸	۱۲	۰/۶	۳۰	۳	۲۳/۵۹
۹	۱۲	۰/۹	۶۰	۱	۴۵/۰۹



شکل ۴-۶- منحنی تأثیر سطوح اعمال شده پارامترهای مورد بررسی، بر جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط دیاتومیت خام

جدول ۴-۱۳- بررسی تأثیر سطوح مطالعه شده در فرآیند رنگبری رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط دیاتومیت خام

فاکتور	سطح	پاسخ میانگین	پاسخ s/n
pH	۲	۶۲/۰۷	۳۵/۷۶
	۶	۴۹/۰۴	۳۳/۶۸
	۱۲	۳۶/۱۹	۳۰/۸۵
m(gr)	۰/۳	۴۲/۸۳	۳۲/۵۸
	۰/۶	۴۹/۳۴	۳۰/۰۷
	۰/۹	۵۵/۱۵	۳۴/۶۴
زمان(min)	۳۰	۴۰/۵۱	۳۱/۶۸
	۶۰	۴۹/۴۷	۳۳/۶۹
	۱۲۰	۵۷/۳۲	۳۴/۹۱
۴	۱	۵۱/۵۹	۳۴/۱۹
	۲	۵۰/۸۷	۳۳/۹۶
	۳	۴۴/۸۶	۳۲/۱۴

جدول ۴-۱۴- آنالیز واریانس (ANOVA) برای جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط دیاتومیت خام

Factor	Response-S/N			F
	SS	d.o.f.	mean sq	
pH	36.34	2	18.17	
Time	15.94	2	7.97	
4	7.59	2	3.79	
m	6.93	2	3.47	

Factor	Response-Mean			F
	SS	d.o.f.	mean sq	
pH	1004.68	2	502.34	
Time	424.48	2	212.24	
m	227.92	2	113.96	
4	81.93	2	40.97	

فصل پنجم

بررسی پتانسیل جذب سطحی دیاتومیت

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 [۳۶].

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 رنگزها علاوه بر این آلودگیها، ممکن است تجزیه شوند و ترکیبات سرطانزا و سمی تولید کنند. [۷۴]

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 [۷۴، ۷۵].

یکی از روش‌های قدرتمند و با هزینه کم برای رنگبری رنگزاهای نساجی موجود در آب‌های سطحی و زیرزمینی، استفاده از روش جذب سطحی می‌باشد [۳۶ و ۷۵]. در چند دهه اخیر محققین تلاش‌های بسیاری در جهت حذف این رنگزاهای پساب صنایع انجام داده‌اند که در این راستا از جاذبهایی از جمله کربن فعال، زئولیت، پوست پرتقال، خاک اره، رسها و دیاتومیت استفاده کرده‌اند [۷۶].

در دهه‌های گذشته کربن فعال رایج‌ترین و قوی‌ترین جاذب بود ولی بدلیل گرانی و مشکلاتی که در تهیه آن وجود داشت محققان را به آن واداشت که جاذبهایی دیگری را جایگزین آن کنند که علاوه بر کارایی مناسب، ارزانتر بوده و تهیه آنها آسانتر باشد. (دیاتومیت تقریباً حدود ۵۰۰ برابر ارزانتر از کربن فعال تجاری (CAC) است) [۳۶].

خروج آلاینده‌های فلزی، بصورت پسابهای صنعتی و ورود آنها به رودخانه‌ها در بسیاری صنایع مانند عملیتهای 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/جذب. 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. دیاتومیت یک ماده معدنی و ارزان قیمت است و برای استفاده از آن بعنوان جاذب نیازی به مراحل آماده‌سازی نیست. لذا در صورت امکان می‌توان از آن بعنوان یک جاذب ارزان قیمت استفاده کرد. مزیت دیگر استفاده از دیاتومیت در فرآیند جذب سطحی این است که بعنوان یک ماده معدنی در مقیاس وسیع در دسترس می‌باشد. هدف از این تحقیق بررسی قابلیت‌های فیزیکی و شیمیایی دیاتومیت بعنوان یک جاذب است تا در صورت مثبت گزارش شدن این قابلیت‌ها از این ماده معدنی برای تصفیه پسابهای حاصل از عملیتهای معدنکاری استفاده شود. که لازمه این مهم بررسی ویژگیهای جذب و ایزوترمهای جذب دیاتومیت طبیعی برای پسابهای صنعتی است [۵۰، ۷۶ و ۷۷].

۵-۲- دیاتومیت^۱

دیاتومیت نوعی سنگ رسوبی با رنگ روشن، سبک وزن و شکننده است که از تجمع پوسته سیلیسی گیاهان استوایی موسوم به دیاتومه تشکیل می‌گردد. هر دیاتومه از یک ذره پروتوپلازما که در دو کفه سیلیسی قرار دارد تشکیل می‌گردد. این جانداران تک سلولی هستند که علاوه بر زندگی در آب می‌توانند در خاکهای مرطوب هم زندگی کنند. سیلیس موجود در پوسته یا اسکلت دیاتومه‌ها به اوپال شباهت دارد. بعد از مرگ دیاتومه‌ها، پوسته‌های سیلیسی با تجمع خود یک ذخیره دیاتومیت را بوجود می‌آورند. یک ذخیره دیاتومیت از میلیاردها پوسته سیلیسی دیاتومیت تشکیل شده است. برای مثال یک قطعه دیاتومیت به حجم یک سانتیمتر مکعب از سه میلیون پوسته دیاتومه تشکیل شده است. وجود

^۱- Diatomite

حفره‌های زیاد در اسکلت دیاتومه‌ها باعث کاهش وزن مخصوص و سبکی دیاتومیت می‌شود. که این خاصیت دیاتومیت آن را برای فرآیند جذب قابل استفاده می‌کند. (وزن مخصوص دیاتومیت ۰/۶ گرم بر سانتیمتر مکعب است) [۷۸].

این ماده معدنی بعنوان جاذب مواد شیمیایی خطرناک و کمک در ذخیره و پالایش اسیدهای قوی بکار می‌رود. خاک دیاتومیت به مقدار زیادی در خاورمیانه یافت می‌شود [۳۶]. دیاتومیت خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر بفردی دارد که آنرا ماده‌ای پرکاربرد برای جذب آلاینده‌های آلی و فیلتری مناسب برای جذب مواد صنعتی ساخته است [۳۷]. نفوذپذیری بالای دیاتومیت، آنرا بعنوان جایگزین مناسبی برای کربن فعال معرفی می‌کند [۳۶ و ۷۴]. به همین دلایل لزوم مطالعات فراوان برای جذب آلاینده‌ها از پسابهای صنایع مختلف، خصوصاً رنگبری پسابهای نساجی توسط دیاتومیت احساس می‌شود.

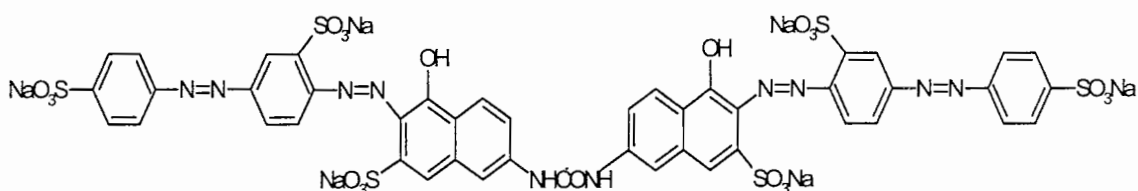
۵-۳- آزمایش:

۵-۳-۱- مواد و وسایل:

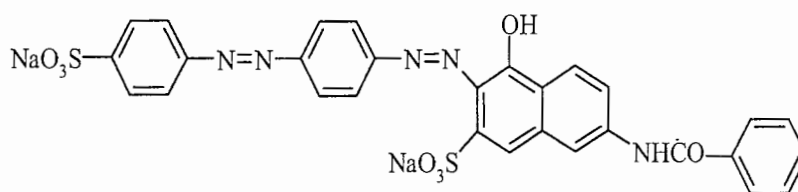
میزان دو کیلوگرم خاک دیاتومیت از بازار تهیه گردید. این مقدار چندین بار توسط آب مقطر مورد شستشو واقع گردید تا کاملاً خنثی شود. در نهایت نمونه بکمک پمپ (Yellow Jacket) فیلتر شده و در اجاق در دمای $40^{\circ}C$ خشک گردید و در قوطی‌های در بسته قرار گرفت تا برای آزمایشات بعدی استفاده گردد. همچنین یک کیلوگرم از دیاتومیت بدین شرح کلسینه گردید: در کوره‌ای با دمای

$98.0^{\circ}C$ به مدت ۴ ساعت قرار گرفت تا در مراحل بعدی از این دیاتومیت برای بررسی تأثیر گروه‌های عاملی (مانند گروه سیلانول) و نقش پراکنش اندازه حفرات در جذب رنگزها استفاده گردد [۳۷].

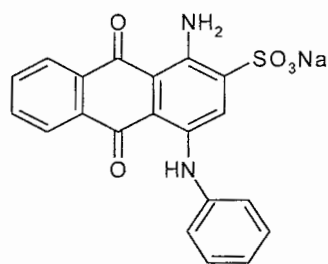
رنگزهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ که از شرکت سیبا خریداری شده‌اند بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. در شکل ۱-۵، ۲-۵ و ۳-۵ ساختار این رنگزها نشان داده شده است.



شکل ۱-۵- ساختار رنگزای مستقیم قرمز ۸۰

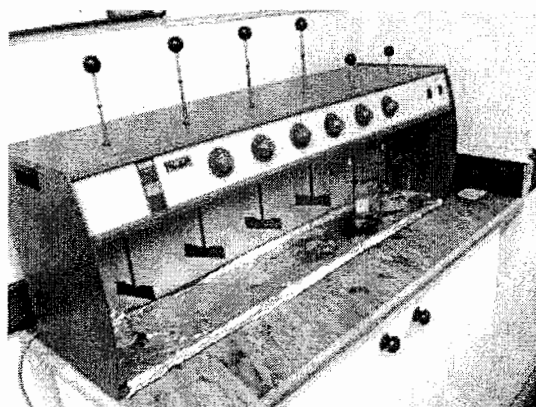


شکل ۲-۵- ساختار رنگزای مستقیم قرمز ۸۱



شکل ۵-۳- ساختار رنگزای اسیدی آبی ۲۵

برای توزین نمودن نمونه ها از ترازو مدل Sartorius-d=0.1 mg, max 120g، برای هم زدن نمونه‌ها از دستگاه جار تست مدل FC6S- VELP، برای تعیین میزان جذب رنگ‌ها از اسپکتروفوتومتر مدل HettichEBA20، برای حذف کلونیدهای موجود در نمونه‌ها از دستگاه سانتریفوژ مدل CECIL2021 (6000rpm) و برای تنظیم pH محلول از دستگاه pH متر مدل HACH استفاده گردید. دیگر مواد شیمیایی مورد استفاده (سود و اسید کلریدریک برای تنظیم pH) که آنالار بوده و از شرکت مرک آلمان تهیه شده‌اند. در شکل‌های ۴-۵ تا ۹-۵ تصاویر دستگاه‌های مورد استفاده نشان داده شده است.

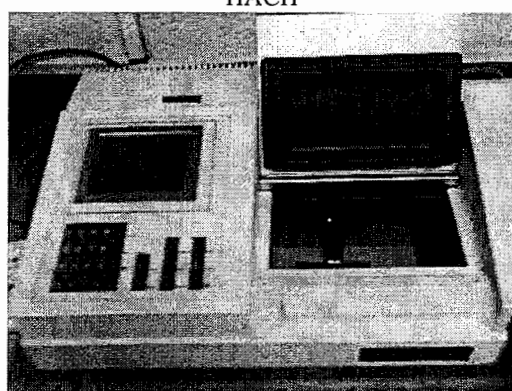
شکل ۵-۵- دستگاه جار تست
FC6S- VELPشکل ۵-۴- ترازوی دیجیتالی
Sartorius-d=0.1 mg, max 120g



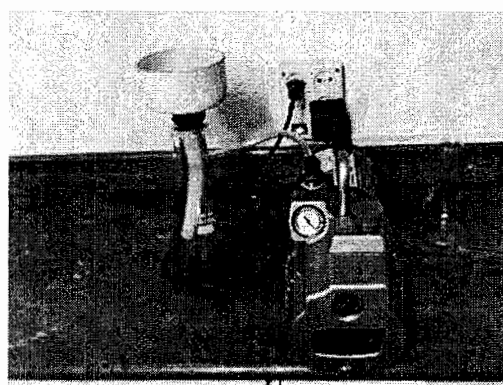
شکل ۵-۷- دستگاه pH متر
HACH



شکل ۵-۶- دستگاه سانتریفوژ
Hettich/ 6000 rpm



شکل ۵-۹- دستگاه اسپکتروفوتومتر
CECIL2021



شکل ۵-۸- پمپ (Yellow Jacket)

۵-۳-۲- روش آزمایش:

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

۴- زمان

۱- مقدار جاذب

۵- PH

۲- غلظت رنگزا

۶- دما

۳- نوع رنگزا

در ابتدا هر کدام از پارامترهای مؤثر در جذب سطحی به تنهایی مورد بررسی قرار گرفته‌اند و کارایی جاذب برای رنگزاهای مورد مطالعه تعیین شده است، سپس با تغییر یک فاکتور و ثابت نگه داشتن بقیه پارامترها مقدار بهینه آن مشخص شده و آنگاه با فراهم کردن کلیه شرایط برای جاذب، میزان جذب نهایی معین شده است [۳۶، ۷۵، ۷۶]. برای دست یافتن به شرایط یک پساب واقعی، رنگزاهای مورد استفاده در آزمایش به غلظتهای مورد نظر (۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر) رسانده شده، که با آب مقطر بدین شرح رقیق گردیدند: ابتدا ۰/۲۵ گرم از رنگزا با ترازوی دیجیتالی توزین شده و با قیف داخل ارلن ۲۵۰ cc ریخته شده است و با آب مقطر به حجم رسیده، تا بدین ترتیب محلول رنگزا با حجم ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. در مرحله بعد برای تهیه محلول ۵۰ میلی گرم بر لیتر با استفاده از پپیت ۲۵ cc مقدار ۱۲/۵ cc از محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر برداشت گردید و در ارلن ۲۵۰ cc با آب مقطر به حجم رسید. به منظور ایجاد شرایط واقعی یک پساب، مقدار ۵ گرم، NaCl آزمایشگاهی به محلول اضافه گردید. در مرحله بعد با توجه به نتایج روش تاگوچی، با دستگاه pH متر و با اضافه کردن اسید کلریدریک ۱ M، pH محلول روی عدد دو تنظیم گردید. پس از این مرحله ۲۵۰ cc از محلول حاوی رنگزا (با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر) در بشرهای ۱۰۰۰ cc ریخته شده، و نهایتاً مقادیر خاصی از جاذب و همچنین NaCl (بازای هر بشر حاوی رنگزا) وزن شده به محلول رنگزا اضافه گردید. بشرهای حاوی مخلوط نمک، جاذب و رنگزا زیر دستگاه جار تست قرار گرفت و با دور ۲۰۰ rpm به مدت ۵ ساعت هم زده شدند. به منظور بررسی سینتیک جذب، در زمانهای: ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰،

۳۰۰ و ۱۴۴۰ دقیقه نمونه برداری صورت گرفت و داخل لوله‌های آزمایش کد گذاری شده قرار گرفته‌اند. پس از این مرحله برای جلوگیری از خطاهای ناشی از وجود کلوئیدها در نمونه‌های گرفته شده، نمونه‌ها ابتدا ۷ دقیقه و در مرحله بعد ۵ دقیقه در دستگاه سانتریفوژ قرار گرفته و با دور ۴۰۰۰ rpm تحت دوران واقع گردیدند. رنگزاهای باقی مانده در محلول آبکی توسط دستگاه اسپکتوفتومتر تابشی با طول موج حداکثر (λ_{max}) اندازه گیری شدند.

میزان رنگزای جذب شده از اختلاف غلظت اولیه و نهایی بدست آمد. جذب این رنگزاهای نساجی بر روی دیاتومیت طبیعی به صورت درصد جذب و یا میزان رنگزای جذب شده در واحد وزن جاذب مشخص شدند.

درصد جذب و میزان رنگزای جذب شده در واحد وزن جاذب از معادلات (۱-۵) و (۲-۵) بدست می‌آیند:

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times 100 \quad (1-5)$$

بطوریکه: C_0 و C_e غلظتهای رنگزای نساجی در محلولهای اولیه و نهایی است.

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \left(\frac{mL}{g} \right) \quad (2-5)$$

بطوریکه: V حجم محلول رنگزا (میلی لیتر) و m وزن جاذب است.

۵-۳-۳- آنالیز نمونه‌ها:

۵-۳-۳-۱- آنالیز FTIR^۱

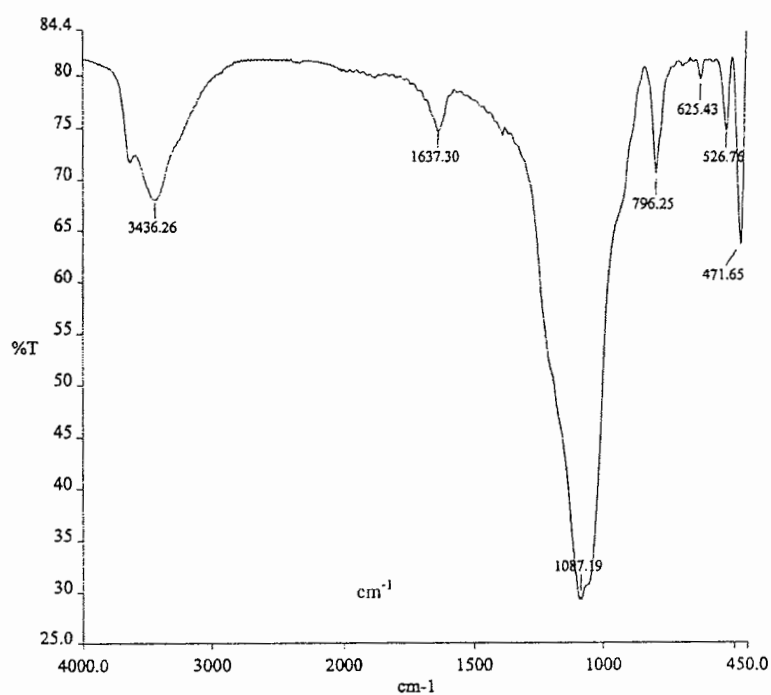
آنالیز به روش FTIR به منظور مشخص کردن خصوصیات سطح جاذب در رنج ۴۵۰ تا 4000 cm^{-1} صورت پذیرفت. در شکل ۵-۱۰ طیف FTIR برای دیاتومیت خام نشان داده شده است. موقعیت‌های پیک برای دیاتومیت خام در نقاط:

$471/65$ ، $526/76$ ، $625/43$ ، $796/25$ ، $1087/19$ ، $1637/30$ و $3436/26\text{ cm}^{-1}$ در این شکل بوضوح دیده می‌شود که در واقع این پیکها باندهای اصلی جذب محسوب می‌شوند.

برای دیاتومیت خام پیک $3436/26\text{ cm}^{-1}$ ناشی از گروه آزاد سیلانول (Si-O-H)، پیک $1637/30\text{ cm}^{-1}$ ناشی از ارتعاش خمشی پیوند H-O-H آب، پیک $1087/19\text{ cm}^{-1}$ حاصل باز تابیدن^۲ ساختار گروه سیلوکسان (Si-O-Si)، پیکهای $625/43$ و $796/25\text{ cm}^{-1}$ حاصل ارتعاش خمشی پیوند SiO-H و پیکهای $471/65$ و $526/76\text{ cm}^{-1}$ حاصل ارتعاش خمشی Si-O-Si می‌باشند [۳۷، ۷۶، ۷۹ و ۸۰].

^۱- Fourier Transform Infrared

^۲- Reflect



شکل ۵-۱۰- طیف FTIR دیاتومیت خام

۵-۳-۲- آنالیز SEM^۱

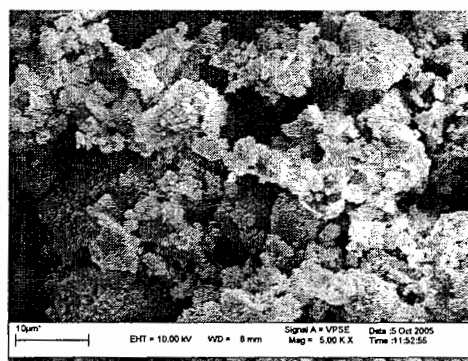
تصاویر SEM از سطح دیاتومیت خام و کلسینه شده توسط میکروسکوپ الکترونی LEO1455VP

قبل از فرآیند جذب و در طول فرآیند جذب گرفته شده است. که شکل‌های ۵-۱۱ و ۵-۱۲ این تصاویر را

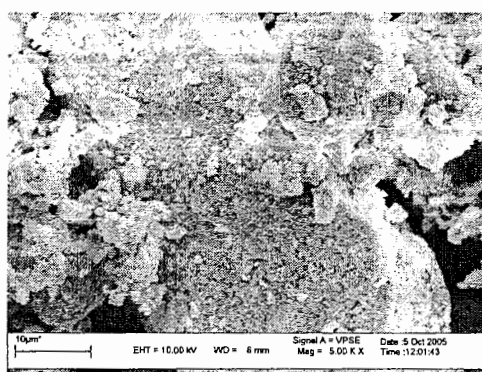
که از سطح دیاتومیت خام و کلسینه قبل از فرآیند جذب گرفته شده، نشان می‌دهند (علاقمندان

می‌توانند تصاویر SEM بیشتر را در پیوست شماره ۱ پایان نامه مشاهده کنند).

^۱- Scanning Electron Microscopic



شکل ۵-۱۱- تصویر SEM از سطح دیاتومیت خام قبل از فرآیند جذب سطحی



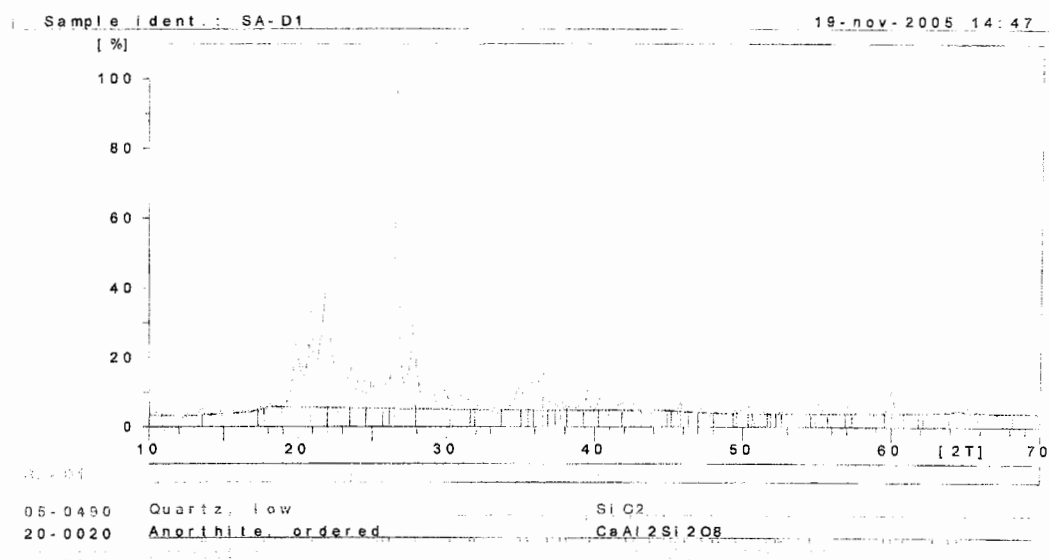
شکل ۵-۱۲- تصویر SEM از سطح دیاتومیت کلسینه قبل از فرآیند جذب سطحی

همانگونه که در تصاویر مشاهده می‌شود دیاتومیت خام دارای خلل و فرج‌های بسیاری می‌باشد که وجود این خلل و فرجها دیاتومیت را به یک جاذب مناسب برای فرآیند جذب سطحی تبدیل می‌کند. ولی در دیاتومیت کلسینه به دلیل کاهش این خلل و فرجها، بهم ریخته شدن ساختار ملکولی و از بین رفتن گروههای عاملی سطحی به علت قرار گرفتن به مدت ۴ ساعت در دمای بالای کوره ($980^{\circ}C$) از قابلیت‌های آن بعنوان یک جاذب کاسته می‌شود.

۵-۳-۳- آنالیز XRD^۱

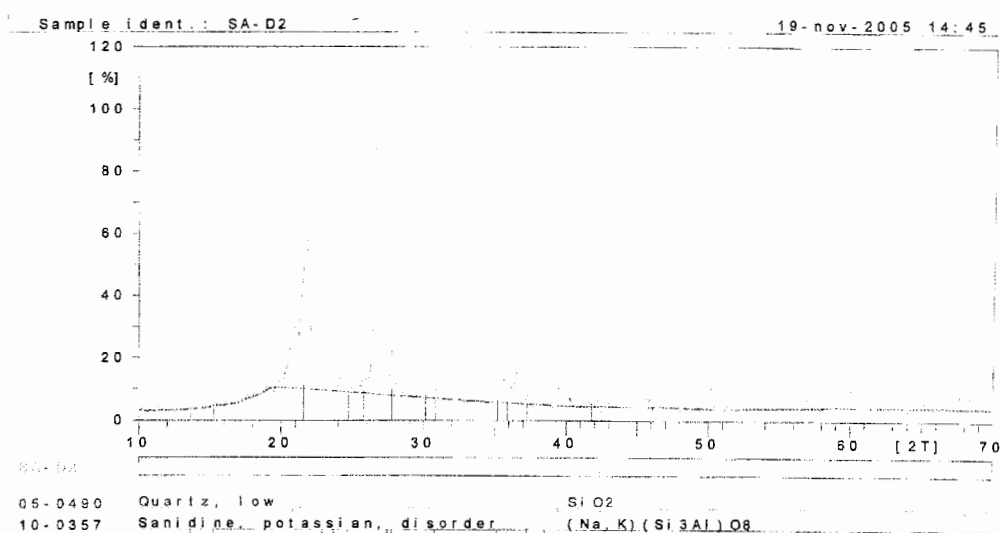
ترکیب شیمیایی دیاتومیت خام و کلسینه توسط روش دیفراکتومتری اشعه X (XRD) مورد

تجزیه قرار گرفت که نتایج بدست آمده در شکل‌های ۵-۱۳ و ۵-۱۴ نشان داده شده است.



شکل ۵-۱۳ نمودار XRD برای دیاتومیت خام

^۱- X-Ray Diffraction



شکل ۵-۱۴ نمودار XRD برای دیاتومیت کلسینه

شکل ۵-۱۳ نمودار XRD تهیه شده برای دیاتومیت خام می باشد. این نمودار کانیهای موسکوویت، آنورتیت و مقدار کمی کوارتز را به وضوح نشان می دهد. شکل ۵-۱۴ نمودار XRD را برای دیاتومیت کلسینه شده بیان می دارد. بدلیل اینکه ترکیب دیاتومیت اولیه طی فرآیند کلسینه شدن تحت تأثیر حرارات بالا قرار می گیرد، تغییر کرده و ترکیب جدید تنها شامل مقدار کمی کوارتز آزاد و سانیدین می باشد.

۵-۳-۳-۴- آنالیز BET^۱

روش BET که یک آزمایش استاندارد و پرکاربرد در فرآیند جذب سطحی برای تعیین مساحت سطح، حجم حفرات و توزیع اندازه حفرات جاذب است بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. طبق نتایج بدست آمده از این آزمایش اندازه مساحت سطح در دیاتومیت خام $129/384 \text{ m}^2/\text{g}$ و در دیاتومیت کلسینه $7/458 \text{ m}^2/\text{g}$ است [۳۷ و ۷۶].

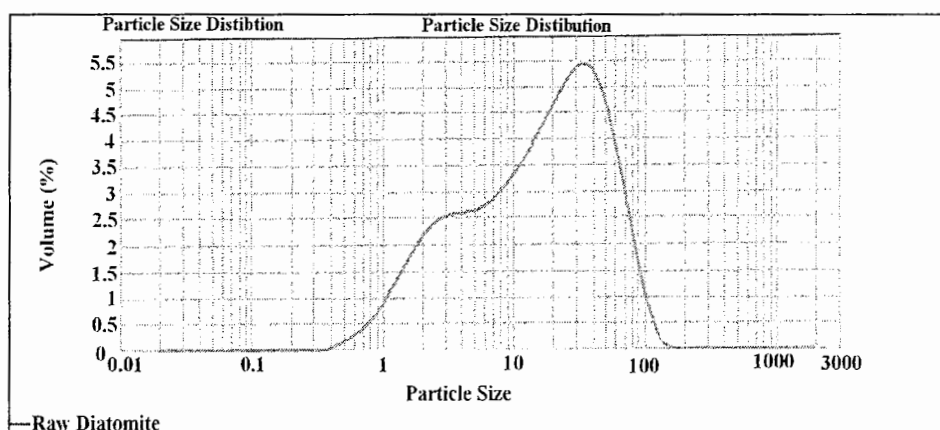
^۱- Brunauer, Emmett and Teller

۵-۳-۳-۵- آنالیز تعیین اندازه ذرات^۱

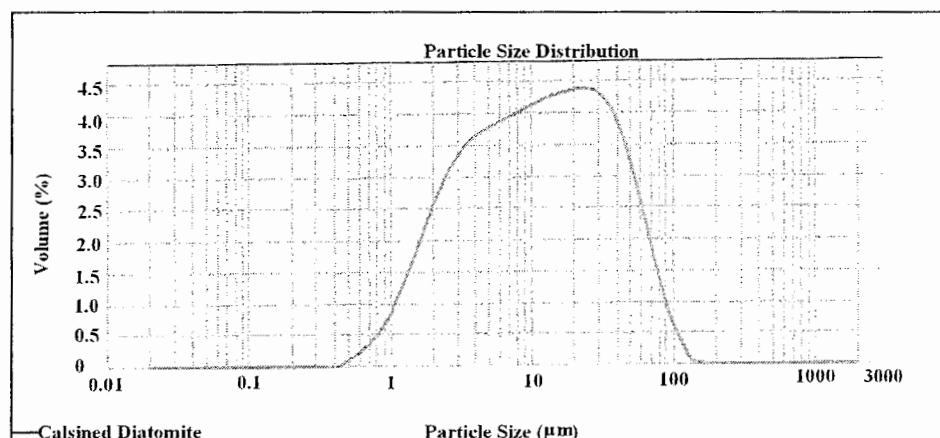
آزمایش تعیین اندازه ذرات بر روی دیاتومیت خام و کلسینه انجام گرفت که نتایج آنها بترتیب در

شکل‌های ۱۵-۵- الف و ۱۵-۵- ب آمده است. همانطور که در این شکلها دیده می‌شود بیشترین درصد

ذرات در رنج ۱۰ تا ۵۰ μm است.



شکل ۱۵-۵- الف- نمودار تعیین اندازه ذرات برای دیاتومیت خام



شکل ۱۵-۵- ب- نمودار تعیین اندازه ذرات برای دیاتومیت کلسینه

^۱- Particle size

۵-۳-۴- نتایج و بحث

۵-۳-۴-۱- تأثیر غلظت جاذب

وابستگی میزان جذب رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ به غلظت دیاتومیت (خام و کلسینه) در دمای $25^{\circ}C$ در اوزان متفاوتی برای هر رنگزا و با توجه به نوع دیاتومیت بدین شرح بررسی گردید:

برای رنگزای مستقیم قرمز ۸۱، مقادیر ۰/۰۵، ۰/۰۷۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷، ۰/۸، ۰/۹ و ۱/۰ گرم دیاتومیت خام و کلسینه تحت آزمایش جذب قرار گرفت و با توجه به درصد جذب رنگزای بدست آمده برای مقادیر مذکور جاذب و نتایج طراحی آزمایش به روش تاگوچی، مقدار ۰/۵ گرم دیاتومیت خام و کلسینه برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ در نظر گرفته شد تا در مراحل بعدی آزمایش، از این مقدار استفاده شود.

برای رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ مقادیر ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷، ۰/۸، ۰/۹، ۱ و ۱/۱ گرم دیاتومیت خام و کلسینه تحت آزمایش جذب قرار گرفت و با توجه به درصد جذب رنگزا برای مقادیر مذکور جاذب و روش تاگوچی، مقدار ۱/۱ گرم دیاتومیت خام و کلسینه برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ در نظر گرفته شد تا در مراحل بعدی آزمایش، این مقدار مورد استفاده قرار گیرد.

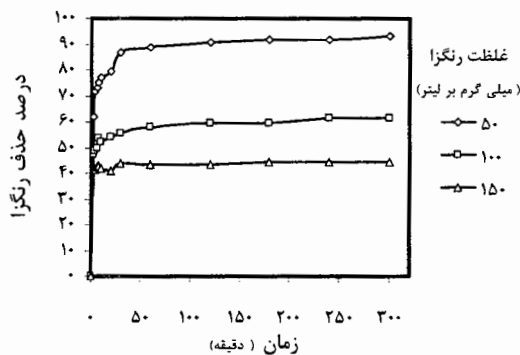
برای رنگزای اسیدی آبی ۲۵ مقادیر ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷، ۰/۸، ۰/۹، ۱ و ۱/۱ گرم دیاتومیت خام و کلسینه تحت آزمایش جذب قرار گرفت و با توجه به درصد جذب برای مقادیر مذکور

جاذب و روش تاگوچی، مقدار ۰/۹ گرم دیاتومیت خام و کلسینه برای جذب رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بدست آمد تا در مراحل بعد، از آن بعنوان مقدار بهینه استفاده گردد.

۵-۳-۴-۲- تأثیر غلظت رنگزا

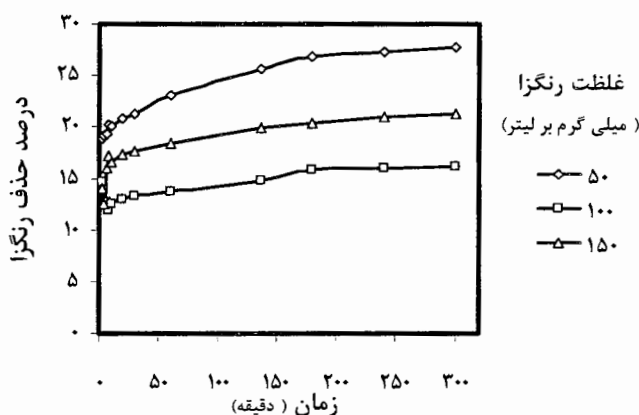
تغییر غلظت رنگزای اولیه بر فرآیند جذب رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط جاذب دیاتومیت (خام و کلسینه) برای غلظتهای ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر در دمای 25°C ، دور همزدن ۲۰۰ rpm، دور سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm و $\text{pH}=2$ ، تحت بررسی قرار گرفت.

شکل ۵-۱۶ نمودار درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام را برای غلظتهای ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به زمان نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت از ۵۰ تا ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر در صد حذف رنگزا کاهش می‌یابد بطوریکه برای غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر در زمان ۳۰۰ دقیقه درصد حذف ۹۳/۰۸ و برای غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر در همین زمان درصد حذف ۴۴/۵۹ می‌باشد.



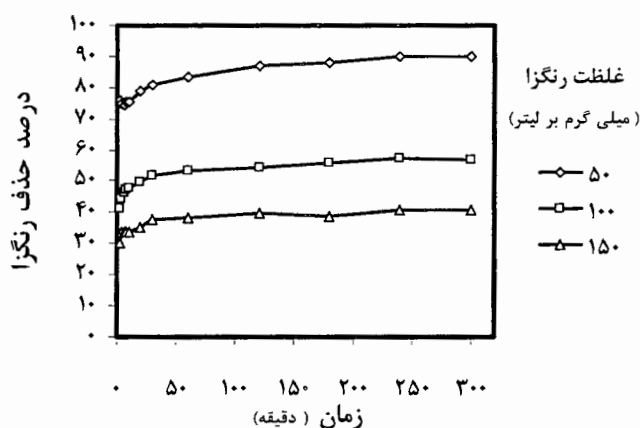
شکل ۵-۱۶- نمودار درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام برای غلظتهای ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به زمان

شکل ۵-۱۷ نمودار درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت کلسینه را برای غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به زمان نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت از ۵۰ تا ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر درصد حذف رنگزا کاهش می‌یابد بطوریکه برای غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر در زمان ۳۰۰ دقیقه درصد حذف ۲۷/۸ و برای غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر در همین زمان درصد حذف ۲۱/۲ بدست آمد.



شکل ۵-۱۷- نمودار درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت کلسینه برای غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به زمان

شکل ۵-۱۸ نمودار درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت خام را برای غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به زمان نشان می‌دهد. این نمودار بیان می‌کند که با افزایش غلظت از ۵۰ تا ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر درصد حذف رنگزا کاهش می‌یابد بطوریکه برای غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر در زمان ۳۰۰ دقیقه درصد حذف ۹۰/۱۹ و برای غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر در همین زمان حذف ۴۰/۹۱ مشاهده می‌شود.



شکل ۵-۱۸- نمودار درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت خام برای غلظتهای ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به زمان نشان می دهد

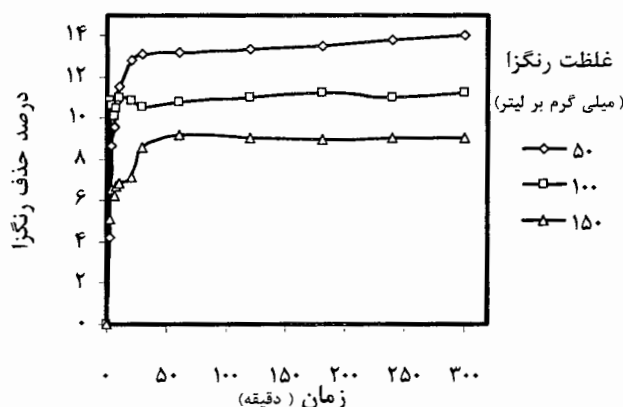
شکل ۵-۱۹ نمودار درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت کلسینه را برای

غلظتهای ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به زمان نشان می دهد. نمودار شکل ۵-۱۹ بیان

می کند که با افزایش غلظت از ۵۰ تا ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر درصد حذف رنگزا کاهش می یابد بطوریکه

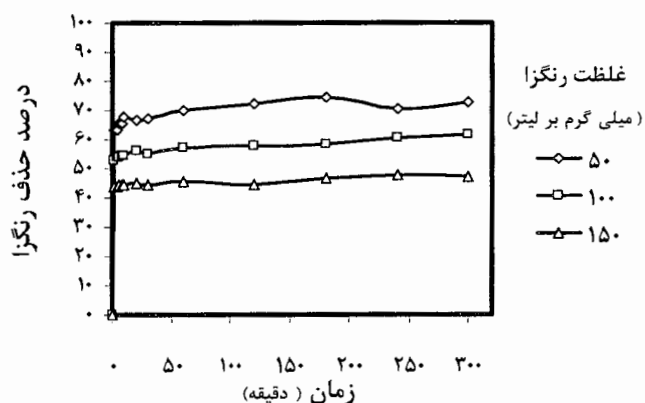
برای غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر در زمان ۳۰۰ دقیقه درصد حذف ۱۴ و برای غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر

لیتر در همین زمان درصد حذف ۹/۰۶ می باشد.



شکل ۵-۱۹- نمودار درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت کلسینه برای غلظتهای ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به زمان

شکل ۵-۲۰ نمودار درصد حذف رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام را برای غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به زمان نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت از ۵۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر درصد حذف رنگزا کاهش می‌یابد بطوریکه برای غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر در زمان ۳۰۰ دقیقه درصد حذف ۷۲/۸۱ و برای غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر در همین زمان درصد حذف ۴۷/۲۸ بدست آمد.



شکل ۵-۲۰- نمودار درصد حذف رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام برای غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به زمان

۵-۳-۴-۳-تأثیر pH

pH محلولها پارامتر بسیار مهمی در جذب رنگزها توسط جاذب است. تغییرات pH برای pH های:

۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ توسط جاذب دیاتومیت (خام و کلسینه) در دمای $25^{\circ}C$ ، دور همزدن ۲۰۰ rpm،

دور سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm و غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر برای رنگزهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای

اسیدی آبی ۲۵ مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در زیر آمده است.

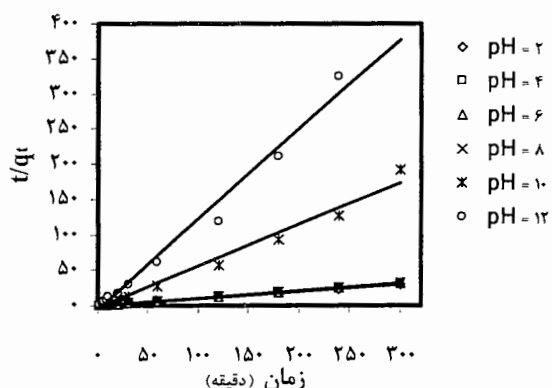
شکلهای ۵-۲۱ تا ۵-۳۴ سینتیک شبه مرتبه اول و دوم را برای pH های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ نسبت به

زمان برای دیاتومیت خام و کلسینه و رنگزهای مستقیم قرمز ۸۱، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ نشان

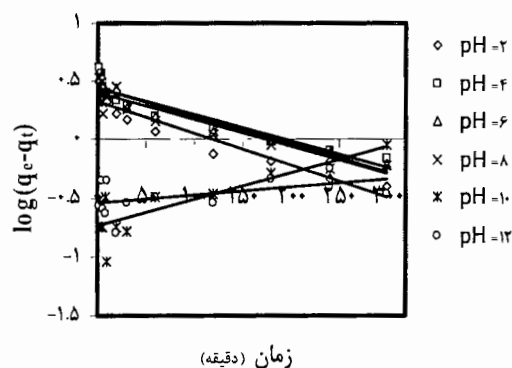
می‌دهند. در جداول ۵-۱ تا ۵-۶ نیز ثابتهای سینتیک جذب سطحی رنگزهای فوق الذکر بر روی

دیاتومیت خام و کلسینه در pH های مذکور آورده شده است.

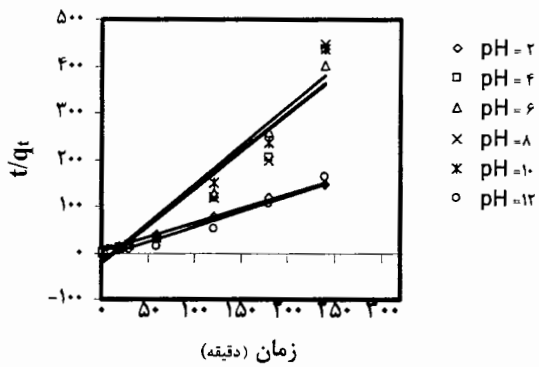
تذکر: تأثیر pH روی درصد رنگبری به صورت منحنی در پیوست شماره ۲ آمده است.



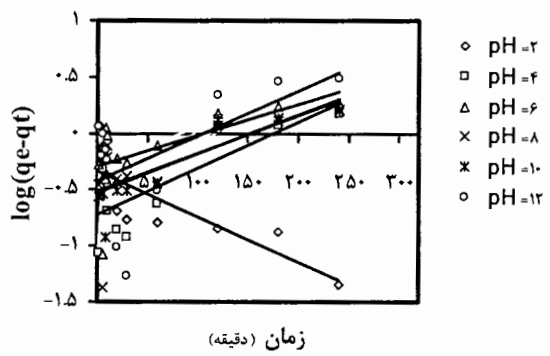
شکل ۵-۲۲- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت خام در pH=۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ نسبت به زمان



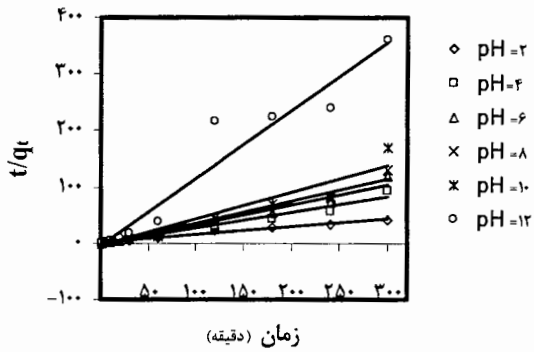
شکل ۵-۲۱- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت خام در pH=۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ نسبت به زمان



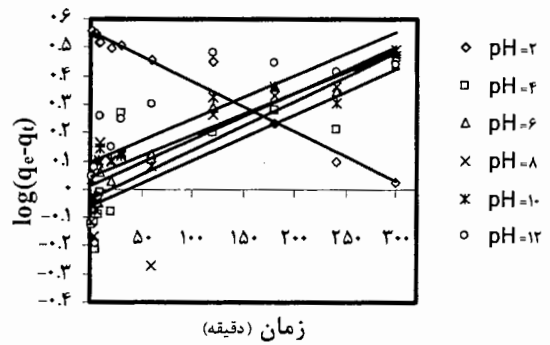
شکل ۵-۲۴- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت کلسینه در pH=۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ نسبت به زمان



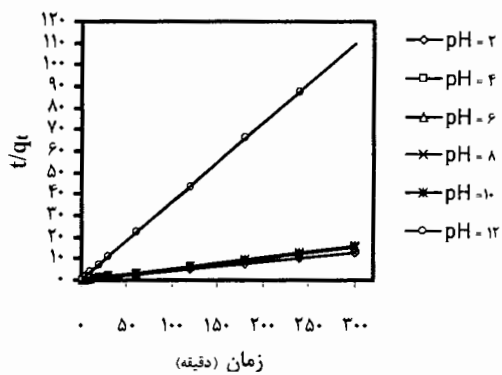
شکل ۵-۲۳- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت کلسینه در pH=۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ نسبت به زمان



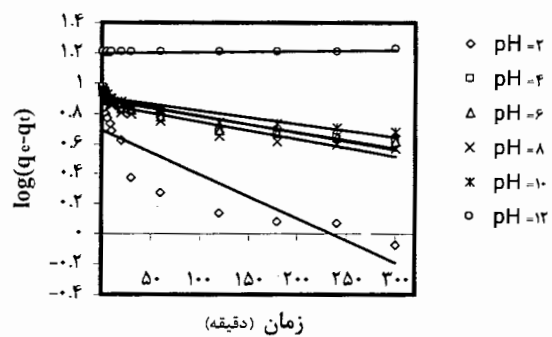
شکل ۵-۲۶- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت کلسینه در pH=۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ نسبت به زمان



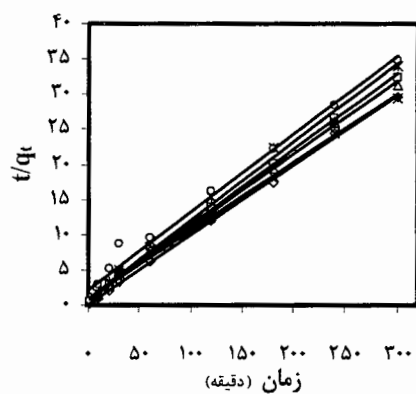
شکل ۵-۲۵- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت کلسینه در pH=۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ نسبت به زمان



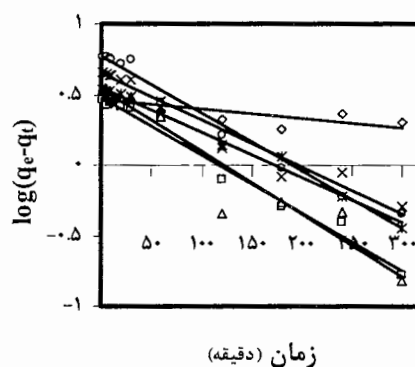
شکل ۵-۲۸- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام در pH=۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ نسبت به زمان



شکل ۵-۲۷- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام در pH=۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ نسبت به زمان



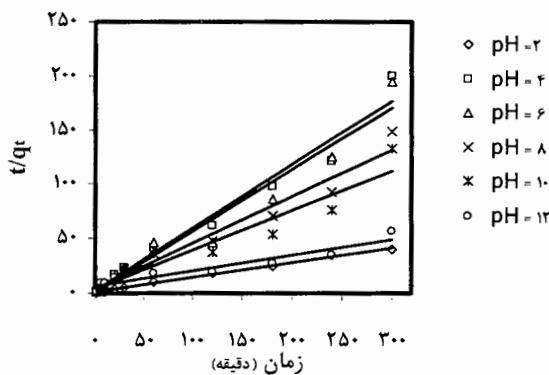
- ◇ pH=۲
- pH=۴
- △ pH=۶
- × pH=۸
- * pH=۱۰
- pH=۱۲



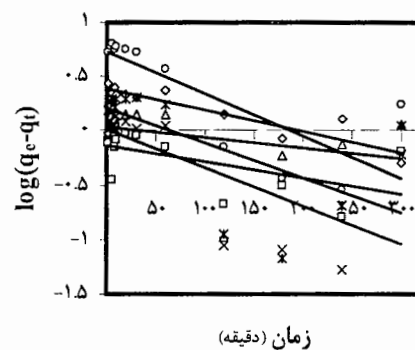
- ◇ pH=۲
- pH=۴
- △ pH=۶
- × pH=۸
- * pH=۱۰
- pH=۱۲

شکل ۵-۲۹- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول برای جذب رنگزای آبی اسیدی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام در pH=۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ نسبت به زمان

شکل ۵-۲۹- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب رنگزای آبی اسیدی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام در pH=۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ نسبت به زمان



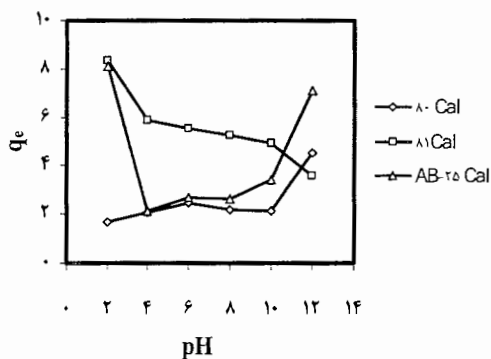
- ◇ pH=۲
- pH=۴
- △ pH=۶
- × pH=۸
- * pH=۱۰
- pH=۱۲



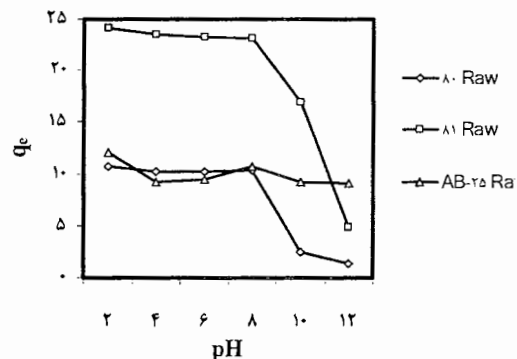
- ◇ pH=۲
- pH=۴
- △ pH=۶
- × pH=۸
- * pH=۱۰
- pH=۱۲

شکل ۵-۳۲- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول برای جذب رنگزای آبی اسیدی ۲۵ بر روی دیاتومیت کلسینه در pH=۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ نسبت به زمان

شکل ۵-۳۲- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب رنگزای آبی اسیدی ۲۵ بر روی دیاتومیت کلسینه در pH=۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ نسبت به زمان



- ۸۰ Cal
- ۸۱ Cal
- △ AB-۲۵ Cal



- ۸۰ Raw
- ۸۱ Raw
- △ AB-۲۵ Ra

شکل ۵-۳۴- نمودار تأثیر pH بر جذب سطحی رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰ و ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ در زمان ۳۰۰دقیقه بر روی دیاتومیت کلسینه

شکل ۵-۳۳- نمودار تأثیر pH بر جذب سطحی رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰ و ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ در زمان ۳۰۰دقیقه بر روی دیاتومیت خام

جدول ۵-۱- ثابتهای سینتیک جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ توسط دیاتومیت خام در pH=۲, ۴, ۶, ۸, ۱۰ و ۱۲

	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
	K_1	q_1	r_1^2	K	q_e	r_2^2
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

همانطور که مشهود است جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت خام در برای

pH های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کند.

جدول ۵-۲- ثابتهای سینتیک جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ توسط دیاتومیت کلسینه در pH=۲, ۴, ۶, ۸, ۱۰ و ۱۲

	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
	K_1	q_1	r_1^2	K	q_e	r_2^2
pH=۲	۰/۰۰۹۴	۰/۴۶۱	۰/۶۹۶	۰/۱۹۳	۱/۵۹۸	۰/۹۹۸۸
pH=۴	-۰/۰۰۹۷	۰/۱۸۷	۰/۶۵۸۱	-۰/۱۱۵	۰/۶۲۹	۰/۹۲۰۱
pH=۶	-۰/۰۰۶۴	۰/۵۱	۰/۳۷۳۴	-۰/۱۳۱	۰/۶۲۶	۰/۹۶۵۴
pH=۸	-۰/۰۰۷۶	۰/۳۱	۰/۴۱۰۱	-۰/۱۱۵	۰/۶۲۵	۰/۹۰۸۶
pH=۱۰	-۰/۰۰۸۱	۰/۳	۰/۶۳۸۴	-۰/۱۳۳	۰/۵۹۸	۰/۹۵۳۷
pH=۱۲	-۰/۰۰۹۲	۰/۳۷	۰/۳۴۰۹	-۰/۰۵۳۳	۱/۵۳	۰/۹۶۳۱

همانگونه که ملاحظه می شود جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت کلسینه برای

pH های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کند.

جدول ۳-۵- ثابتهای سینتیک جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ توسط دیاتومیت خام در pH=۲, ۴, ۶, ۸, ۱۰ و ۱۲

	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
	K_1	q_1	r_1^2	K	q_e	r_2^2
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	۰/۰۰۰۱۲	۱۵/۹۵	۰/۵۹۲	-۱/۴۴۲	۲/۷۳۷	۰/۹۹۹۹

در جدول فوق بخوبی دیده می‌شود که جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام برای

pH های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

جدول ۴-۵- ثابتهای سینتیک جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ توسط دیاتومیت کلسینه در pH=۲, ۴, ۶, ۸, ۱۰ و ۱۲

	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
	K_1	q_1	r_1^2	K	q_e	r_2^2
pH=۲	۰/۰۰۳۲۹	۳/۶	۰/۹۶۲۲	۰/۰۱۶۳	۷/۱۷	۰/۹۸۹۳
pH=۴	-۰/۰۰۳۷	۰/۸۶۷	۰/۶۸۸۸	-۰/۰۴۲۸	۳/۵۴۱	۰/۹۷۲۱
pH=۶	-۰/۰۰۳۶۸	۱/۰۳۲	۰/۹۰۴۷	-۰/۰۴۰۷	۲/۷۸۸	۰/۹۷۰۶
pH=۸	-۰/۰۰۳۹۲	۰/۹۲۵	۰/۶۱۳۱	-۰/۰۳۹۳	۲/۵۵۷	۰/۹۶۸۸
pH=۱۰	-۰/۰۰۳۵	۱/۱۰۷	۰/۸۱۸۱	-۰/۰۴۳	۲/۱	۰/۹۳۲۷
pH=۱۲	-۰/۰۰۳۵	۱/۲۴۴	۰/۵۶۱۵	-۰/۲۸۵	۰/۸۳۱	۰/۹۴۸۹

همانطور که مشهود است مدل شبه مرتبه دوم، سرعت جذب سطحی رنگزای مستقیم ۸۱ بر روی دیاتومیت کلسینه برای pH های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ را به خوبی نشان می‌دهد.

جدول ۵-۵- ثابتهای سینتیک جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط دیاتومیت خام در pH=۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲

	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
	K_1	q_1	r_1^2	K	q_e	r_2^2
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

همانطور که دیده می‌شود جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام برای pH های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

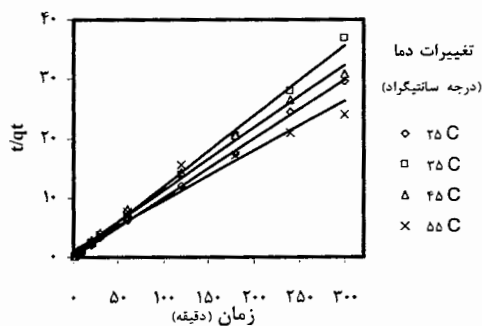
جدول ۶-۵- ثابتهای سینتیک جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط دیاتومیت کلسینه در pH=۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲

	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
	K_1	q_1	r_1^2	K	q_e	r_2^2
pH=۲	۰/۰۰۴۶	۲/۴۷۳	۰/۸۶۸۷	۰/۰۲۷۶	۷/۳۳	۰/۹۹۴۷
pH=۴	۰/۰۰۳۵	۰/۷۲۲	۰/۳۱۶۳	۰/۴۲۵	۱/۷۱	۰/۹۷۱
pH=۶	۰/۰۰۳۲	۱/۰۹۵۷	۰/۰۹۹۸	۱/۳۱	۱/۷۶۷	۰/۹۵۸۲
pH=۸	۰/۰۰۸۱	۱/۰۳۳	۰/۴۷۵۸	۰/۰۷۶۵	۲/۳۲	۰/۹۶۹۱
pH=۱۰	۰/۰۰۷۴	۱/۶۰۸	۰/۳۷۵۸	۰/۰۴۵۶	۲/۷۵	۰/۹۳۱۲
pH=۱۲	۰/۰۰۹	۵/۴۷	۰/۶۴۲۷	۰/۰۰۳۲	۷/۰۳۷	۰/۹۰۸۵

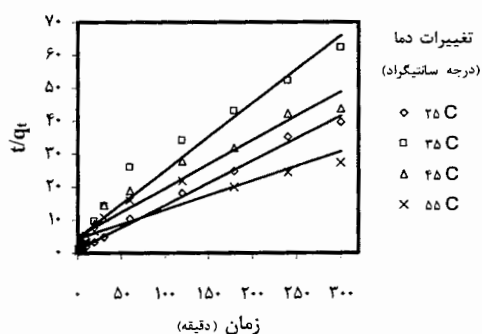
جدول فوق نشان می‌دهد که جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت کلسینه برای pH های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند

۵-۳-۴- تأثیر دما

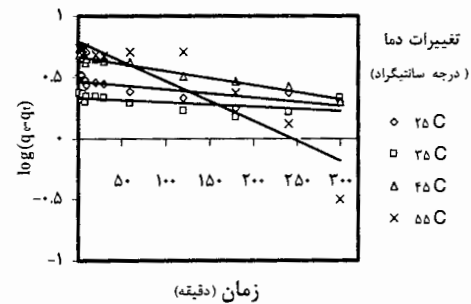
بمنظور بررسی اثر تغییرات دما بر فرآیند جذب رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۱،۸۰ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ در روی سطح دیاتومیت خام و کلسینه، دما از ۲۵ تا ۵۵ درجه سانتیگراد تغییر داده شد که نمودارهای مربوط به آن در شکل‌های ۵-۳۵ تا ۵-۴۶ آمده است. لازم به ذکر است که تأثیر دما بر روی رنگبری به صورت منحنی‌های جداگانه‌ای در پیوست شماره ۳ آورده شده‌اند.



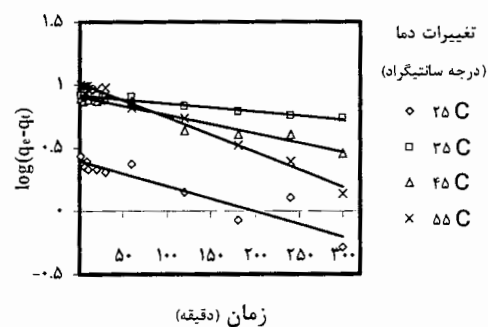
شکل ۵-۳۶- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام



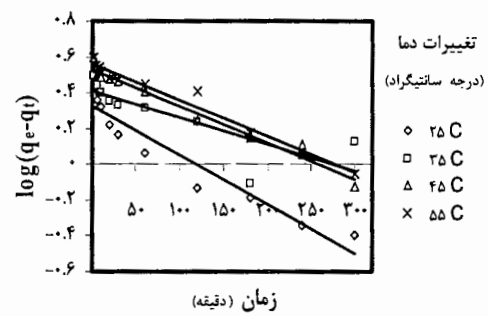
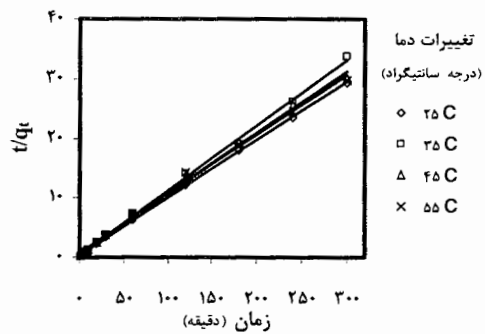
شکل ۵-۳۸- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت کلسینه



شکل ۵-۳۵- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول برای جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام

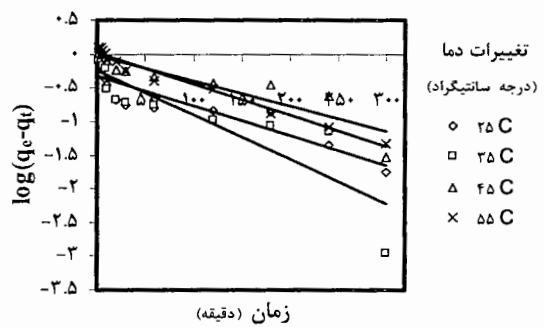
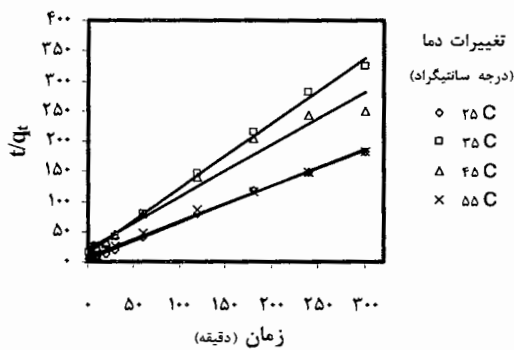


شکل ۵-۳۷- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول برای جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت کلسینه



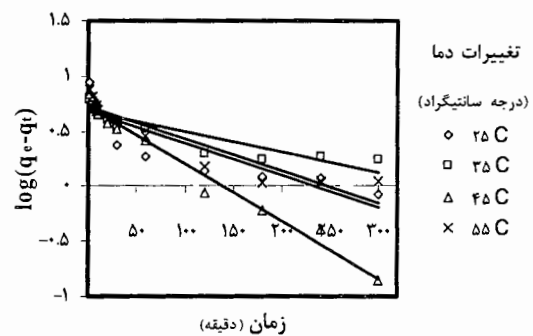
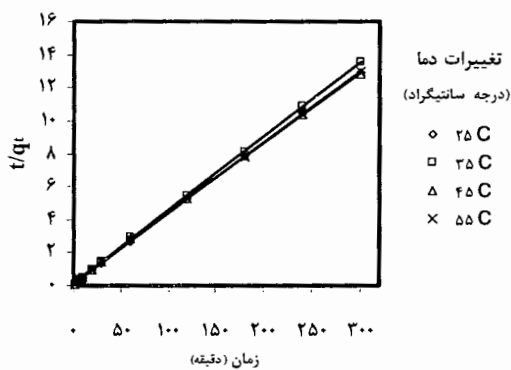
شکل ۵-۳۹- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول برای جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت خام

شکل ۵-۳۹- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول برای جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت خام



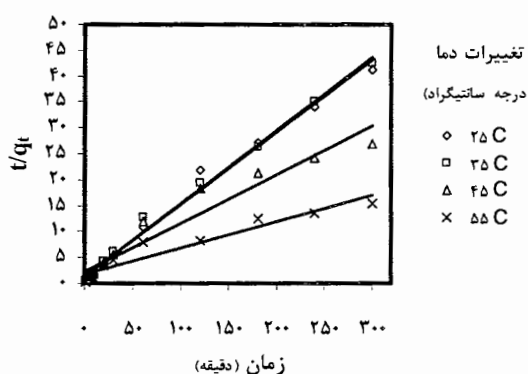
شکل ۵-۴۰- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت کلسینه

شکل ۵-۴۰- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت کلسینه

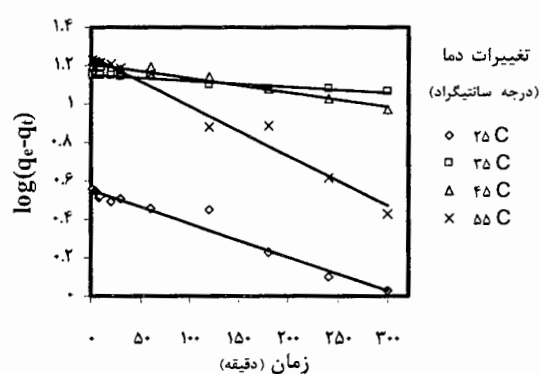


شکل ۵-۴۱- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام

شکل ۵-۴۱- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام



شکل ۵-۴۶- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر دیاتومیت کلسینه



شکل ۵-۴۵- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت کلسینه

جداول ۵-۷ تا ۵-۱۲ ثابتهای سینتیک جذب سطحی را برای رنگزاهای مورد آزمایش بر روی دیاتومیت

(خام و کلسینه) در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و 55°C نشان می‌دهند.

جدول ۵-۷- ثابتهای سینتیک جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و 55°C

پارامتر	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
	K_1	q_1	r_1^2	K	q_e	r_2^2
25°C	۰/۰۰۱۶۱	۲/۹۵۲	۰/۶۸۰۸	۹/۳۶	۱/۰۰۸	۰/۹۹۹۳
35°C	۰/۰۰۰۹۲	۲/۱۳۳	۰/۳۴۰۸	-۰/۴۰۱	۸/۳۹	۰/۹۹۸۴
45°C	۰/۰۰۲۸	۴/۶۷	۰/۹۷۲۵	۰/۰۱۷۸	۹/۴۳	۰/۹۹۵۴
55°C	۰/۰۰۷۶	۶/۳۴۳	۰/۸۳۲۶	۰/۰۰۶۳	۱۱/۸۷۶	۰/۹۶۳۷

جدول فوق بیان می‌کند که جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام در دماهای ۲۵

و 45°C ، 35°C و 55°C از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

جدول ۵-۸- ثابتهای سینتیک جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ روی دیاتومیت کلسینه در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ °C

پارامتر دما	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
	K_1	q_1	r_1^2	K	q_e	r_2^2
۲۵ °C	۰/۰۰۴۶	۲/۴۷۲	۰/۸۶۸۷	۰/۰۲۷۶	۷/۳۳۱	۰/۹۹۴۷
۳۵ °C	۰/۰۰۱۶۱	۸/۲۶۲	۰/۹۶۲	۰/۰۰۹۲	۴/۸۹۲	۰/۹۶۴۲
۴۵ °C	۰/۰۰۳۵	۸/۰۰	۰/۹۳۷۱	۰/۰۰۴۳	۶/۸۱۲	۰/۹۴۴۹
۵۵ °C	۰/۰۰۶۴	۱۰/۳۶۸	۰/۹۸۷۹	۰/۰۰۱۸	۱۱/۳۳۸	۰/۸۶۲۱

همانگونه که دیده می‌شود جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت کلسینه در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C از سینتیک شبه مرتبه دوم و در دمای ۵۵ °C از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند.

جدول ۵-۹- ثابتهای سینتیک جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ روی دیاتومیت خام در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ °C

پارامتر دما	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
	K_1	q_1	r_1^2	K	q_e	r_2^2
۲۵ °C	۰/۰۰۶۲	۲/۱۲	۰/۹۱۸۲	۰/۰۴۱	۱۰/۲۷	۰/۹۹۹۸
۳۵ °C	۰/۰۰۳۵	۲/۵۹	۰/۷۲۳۶	۰/۰۴۹	۹/۱۱	۰/۹۹۸۵
۴۵ °C	۰/۰۰۴۸	۳/۴۲	۰/۹۷۱۷	۰/۰۲۰	۹/۷۹	۰/۹۹۷۶
۵۵ °C	۰/۰۰۴۶۱	۳/۶۳	۰/۹۷۳۳	۰/۰۱	۹/۹۷	۰/۹۹۵۸

جدول ۵-۹ بیان می‌کند که جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت خام در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ °C از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

جدول ۵-۱۰ ثابتهای سینتیک جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ روی دیاتومیت کلسینه در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ °C

پارامتر دما	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
	K_1	q_1	r_1^2	K	q_e	r_2^2
۲۵ °C	۰/۰۱۰۱	۰/۴۷۴	۰/۸۲۱۵	۰/۱۵۱	۱/۶۳۲	۰/۹۹۸۷
۳۵ °C	۰/۰۱۵۲	۰/۵۷۱	۰/۷۸۷۶	۰/۰۸۴	۰/۹۳	۰/۹۹۶۵
۴۵ °C	۰/۰۰۸۷۵	۰/۹۵۴	۰/۸۳۴۴	۰/۰۳۸۵	۱/۱۴۳	۰/۹۷۵
۵۵ °C	۰/۰۱۰۶	۱/۰۳۳	۰/۹۷۳۶	۰/۰۴۳۶	۱/۶۸۶	۰/۹۹۷۱

همانطور که دیده می شود جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت کلسینه در دماهای

۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ °C از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند.

جدول ۵-۱۱- ثابتهای سینتیک جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام را در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ °C

پارامتر دما	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
	K_1	q_1	r_1^2	K	q_e	r_2^2
۲۵ °C	۰/۰۰۶۷	۴/۹۱	۰/۶۹۱۳	۰/۰۲۰۳	۲۳/۲۶	۰/۹۹۹۹
۳۵ °C	۰/۰۰۴۴	۴/۸۱	۰/۸۲۵۸	۰/۰۲۴۷	۲۲/۲۲	۰/۹۹۹۹
۴۵ °C	۰/۰۱۲۰	۵/۴	۰/۷۳۲	۰/۰۱۴	۲۳/۴۲	۰/۹۹۹۷
۵۵ °C	۰/۰۰۶۷	۵/۲۵	۰/۸۶۶۸	۰/۰۱۱۴	۲۳/۲۶	۰/۹۹۹۸

این جدول اینطور بیان می کند که جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام در

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

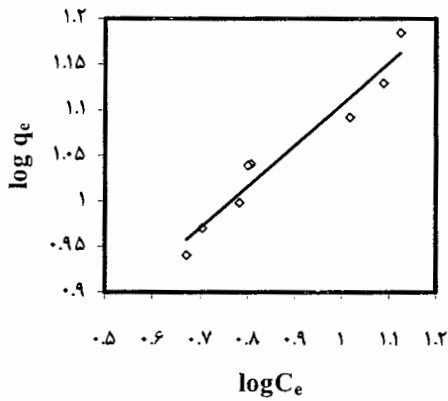
جدول ۵-۱۲- ثابتهای سینتیک جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ روی دیاتومیت کلسینه در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ °C

پارامتر دما	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
	K_1	q_1	r_1^2	K	q_e	r_2^2
۲۵ °C	۰/۰۰۳۹۲	۳/۶۰	۰/۹۶۲۲	۰/۰۱۶۳	۷/۱۶۸	۰/۹۸۹۳
۳۵ °C	۰/۰۰۰۶۹	۱۴/۲۰	۰/۹۲۶۹	۰/۰۱۵۹	۷/۰۷۷	۰/۹۹۳۳
۴۵ °C	۰/۰۰۱۱۵	۱۶/۰۵	۰/۹۰۴۳	۰/۰۰۶۲	۸/۷۱	۰/۹۳۶۹
۵۵ °C	۰/۰۰۰۶۰	۱۷/۷۳	۰/۹۷۲۹	۰/۰۰۱۴۴	۱۹/۹۶	۰/۹۳۰۸

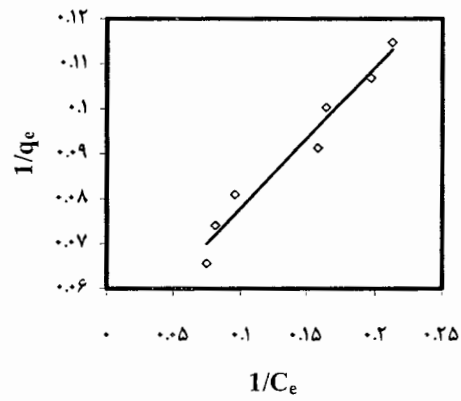
همانطور که مشهود است جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت کلسینه در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C از سینتیک شبه مرتبه دوم و در دمای ۵۵ °C از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند.

۵-۳-۴-۵- ایزوترم جذب

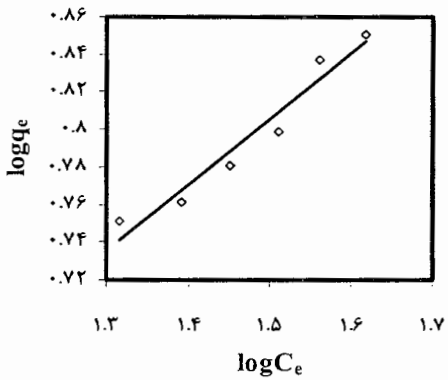
معادلات ایزوترم در طراحی سیستمهای جذب بسیار مهم هستند، برای تخمین ویژگیهای جذب یک جاذب، ایزوترمهای جذب با جذب کننده‌های ویژه ای بررسی می‌شوند که ارتباط بین مواد جذب شده در واحد جرم جاذب و غلظت تعادلی محلول را در دمای ثابت بیان می‌کنند. برای بررسی چگونگی جذب در سطح دیاتومیت ها از سه مدل ایزوترم شناخته شده لانگمویر، فروندلیش و بت (BET) استفاده شده و نتایج آزمایش با سه مدل مذکور بررسی شده‌اند. شکل‌های ۵-۳ تا ۵-۵ نمودارهای ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیش و بت را برای جذب سطحی رنگزاهای قرمز مستقیم ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی جاذب دیاتومیت خام و کلسینه را نشان می‌دهند.



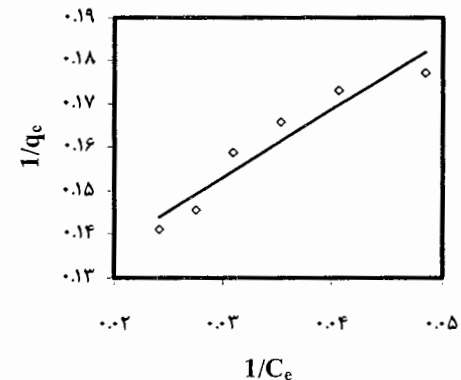
شکل ۴۸-۵- نمودار خطی ایزوترم فروندلیش برای جذب رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام



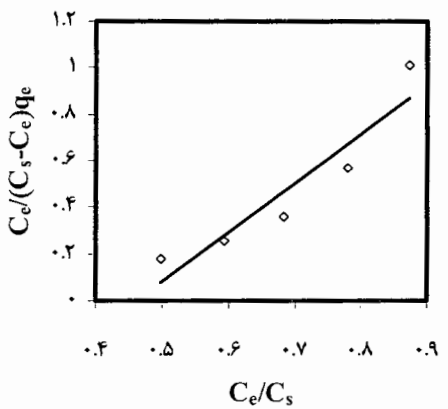
شکل ۴۷-۵- نمودار خطی ایزوترم لانگمویر برای جذب رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام



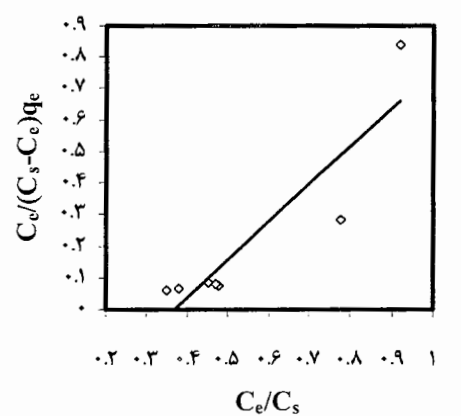
شکل ۵۰-۵- نمودار خطی ایزوترم فروندلیش برای جذب رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت کلسینه



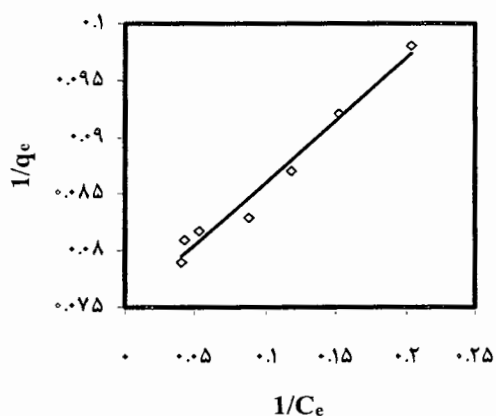
شکل ۴۹-۵- نمودار خطی ایزوترم لانگمویر برای جذب رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت کلسینه



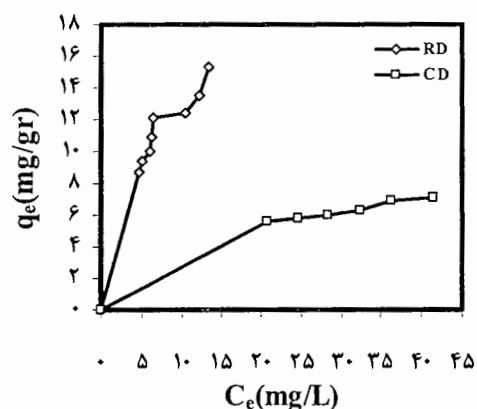
شکل ۵۲-۵- نمودار خطی ایزوترم BET برای جذب رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت کلسینه



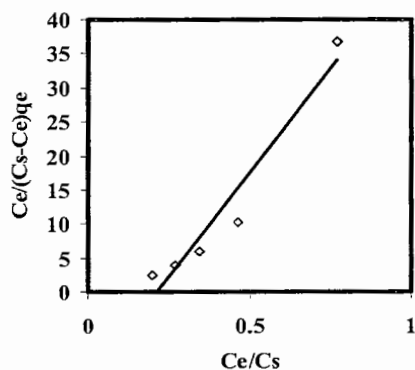
شکل ۵۱-۵- نمودار خطی ایزوترم BET برای جذب رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام



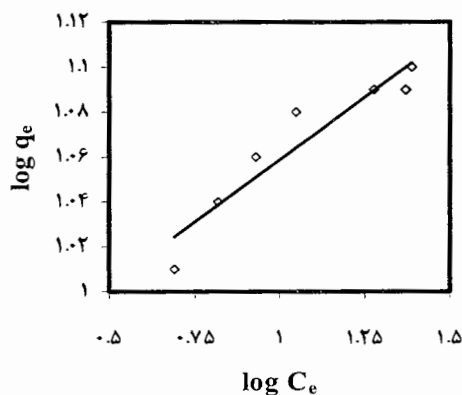
شکل ۵-۵۴- نمودار خطی ایزوترم لانگمویر برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت خام



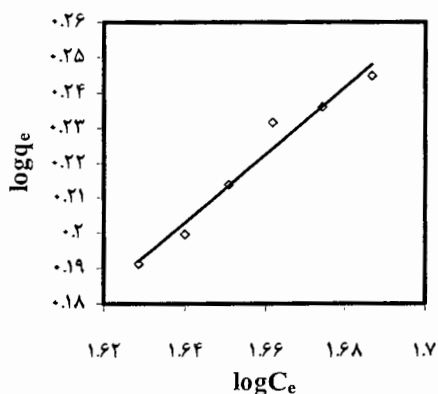
شکل ۵-۵۳- نمودار های جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام و کلسینه (RD: دیاتومیت خام و CD: دیاتومیت کلسینه)



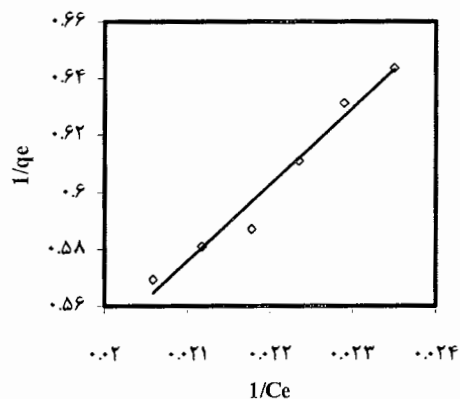
شکل ۵-۵۶- نمودار خطی ایزوترم BET برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت خام



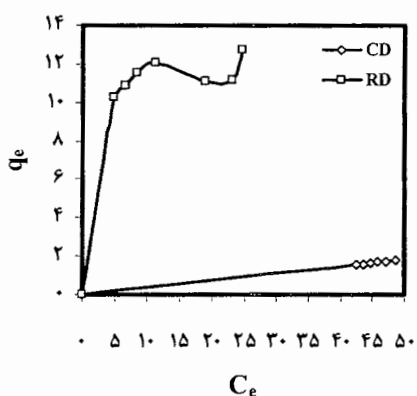
شکل ۵-۵۵- نمودار خطی ایزوترم فروندلیش برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت خام



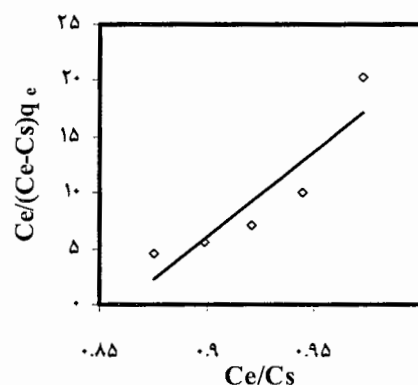
شکل ۵-۵۸- نمودار خطی ایزوترم فروندلیش برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت کلسینه



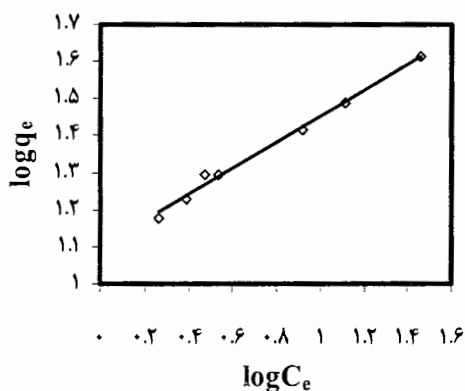
شکل ۵-۵۷- نمودار خطی ایزوترم لانگمویر برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت کلسینه



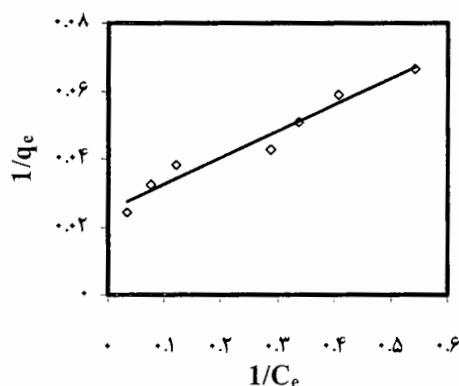
شکل ۵-۶۰- نمودار جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت خام و کلسینه (RD: دیاتومیت خام و CD: دیاتومیت کلسینه)



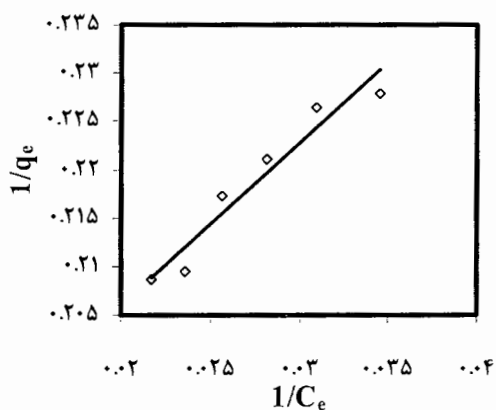
شکل ۵-۵۹- نمودار خطی ایزوترم BET برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بر روی دیاتومیت کلسینه



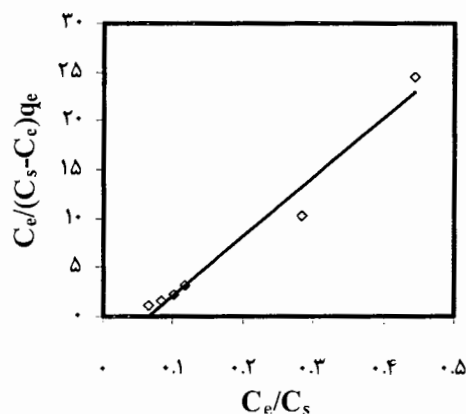
شکل ۵-۶۲- نمودار خطی ایزوترم فروندلیش برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام



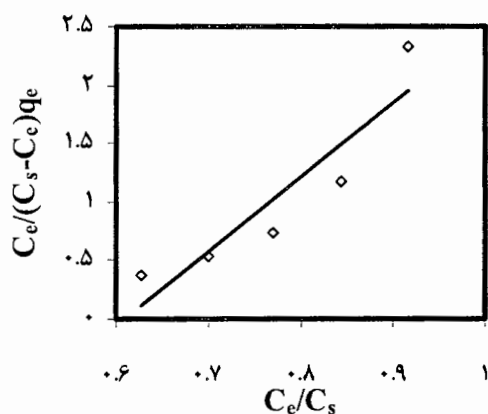
شکل ۵-۶۱- نمودار خطی ایزوترم لانگمویر برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام



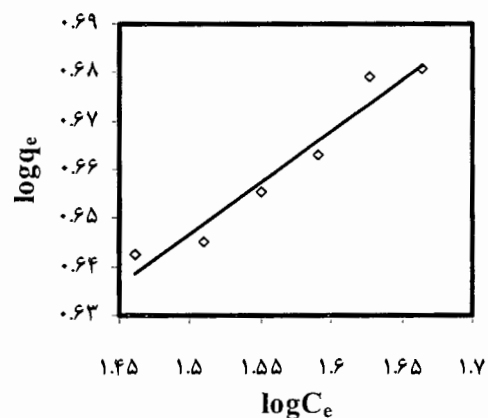
شکل ۵-۶۴- نمودار خطی ایزوترم لانگمویر برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت کلسینه



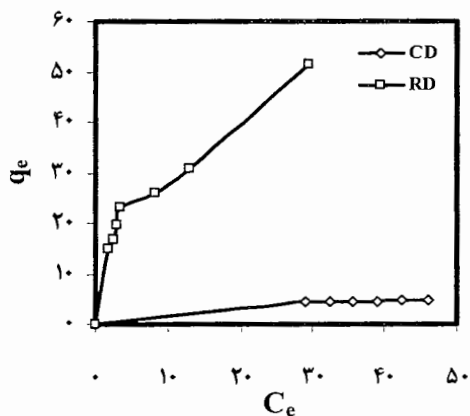
شکل ۵-۶۳- نمودار خطی ایزوترم BET برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام



شکل ۵-۶۶- نمودار خطی ایزوترم BET برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت کلسینه



شکل ۵-۶۵- نمودار خطی ایزوترم فروندلیش برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت کلسینه



شکل ۵-۶۷- نمودارهای جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام و کلسینه (RD: دیاتومیت خام و CD: دیاتومیت کلسینه)

جدول ۵-۷ ثابتهای ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیش و بت برای جذب سطحی رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ را بر روی جاذب دیاتومیت (در حالت خام و کلسینه) نشان

می‌دهد.

جدول ۵-۷- ثابتهای ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیش و بت برای جذب سطحی رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰ و ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی جاذب دیاتومیت (در حالت خام و کلسینه)

نوع جاذب	نوع رنگزا	فروندلیش (Frundlich)			لانگمویر (Langmuier)			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	-۱/۷۱	۱/۳۲	۰/۸۱۹۱
	DR-80	۱۳/۳۳	۰/۶۸	۰/۹۷۷	۸/۸۷	۰/۱۱۱	۰/۸۹۹	-۳/۶۷	۰/۰۲۱	۰/۹۴۱۷
	DR-81	۴۰	۰/۳۳	۰/۹۵۸	۱۲/۶	۰/۳۵	۰/۹۹۳	-۱۴/۷	۰/۰۱۸	۰/۹۷۰۴
دیاتومیت کلسینه	AB-25	۹/۴۱	۰/۰۶۸	۰/۹۱۴	۱/۹	۰/۳۵۱	۰/۹۴۵	-۱/۱۷	۰/۸۸	۰/۸۸۱
	DR-80	۸۱/۳	$۰/۴ \times ۱۰^{-۷}$	۰/۹۶۴	۰/۰۴۱	۰/۴۹	۰/۹۶۵	-۰/۱۶	۰/۰۵	۰/۸۲۷
	DR-81	۵/۷۸	۰/۱۰۴	۰/۹۳۰	۲/۱۳	۰/۲۱۲	۰/۹۴۷	-۰/۶۵	۰/۴۱	۰/۸۴۱

همانطور که ملاحظه می‌شود جذب سطحی رنگزاهای اسیدی آبی ۲۵ و مستقیم قرمز ۸۰ بر روی

دیاتومیت خام از ایزوترم فروندلیش و جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام از

ایزوترم لانگمویر و همچنین جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ و مستقیم قرمز ۸۰ و ۸۱ بر روی

دیاتومیت کلسینه از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کنند.

فصل ششم

نتیجه گیری و پیشنهادات

۶-۱- نتیجه گیری

در این تحقیق رنگبری رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط جاذب معدنی و ارزان قیمت دیاتومیت مورد بررسی قرار گرفت. بمنظور بررسی تأثیر گروه‌های سطحی عاملی (مانند گروه سیلانول Si-O-H) بر فرآیند جذب سطحی، مقدار یک کیلوگرم دیاتومیت خام در کوره‌ای با دمای $980^{\circ}C$ به مدت ۴ ساعت قرار گرفت. بمنظور کاهش تعداد آزمایشات و همچنین صرفه جویی و تسریع در مراحل کار از طراحی آزمایش به روش تاگوچی استفاده شد. در این بررسی، با توجه به لزوم بررسی سه فاکتور pH، مقدار جاذب و زمان که از فاکتورهای مهم در فرآیند جذب سطحی می‌باشند آرایه اوتوگونال L_9 انتخاب گردید و ستون چهارم جهت مطالعه فاکتور خطا و برهمکنش بین فاکتورها خالی گذاشته شد. نتایج بدست آمده توسط نرم افزار WRFULL آنالیز شد. ذکر این نکته ضروری است که هدف پروژه بررسی ایزوترمهای جذب سطحی و مطالعه سینتیک بوده، لذا طراحی آزمایش تاگوچی صرفاً جهت تعیین سطوح، بررسی برهمکنش فاکتورها و در نهایت کاهش تعداد آزمایشات بکار گرفته شده است و در واقع هدف استفاده از طراحی آزمایش تاگوچی در ابتدای کار تعیین سطوح بهینه آزمایش بوده است.

بررسی تأثیر سطوح مطالعه شده در فرآیند رنگبری رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط دیاتومیت خام با به کارگیری روش طراحی آزمایش تاگوچی بدین شرح عمل گردیده است: بمنظور بررسی تأثیر فاکتور pH بر فرآیند رنگبری رنگزاهای مورد آزمایش توسط جاذب معدنی دیاتومیت سه سطح ۲، ۶ و ۱۲ برای این فاکتور در نظر گرفته شد. در بررسی مقدار بهینه جاذب، سه سطح ۰/۳، ۰/۷ و ۱/۱ گرم برای رنگزای مستقیم قرمز ۸۰، همچنین ۰/۱، ۰/۵ و ۰/۷ گرم برای رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ و ۰/۳، ۰/۶ و ۰/۹ گرم برای رنگزای اسیدی آبی ۲۵ تحت بررسی قرار گرفتند. از آنجا که زمان تأثیر بسزایی در فرآیند جذب سطحی داشته و از طرف دیگر تعیین زمان بهینه در هر فرآیندی مهم است، سه سطح ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه برای هر سه رنگزای مذکور برای فاکتور زمان در نظر گرفته شد. همچنین بدلیل اینکه در پساب رنگزاهای مستقیم و اسیدی، الکترولیت حضور دارد، در تمامی آزمایشها NaCl (مقدار ۲۰ گرم بر لیتر) حضور دارد. نتایج بدست آمده از روش تاگوچی و تحلیل این نتایج توسط نرم افزار WRFULL گویای این مطلب است که در جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام و کلسینه، سطح اول فاکتور pH، سطح سوم مقدار جاذب و سطح سوم فاکتور زمان، سطوح مناسب برای دستیابی به حداکثر میزان رنگبری هستند. بنابراین مقادیر: $m=1/1\text{ gr}$, $\text{pH}=2$ و زمان ۱۲۰ دقیقه برای جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ روی دیاتومیت خام و کلسینه، و $m=0/5\text{ gr}$, $\text{pH}=2$ و زمان ۱۲۰ دقیقه برای جذب سطحی رنگزای اسیدی قرمز ۸۱ روی دیاتومیت خام و کلسینه و در نهایت $m=0/9\text{ gr}$, $\text{pH}=2$ و زمان ۱۲۰ دقیقه برای جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۲۵ روی

دیاتومیت خام و کلسینه مناسب تشخیص داده شدند. و فاکتور pH بعنوان مؤثرترین فاکتور شناخته شد.

تأثیر فاکتورهای pH، زمان تماس، غلظت رنگزا و مقدار جاذب در میزان رنگبری رنگزاهای مذکور مورد بررسی قرار گرفته و نتایج حاصل توسط ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیش و بت (BET) ارزیابی شده است. نتایج حاکی از آن است که جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت خام و کلسینه از ایزوترم لانگمویر و جذب رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰ و اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام و کلسینه به ترتیب از ایزوترم فروندلیش و لانگمویر و تبعیت می کنند.

در بررسی وابستگی میزان جذب رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ به غلظت دیاتومیت خام و کلسینه (در دمای $25^{\circ}C$ دور همزدن ۲۰۰ rpm، دور سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm و pH=۲ و غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر) در اوزانی متفاوتی برای هر رنگزا و با توجه به نوع دیاتومیت، این نتیجه بدست آمد که با افزایش میزان جاذب در حجم ثابتی از غلظت رنگزا، درصد جذب افزایش می یابد.

تغییر غلظت رنگزای اولیه بر فرآیند جذب رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط جاذب دیاتومیت (خام و کلسینه) برای غلظتهای ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر در دمای $25^{\circ}C$ دور همزدن ۲۰۰ rpm، دور سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm و pH=۲، مورد بررسی قرار گرفت، نتایج گویای این واقعیت بود است که با افزایش غلظت رنگزا، جذب سطحی کاهش می یابد.

بمنظور بررسی تأثیر pH در فرآیند جذب سطحی رنگزاهای مذکور توسط جاذب دیاتومیت (خام و کلسینه)، آزمایش جذب برای ۱۲ و ۱۰، ۸، ۶، ۴، ۲ pH انجام گرفت. نتایج نشان داد که جذب سطحی رنگزاهای مورد استفاده در آزمایش در pH های اسیدی (pH=۲). راندمان جذب بالاتری دارند. آزمایشات تغییرات pH تحت بررسی سینتیکی قرار گرفتند که نتایج آن حکایت از این دارد که: جذب سطحی رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط دیاتومیت خام و کلسینه برای همه pH های مورد آزمایش از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند.

تغییرات دما از ۲۵ تا ۵۵°C بمنظور بررسی اثر تغییرات دما بر جذب سطحی دیاتومیت (خام و کلسینه) برای رنگزاهای مذکور بررسی گردید. نتایج نشان دادند که با افزایش دما جذب سطحی افزایش می یابد. بررسی های سینتیکی نشان دادند که: جذب سطحی این رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ بر روی دیاتومیت خام و جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ روی دیاتومیت کلسینه در دماهای مورد آزمایش از مدل شبه مرتبه دوم و جذب سطحی رنگزاهای اسیدی آبی ۲۵ و مستقیم قرمز ۸۱ بر روی دیاتومیت کلسینه در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵°C از مدل شبه مرتبه دوم و در دمای ۵۵°C از مدل شبه مرتبه اول پیروی می کنند.

درصد حذف رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ در محلول آبی توسط دیاتومیت خام (در دمای ۲۵°C، دور همزدن ۲۰۰ rpm، غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، دور سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm، زمان ۳۰۰ دقیقه و pH=۲) به ترتیب: ۹۰/۱۹٪، ۹۳/۰۸٪ و ۷۲/۸۱٪ و درصد حذف رنگزاهای مستقیم قرمز ۸۰، ۸۱ و رنگزای اسیدی آبی ۲۵ روی دیاتومیت کلسینه به ترتیب: ۱۴٪، ۲۷/۸٪ و ۵۴/۵٪ می باشند.

نتایج بدست آمده نشان می‌دهند ترتیب حذف رنگزاهای فوق بر روی دیاتومیت خام به ترتیب:

رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ < رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ < رنگزای اسیدی آبی ۲۵

فرآیند رنگبری، رنگزاهای مستقیم ۸۰ و ۸۱ با توجه به درصد رنگبری بالا، بیانگر این مطلب

است که دیاتومیت خام برای رنگبری این رنگزاهای مناسب می‌باشد ولی رنگبری رنگزای اسیدی آبی ۲۵

بر روی دیاتومیت خام نتایج مطلوبی در بر نداشت. همچنین مقایسه درصد حذف رنگزاهای فوق

توسط دیاتومیت خام با درصد حذفشان نسبت به حالت کلسینه نشان می‌دهد که فرآیند کلسینه

کردن باعث از بین رفتن گروه‌های سطحی عاملی (نظیر گروه سیلانول) می‌شود. به بیان دیگر، جذب

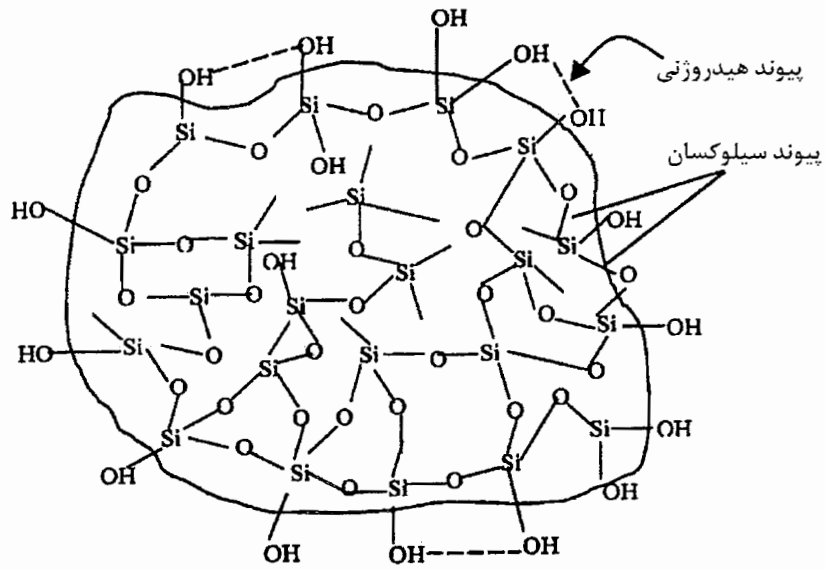
سطحی در حالت کلسینه بشدت کاهش می‌یابد. علت این امر اینست که گروه‌های عاملی سطحی

موجود در دیاتومیت خام (شکل ۶-۱) از نظر واکنش با بسیاری ترکیبات آلی قطبی، گروه بسیار فعالی

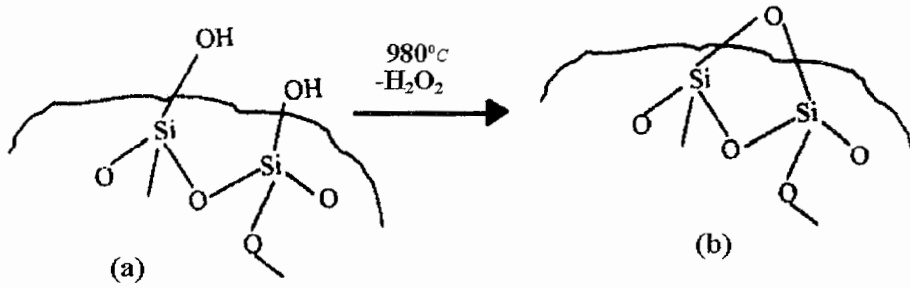
می‌باشند. و در نتیجه از بین رفتنشان بر اثر حرارت (همانطور که در شکل ۶-۲-ب) مشاهده

می‌شود) توانایی دیاتومیت را در جذب سطحی کاهش می‌دهند. نتیجه اینکه، میزان جذب سطحی

ویژه و در نهایت جذب کل، ارتباط مستقیم با گروه‌های عاملی سطحی دارد.



شکل ۶-۱- ساختار پیوندهای ملکولی مختلف گروه های عاملی موجود در سطح دیاتومیت [۳۷]



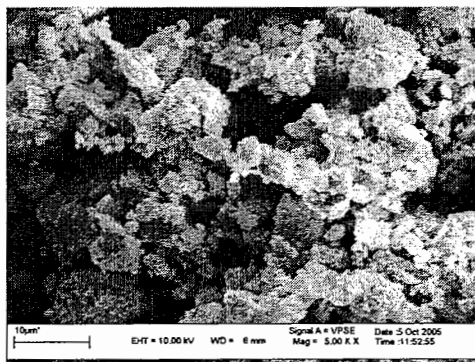
شکل ۶-۲- فرآیند شمتیک کلسینه کردن دیاتومیت خام [۳۷]

۲-۶- پیشنهادات

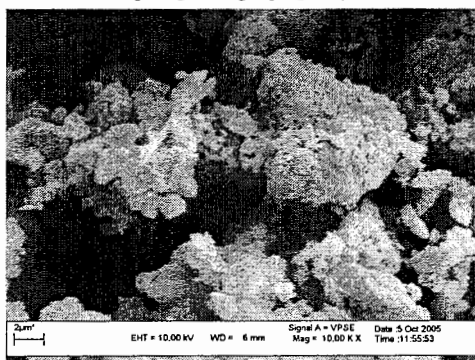
با توجه به نتایج مطلوب بدست آمده، دیاتومیت بعنوان یک جاذب طبیعی و ارزان قیمت توانایی قابل قبولی در جذب سطحی دارد و احتمالاً از آن بتوان در تصفیه پسابهای معدنی و بویژه پسابهای حاوی فلزات سنگین استفاده نمود. بنابراین استفاده از این جاذب در مطالعات زیست محیطی معادن، تصفیه پسابهای معادن و حذف فلزات سنگین از آن بر اساس فرآیند جذب، از مهمترین پیشنهادات این تحقیق می باشد.

پایان

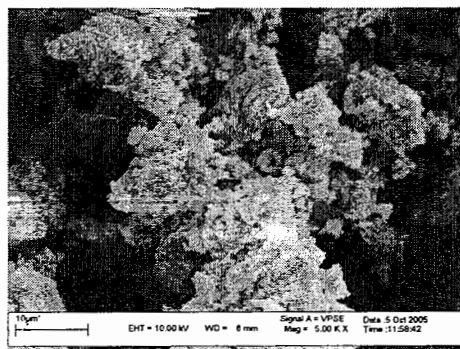
ضمائم



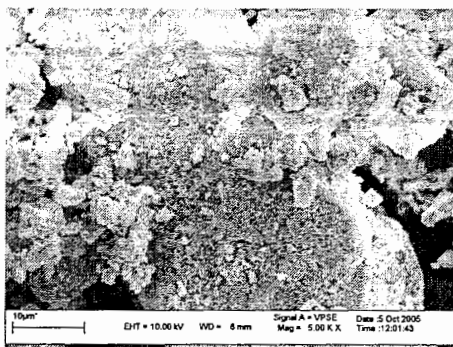
شکل ۱- تصویر SEM از سطح دیاتومیت
خام قبل از فرآیند رنگبری



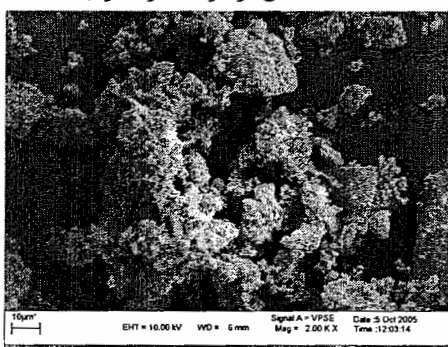
شکل ۲- تصویر SEM از سطح دیاتومیت
خام قبل از فرآیند رنگبری



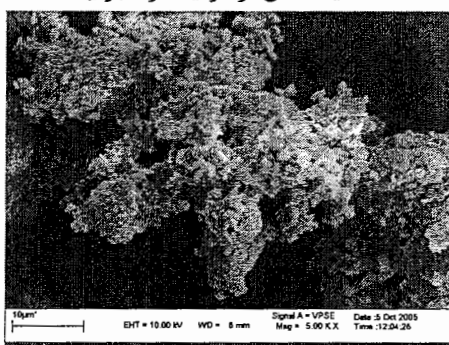
شکل ۳- تصویر SEM از سطح دیاتومیت
خام قبل از فرآیند رنگبری



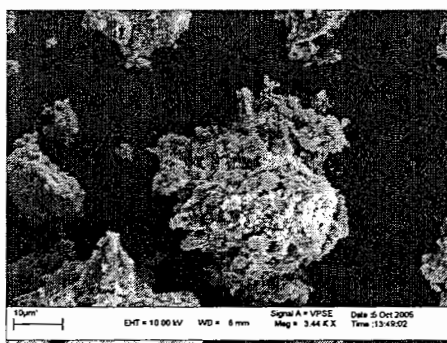
شکل ۴- تصویر SEM از سطح دیاتومیت
کلسینه قبل از فرآیند رنگبری



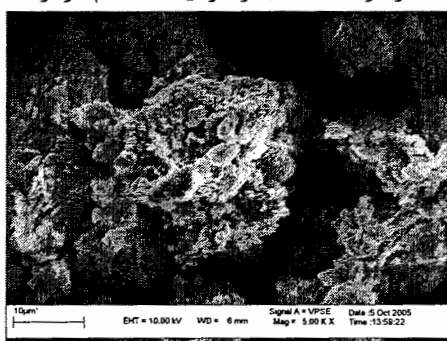
شکل ۵- تصویر SEM از سطح دیاتومیت
کلسینه قبل از فرآیند رنگبری



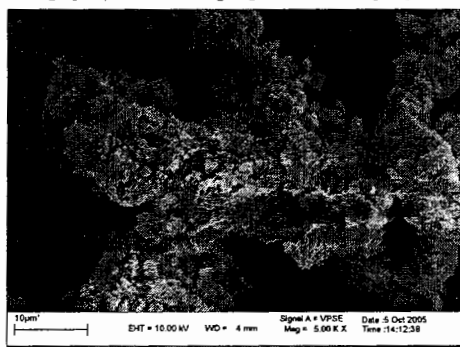
شکل ۶- تصویر SEM از سطح دیاتومیت
کلسینه قبل از فرآیند رنگبری



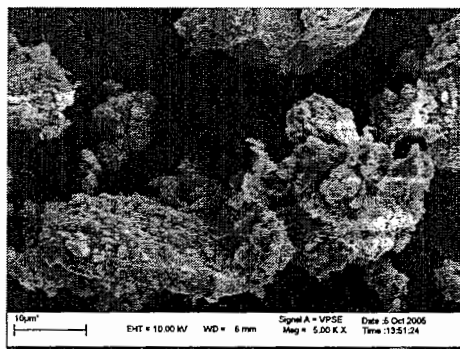
شکل ۷- تصویر SEM از سطح دیاتومیت خام
بعد از فرآیند جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۰



شکل ۸- تصویر SEM از سطح دیاتومیت خام
بعد از فرآیند جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱



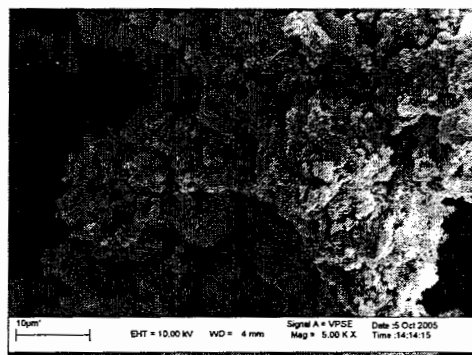
شکل ۹- تصویر SEM از سطح دیاتومیت خام
بعد از فرآیند جذب رنگزای اسیدی آبی ۲۵



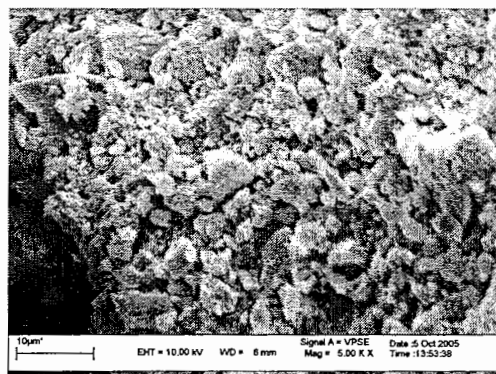
شکل ۱۰- تصویر SEM از سطح دیاتومیت خام
بعد از فرآیند جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۰



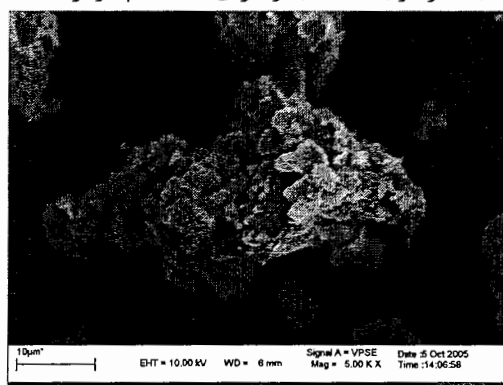
شکل ۱۱- تصویر SEM از سطح دیاتومیت خام
بعد از فرآیند جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱



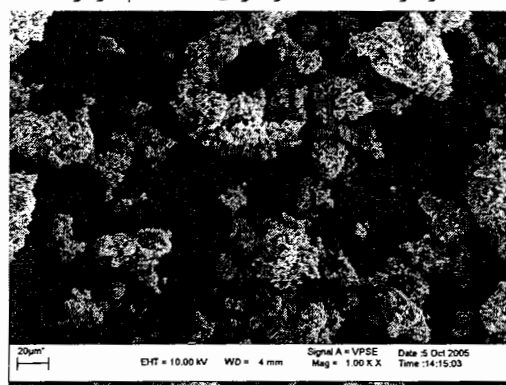
شکل ۱۲- تصویر SEM از سطح دیاتومیت خام
بعد از فرآیند جذب رنگزای اسیدی آبی ۲۵



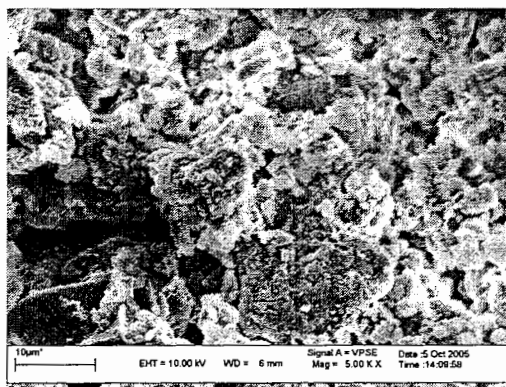
شکل ۱۳- تصویر SEM از سطح دیاتومیت خام
بعد از فرآیند جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۰



شکل ۱۴- تصویر SEM از سطح دیاتومیت خام
بعد از فرآیند جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱

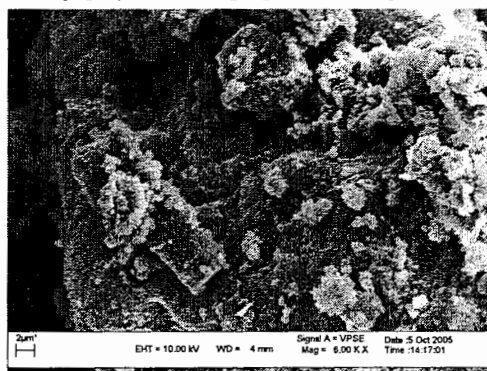


شکل ۱۵- تصویر SEM از سطح دیاتومیت خام
بعد از فرآیند جذب رنگزای اسیدی آبی ۲۵



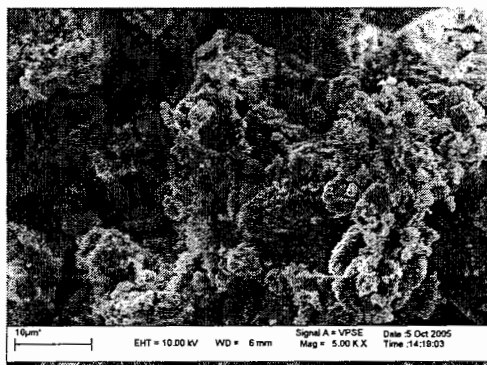
شکل ۱۶- تصویر SEM از سطح دیاتومیت خام

بعد از فرآیند جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱



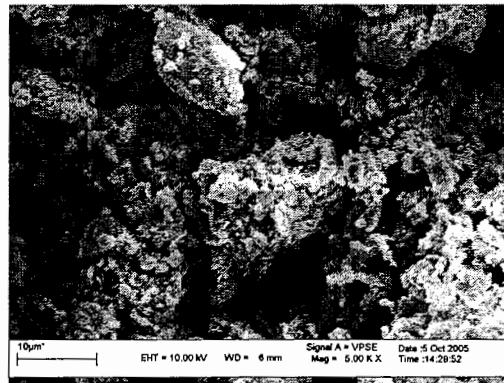
شکل ۱۷- تصویر SEM از سطح دیاتومیت خام

بعد از فرآیند جذب رنگزای اسیدی آبی ۲۵

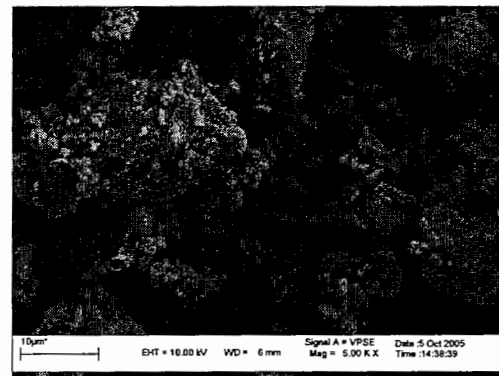


شکل ۱۸- تصویر SEM از سطح دیاتومیت کلسینه

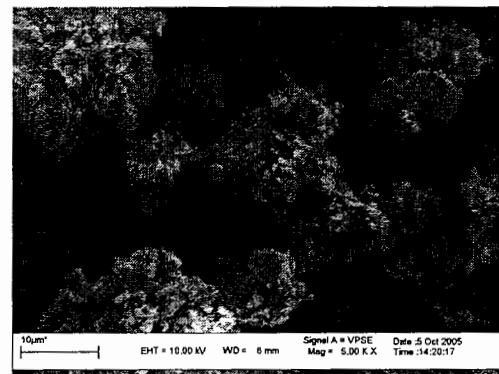
بعد از فرآیند جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۰



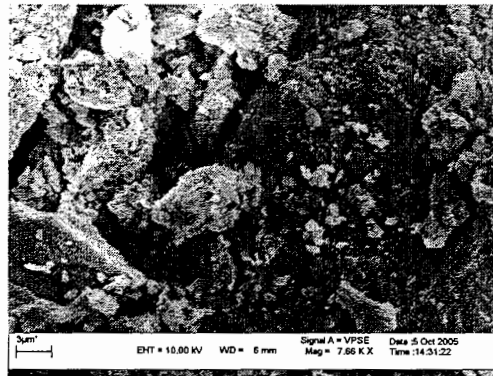
شکل ۱۹- تصویر SEM از سطح دیاتومیت کلسینه
بعد از فرآیند جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱



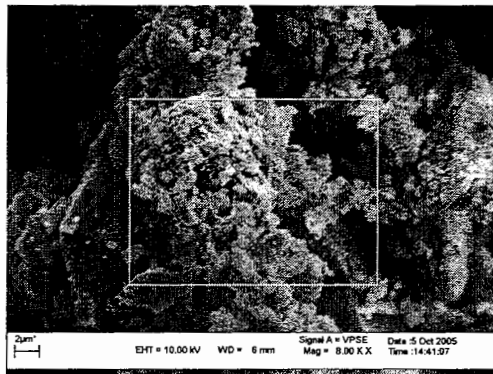
شکل ۲۰- تصویر SEM از سطح دیاتومیت کلسینه
بعد از فرآیند جذب رنگزای اسیدی آبی ۲۵



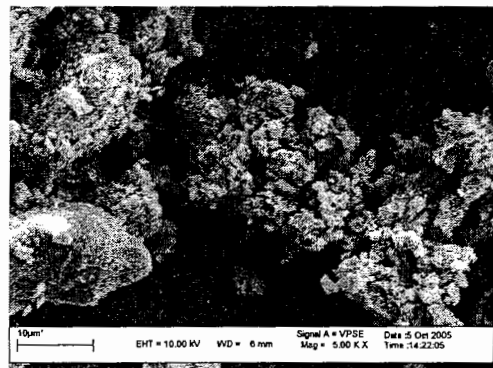
شکل ۲۱- تصویر SEM از سطح دیاتومیت کلسینه
بعد از فرآیند جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۰



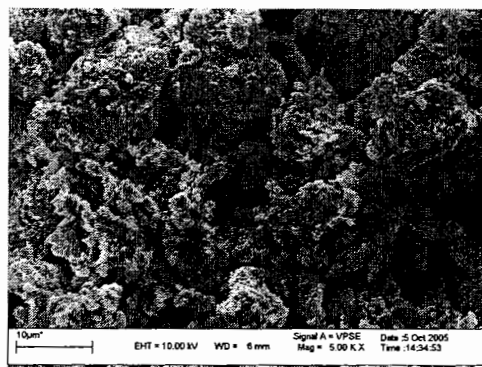
شکل ۲۲- تصویر SEM از سطح دیاتومیت کلسینه بعد از فرآیند جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱



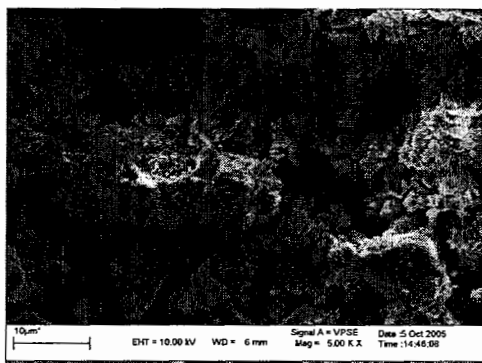
شکل ۲۳- تصویر SEM از سطح دیاتومیت کلسینه بعد از فرآیند جذب رنگزای اسیدی آبی ۲۵



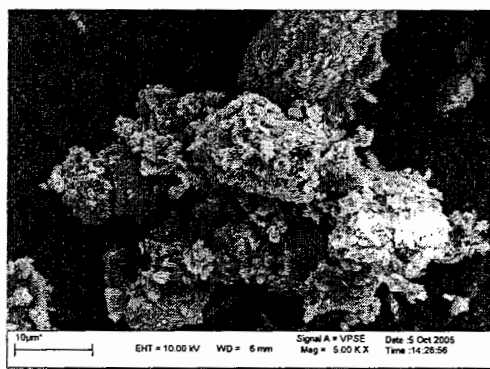
شکل ۲۴- تصویر SEM از سطح دیاتومیت کلسینه بعد از فرآیند جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۰



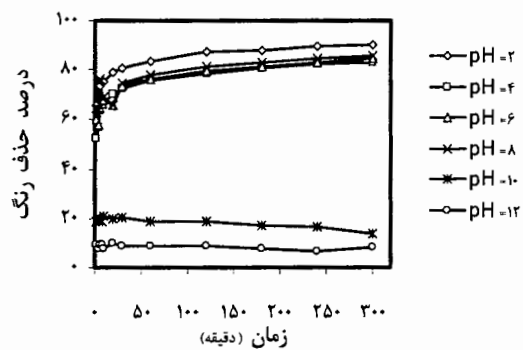
شکل ۲۵- تصویر SEM از سطح دیاتومیت کلسینه
بعد از فرآیند جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۱



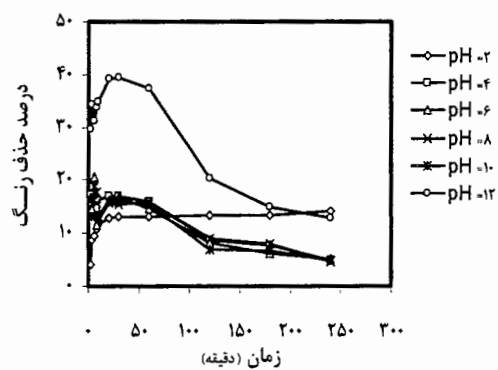
شکل ۲۶- تصویر SEM از سطح دیاتومیت کلسینه
بعد از فرآیند جذب رنگزای اسیدی آبی ۲۵



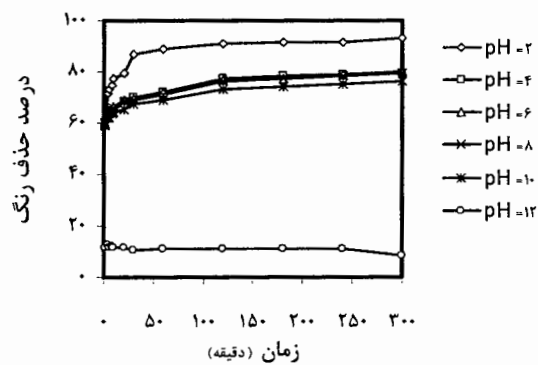
شکل ۲۷- تصویر SEM از سطح دیاتومیت کلسینه
بعد از فرآیند جذب رنگزای مستقیم قرمز ۸۰



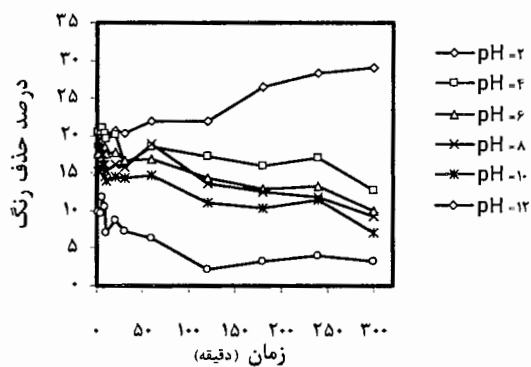
شکل ۱- نمودار درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ توسط دیاتومیت خام



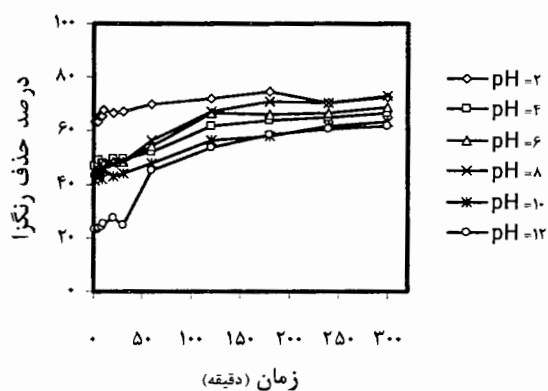
شکل ۲- نمودار درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ توسط دیاتومیت کلسینه



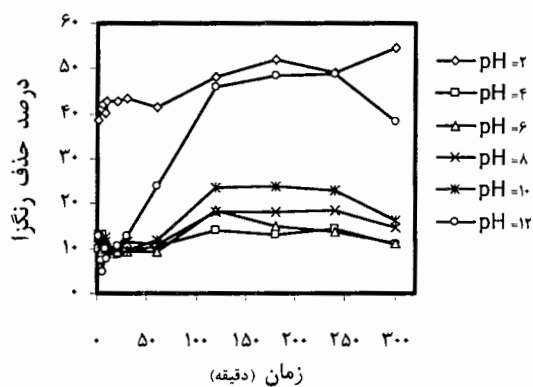
شکل ۳- نمودار درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ توسط دیاتومیت خام



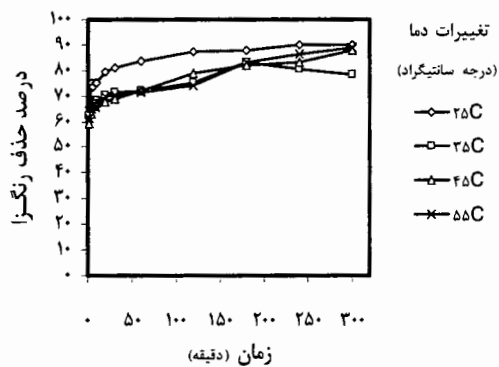
شکل ۴- نمودار درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ توسط دیاتومیت کلسینه



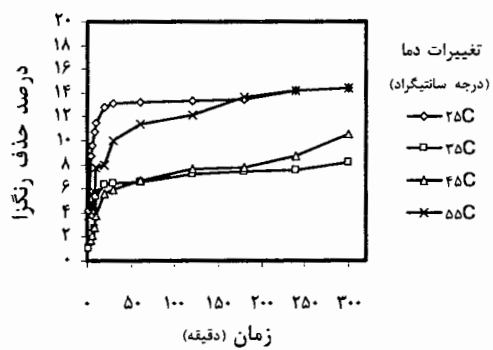
شکل ۵- نمودار درصد حذف رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط دیاتومیت خام



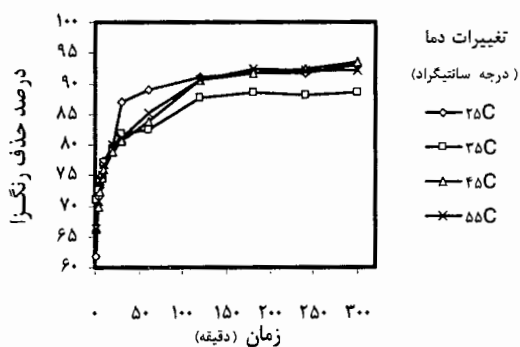
شکل ۶- نمودار درصد حذف رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط دیاتومیت کلسینه



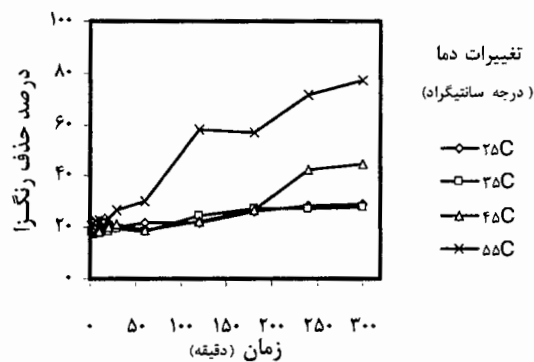
شکل ۱- نمودار درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ توسط دیاتومیت خام



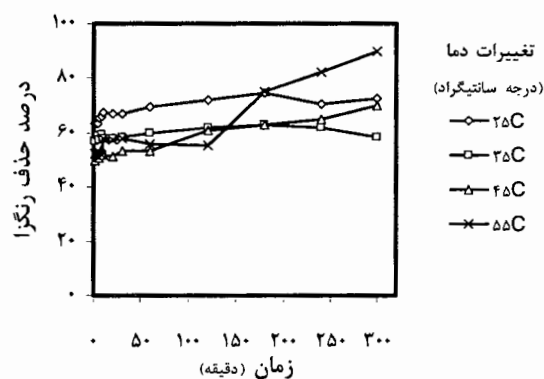
شکل ۲- نمودار درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ توسط دیاتومیت کلسینه



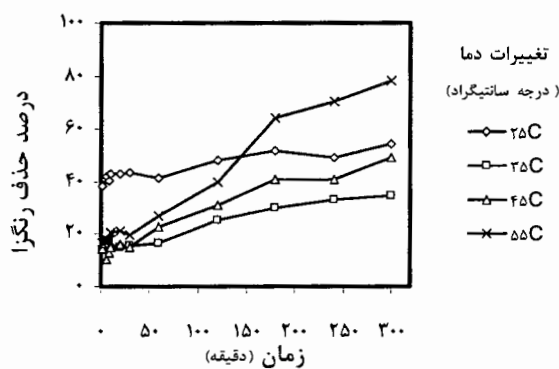
شکل ۳- نمودار درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ توسط دیاتومیت خام



شکل ۴- نمودار درصد حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ توسط دیاتومیت کلسینه



شکل ۵- نمودار درصد حذف رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط دیاتومیت خام



شکل ۶- نمودار درصد حذف رنگزای اسیدی آبی ۲۵ توسط دیاتومیت خام

منابع

- [1] Bolto BA, Barcicki J, Kozak Z, Pawlowski L, in: Pawlowski L, Verdier A J, Lacy W J(Eds) (1984),. Chemistry for protection of the enviroment. Elsevier Amesterdam.
- [2] Suzuki M, in: Le Van M D (ED) (1996),. Fundamentals of adsorption. Kluwer Academic Publ. Boston
- [3] Noll K E, Gounaris V, HOU W S (1992),. Adsorption technology for air and water pollution control. CRC Press.
- [4] Faust S D, Aly O M (1987),. Adsorption processes for water treatment. Butterworth Heinemann., Boston,.
- [5] Vigneswaran H, Moon H, in: Dabrowski A (ED) (1999),. Adsorption and its application in industry and enviromental protection., Elsevier, Amesterdam, 553p.
- [6] Liu Y, Subramanian D, Ritter J A, in: Dabrowski A (ED) (1999). Adsorption and its application in industry and enviromental protection., Elsevier, Amesterdam, 213p.
- [7] Pino L, Aristov Y, Cacciola G, Restuccia G (1996). Adsorption.,vol3, 33p.
- [8] Cacciola G (1996). Innovative adsorbent materials to be used in heat pump system proceedings. IUPAC CHEMRAWN IX, Seoul, Korea, 131p.

- [9] Long R, Yang R T, in: Dabrowski A (ED) (1999). Adsorption and its application in industry and environmental protection ., Elsevier, Amsterdam, 453p
- [10] Pokrovskij V A, Bgillo V I, Dabrowski A, in: Dabrowski A (ED) (1999). Adsorption and its application in industry and environmental protection., Elsevier, Amsterdam, 571p.
- [11] Lopez-Cortes A, Ochoa J L, in: Dabrowski A (ED) (1999)., Adsorption and its application in industry and environmental protection., Elsevier, Amsterdam, 903p
- [12] Xu Y, Lebrun R E (1999). Treatment of textile dye Plant effluent by nanofiltration membrane. *Separ.Sci. Technol.* Vol 34, PP 2501-2519.
- [13] Bechtold Thomas, Burtscher E, Turcanu A (2001). Cathodic decolourisation of textile wastewater containing reactive dyes using a multi-cathode electrolyser., *J Chem Technol Biotechnol* Vol 76. PP 303-311.
- [14] Papic S, Koprivanac N, Loncaric Bozic A, Metes A (2004). Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process *Dyes and Pigments*, Vol 62, PP 291-298.

[15] Hachem C, Boequillon F, Zahraa O, Bouchy M (2001). Decolourization of textile industry wastewater by the photo catalytic degradation process. *Dye and pigment*. Vol 86, PP 67-74.

[16] Gottschalk C, Libra J A, Saupe A (2001). Ozonation of water and waste water Dyes and pigments. Vol 49, PP 117-125

[17] So L M, Chu L M, Wong P K (2003)., *Chemosphere* Microbial enhancement of Cu^{+2} removal capacity of eichhomia crassipes. Elsevier, Department of Biology, The Chinese University of Hong Kong. vol 52, PP 1499-1503.

[18] Ramakrishna K R, Viraraghavan T (1997). Dye removal using low cost adsorbents. *Wat. Sci. Tech.* Vol 36 (2-3), PP 189-196.

[19] Sanghi R, Bhattacharya B (2002). Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Color. Technol.* Vol 118, PP 256-269.

[20] D.C.Trainor (1960), *A Hand Book of Industrial Toxicology* Sydney, Angus and Robertson.

- [21] Larry D. Benefield, Joseph F. Judkins, Ban-on L. Wend (1982). Process chemistry for water and wastewater treatment. Prentice-Hall,INC. PP 191-210.
- [22] Choy K K H, McKay O, Porter J F (1999). Solption of acid dyes from effluents using activated carbon. Resour.Conserv.Recy, Vol27, PP 57-71.
- [23] Alien SJ, Me Kay O, Khader KYH (1988). Multicomponent sorption isotherms of basic dyes onto peat.. Environ. Pollut. Vol 52, PP 39-53.
- [24] Chiou MS, Ho PY, Li HY (2004). Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. Dyes and Pigments, vol 60, PP 69-84.
- [25] EL - Geundi MS (1991). Color removal from textile effluents by adsorption technique. Water Res. Vol 25, PP 271-273.
- [26] Wang S, Boyjoo Y, Choueib A, Zhu Z H (2005). Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud.. Water Res. Vol 39, PP 129-138.
- [27] Low K.S, Lee CK, Leo AC (1995). Removal of metals from electroplating wastes using banana pith. Bioresource Technol. Vol 51, PP 227-231.
- [28] Bishnoi N R, Bajaj M, Sharma N, Gupta A (2004). Adsorption ofCr (VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. Bioresource Technol. Vol 91, PP 305-307.

- [29] Cimino G, Passerini A, Toscano G (2000). Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell., *Water Res.* Vol 34, PP 2955-62.
- [30] Al Degs, Y., Khraisheh, M.A.N., Tutunji, M.F (2001). Sorption of lead ions diatomite and managanese oxides modified diatomite.,*Water res.* Vol 35, 3724-3728.
- [31] Leppert D (1990). Heavy metal sorption with clinoptiolite zeolit: alternatives for treating contaminated soil and water., *Mining Eng.* Vol 42, PP 604-608.
- [32] Orifin R.A., Frost R. R., Au A. K., Robinson G. D. and shrimp N. F (1977). Attention of pollutans in municipal landfill leachate bye clay minerales:heavy metal adsorption. *Environ. Geol. Notes* Vol 79, PP 1-47.
- [33] Srivastava S. K., Singh A. K. and Sharma A (1994). Studies on the uptake of lead and zinc bye lignin obtained from black liqu., *Environ. Technol.* Vol 15, PP 353-361.
- [34] Susan E. Bailey , Trudy J. Olin, R. Mark Bricka and D. Dean Adrian (1999). A review of potentially low-cost sorbent for heavy metals. *Wat. Res.* Vol. 33, PP. 2469-2479.
- [35] E.Roberts Alley (2000)., *Water quality control handbook.* MC GRA W-HILL; INC. chap.8,PP 125-141.

- [36] EmiD Erdem., GÜlay Çölgecen., Ramazan Donat (2005). The removal of textile dyes by diatomite earth. *Colloid and Interface Science*. VOL 282PP 314-319.
- [37] Khraisheh, M.A.N., Al-Ghouti, M.A., S.J. Allen and M.N . Ahmad (2005). Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. *Wat. Res.* Vol 39, PP 922-932.
- [38] Shi W, Xu X, Sun G (1999). Chemically modified sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. *J. Appl. Polym Sci.* Vol 71, PP 1841-1850.
- [39] Shrivastava R K, Ayachi A K, Mishra M, Chapra P and Sehgal V (1999). Removal of iron from industrial effluents by utilization of waste materials (bidi leaves). *Indian J Environ Eco Plang*, Vol 2, PP 151-154.
- [40] Morais L C, Freitas O M, Gonyalves E P, Vasconcelos L T and Gonzalez Beya C G (1999). Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process, *water Res*, VOL 33, PP 979-988.
- [41] Pools V J P, McKay G and Healy J J (1976). The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents-ll wood. *Water Res*, Vol 10, PP 1067-1070.

- [42] McKay G, El Geundi M. and Nassar M M (1988)., External mass transport processes during the adsorption of dyes onto bagasse pith. *Water Res.* Vol 22, PP 1527-1533.
- [43] Davila-Jimenez M M, Elizalde-Gonzalez M P, Pelaez-Cid A A and Rosas- Juarez(1997). Water and dye adsorption properties of cactaceous material. *J. Mat. Sci. Lett.* Vol 16, PP 145-1147.
- [44] Chen B, Hui C W, McKay O (2001). Film-pore diffusion modeling and contact time optimization for the adsorption of dyes on pith. *Chem Eng J.* Vol 84, PP 77-94.
- [45] Asfour H M, Fadel O A, Nasser M M, El-Geundi M S (1985). Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* Vol 35A, PP21-27.
- [46] Deo Nand Ali M (1996), Dye Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on a Low Cost Material *J. Inst. Eng. (India): Environ. Eng,* Vol 76, PP48.
- [47] Shanna J K and Arora M K (2001). Decolorization of textile effluent. *Technol Inst Textile Sci.* VOL 20, PP 453-457
- [48] Low K. S and Lee C K (1997). Quaternized rice husk as sorbent for reactive dyes. *Bioresour. Technol.* Vol 61, PP 121-125.

- [49] Guo Y, Zhao J, Zhang H, Yang S, Qi J, Wang Z, XuH (2005). Use of rice husk-based porous carbon for adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions. *Dyes and Pigments*. Vol 66, PP 123-128.
- [50] Bailey S E, Olin T J, Bricka R M and Adrian D D (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* Vol 33, PP 2469-2479.
- [51] McKay G, Blair H S, Gardner J R (1982). Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol 27, PP 3043-3057.
- [52] Maghami G G, Roberts G A F (1988). Studies on the adsorption of anionic dyes on chitosan. *Die Makromolekulare Chemie*. Vol 189, PP 2239-2243.
- [53] Erol M, Kucukbayrak S, Ersoy-Mericboyu A, Ulubas T (2005). Removal of Cu^{2+} and Pb^{2+} in aqueous solutions by fly ash. *Energ Convers Manage*. VOL 46, PP 1319-1331.
- [54] Gupta V K, Imran Ali (2002). Adsorbents for Water Treatment: Low-Cost Alternatives to Carbon. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. PP 136-166.
- [55] Cooney D.O (1999). Adsorption design for wastewater treatment. Lewis Publishers, Boca Raton.
- [56] Frank Woodard (2001). *Industrial waste treatment handbook*. PP 376-451.

[57] Masel R. I (1996). Principles of adsorption & reaction on solid surfaces. Wiley, New York.

[58] Rattee I. D. Breuer M. M (1974). The physical chemistry of dye adsorption. Academic Press, London.

[59] V. Gokmen, A . Serpen (2002). Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark colored compounds from apple juice using adsorbent resin. Journal of Food Engineering. Vol 53, PP 221-227.

[۶۰] علیرضا تهرانی بقاء، تاثیر اکسیداسیون کالای پلی پروپیلن بر بهبود خواص رنگپذیری آن (با استفاده از طراحی آزمایش تاگوچی)، پروژه کارشناسی ارشد، ۱۳۸۰.

[۶۱] خشایار بدیعی، نرگس یوسفی لیمایی، علیرضا تهرانی بقاء، سید ضیا، الدین شفاهی تنکابنی، بهینه سازی شرایط رنگبری از پساب رنگزاهای مستقیم با استفاده از پوست پرتقال به روش طراحی آزمایش تاگوچی. اولین سمینار تخصصی محیط زیست و رنگ. ۲۹ و ۳۰ بهمن ۱۳۸۲، پژوهشکده صنایع رنگ ایران.

[۶۲] محسن خسروان، به کارگیری روش تاگوچی جهت بهینه سازی کیفیت مورد کاربرد صنایع نساجی. پایان نامه (کارشناسی ارشد) - دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۷۴

- [۶۳] سیدضیاءالدین شفائی، محمد کارآموزیان، صمد بنیسی، افسر اسلامی، ارائه طرح آزمایشی پایدار در برابر عوامل محیطی برای عملیات فلوتاسیون، هفتمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، ۱۳۸۱.
- [۶۴] کیانوش خسروی دارانی، ابراهیم واشقانی فراهانی، دکتر سید عباس شجاع‌الساداتی، طراحی آزمایش به روش پلاکت - برمن برای تولید میکروبی پلی‌هیدروکسی بوتیرات، هفتمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، جلد ۵، ۱۳۸۱، صفحه ۱۲۶.

[65] Koy R.A (1990). A Primer on the Taguchi Method, Van Nostrand Reinhold.

[66] Taguchi G (1987). System of Experimental Design, Kraus International Publication.

Vol.1.

[67] Bisgaard S (1992). Industrial use of Statistically Designed Experiments. Quality Engineering. Vol.4, no. 4, PP 547-562.

[68] Roy R.K (2001). Design of Experiments using the TAGUCHI Approach. John Wiley & Sons. Inc.

[69] Vollrath Hopp, Ingo Hennig (1983). Handbook of Applied Chemistry. Hemisphere publishing corporation, McGraw-Hill Book Company.

[70] H.J.Strauss (1976). Handbook of Chemical Technicians. Copyright by McGraw-Hill, Inc.

[71] L W CONDRA (1995). Value-Added Management With Design of Experiments. Published by Chapman and Hall.

[72] Fisher R.A (1966). The Design of Experiments. 8th ed., Oliver & Boyd, London.

[73] Taguchi G., Chowdhury S. and Taguchi S (2000). Robust Engineering. Me Graw-Hill.

[74] Arami M, Yousefi Limace N, Mahmoodi NM and Salman Tabrizi N (2005), Removal of dyes from coloured textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and Kinetics Studies. Journal of colloid and inter face science. Vol 288, PP 371-376.

[75] M. A. AL - Ghouti, M. A. M. Khraisheh, S. J. Alien and M. N. Ahmad (2003). The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. Journal of Enviromental Management Vol 69, PP 229-238

[76] Doulati Ardejani F, Badii Kh, Yousefi Limaee N, Mahmoodi NM, Arami M, Shafaei SZ and Mirhabibi AR (2006). Numerical modelling and laborator studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluent using orange peel, a low-cost adsorbent. Dyes and pigments. In press.

[77] Al Degs, Y. Khraisheh, M.A.N., Tutunji, M.F (2001). Sorption of lead ions diatomite and managanese oxides modified diatomite. Water res. Vol 35, pp 3724-3728

[78] Industrial minerals and rock, SME of IME . 6th Edition

Water Res. Vol 39, PP 922-932.

[79] Reyad A, Shawabkeh, Maha F Tutunji (2003). Expimental study and modelling of basic dye sorption bye diatomaceous clay. Applied Clay Siience. VOL 24, PP 111-120.

[80] Mjeda A.M Khrasheh, Yahya S. Al-degs and Wendy A.M. (2004). Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. Meminn Chemical engineering journal. Vol 99, PP177-184.

Abstract

Waste water containing direct dyes discharged from various industries in particular, textile industry often causes many environmental problems. Considering the possibility of the adsorption process of synthetic dyes and their removal from aqueous solutions using appropriate adsorbents before discharging to the receiving environment is the most important task. In this study, the possibility for the removal of Direct Red 80, Direct Red 81 and Acid Blue 25 dyes from the aqueous solution have been investigated using diatomite as a low-cost mineral adsorbent. In order to reduce the number of experiment and to save the experimental time, a Taguchi method was considered to design the experimental procedure. The effects of pH, contact time, initial dye concentration and adsorbent dosage on the adsorption process were taken into account. The results were evaluated by Langmuir, Freundlich and BET isotherms to describe adsorption process mathematically. The kinetics effect of the adsorbent were also investigated in a broad range of pH (pH= 2, 4, 6, 8, 10 and 12). The results show that at all pH considered, the rate of sorption by both raw and calcined diatomite, follows a pseudo-second order kinetics model. Furthermore, diatomite showed to have the highest capacity for the removal of Direct Red 80, Direct Red 81 and Acid Blue 25 dyes under acidic conditions. The effect of initial dye concentration ranged from 50 to 150 mg/L under pH 2, at temperature 25 °C, an agitating speed of 200 rpm, a centrifugal rate of 4000 rpm was further studied. The results show that the percentage removal of dyes decreased with the increase in initial concentration. The variation of the adsorption of Direct Red 80, Direct Red 81 and Acid Blue 25 dyes on both raw and calcined diatomite over a broad range of temperature changed from 25 °C to 55 °C were examined. The experimental results indicated that an increase in temperature raised the percent removal of dyes from the aqueous solution. The maximum percent removal of Direct Red 80, Direct Red 81 and Acid Blue 25 dyes from aqueous solution using raw diatomite under pH 2, at temperature 25 °C, an agitating speed of 200 rpm, an initial dye concentration of 50 mg/L, a centrifugal rate of 4000 rpm and for a time period of 300 minutes were 90.19 %, 93.08 % and 72.81% respectively. Furthermore, under same conditions, the maximum removal of Direct Red 80, Direct Red 81 and Acid Blue 25 dyes from solution phase by calcined diatomite were 14%, 27.8% and 54.5% respectively.

Key words: Adsorption; isotherm, kinetics studies, Direct Red 80, Direct Red 81 and Acid Blue 25, diatomite, dye removal, design of experiment, Taguchi method



Shahrood University of Technology
Faculty of Mining and Geophysics

Study on the possibility of the decolorization process of industrial wastes
using diatomite as a mineral adsorbent

A thesis submitted in fulfilment of the requirements
for the award of the degree

Master of Engineering in Mining Exploration

By:

Masoud Aziz Saberi
(B.Sc. in Mining Engineering)

Supervisors:
Dr. Faramarz Doulati Ardejani
Dr. Khashayar Badii

Consultant:
Niyaz Mohammad Mahmoodi

June 2006