

صلى الله عليه وسلم



دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک

رشته‌ی مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

تهیه غشای رشته‌ای کائولینیت متخلخل تلفیق یافته با لانتان و کاربرد آن به منظور

تصفیه پساب‌های صنعتی

زهره مرادزاده

استاد راهنما:

دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی

بهمن ماه ۱۳۹۷

شماره: ۹۹/۴/۹۷
تاریخ: ۴/۱۲/۹۷

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم زهره مرادزاده با شماره دانشجویی ۹۵۱۳۶۳۴ رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی تحت عنوان تهیه غشای رشته ای کاتولینیت متخلخل تلفیق یافته با لاتان و کاربرد آن به منظور تصفیه پساب های صنعتیکه در تاریخ ۱۳۹۷/۱۱/۱۰ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: بی ۱۹) مردود
نوع تحقیق: نظری عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر کیومرث سیف پناهی	استادیار	
۲- استاد راهنمای دوم			-
۳- استاد مشاور			-
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	خانم دکتر آرزو عابدی	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر اصغر عزیزی	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر محمد جهانی چگنی	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: جناب آقای دکتر عطایی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:



تیسره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

پدر و مادرم که تمام زندگانی من هستند

و

برادر و خواهرم که نورچشمانم می باشند

سپاسگزاری

از استاد فهیم و نازنینم جناب آقای دکتر کیومرث سیف پناهی که با تلاش بی وقفه ایشان من موفق به انجام این پایان نامه شده ام. همچنین جناب آقای دکتر سلیمانی که راهنمایی های ایشان کمک کننده تکمیل این هدف شد و همچنین تمامی اساتید محترم گروه فرآوری مواد معدنی دانشگاه صنعتی شاهرود که من را در راستای دریافت این مدرک همراهی کردند.

تعهدنامه

اینجانب **زهره مرادزاده** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فرآوری مواد معدنی دانشکده معدن،

نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه با موضوع تهیه غشای رشته‌ای کائولینیت متخلخل تلفیق یافته با لانتان و کاربرد آن به منظور تصفیه پساب‌های صنعتی تحت

راهنمایی دکتر کیومرث سیف پناهی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام **دانشگاه صنعتی شاهرود** و یا **Shahrood University of Technology** به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ:

امضاء دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات، مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

امروزه به دلیل کمبود آب، تصفیه آن از مهم‌ترین مسائل بشر می‌باشد. آب‌های مورد استفاده در چرخه صنعتی نیز قابل تصفیه و استفاده مجدد می‌باشد. فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین عوامل آلوده کننده آب‌ها می‌باشد. کائولینیت ماده معدنی است که از آن در تصفیه آب‌ها و پساب‌ها استفاده می‌شود. در این تحقیق، از پودرهای متخلخل جهت تصفیه پساب‌ها در محیط‌های با درجه حرارت بالا یا خورندگی، که برای مدت زمان طولانی بدون تخریب و تغییر باقی می‌مانند، استفاده شده است. تولید پودر و مواد تشکیل دهنده آن هزینه‌های زیادی دارد. کائولینیت یک ماده ارزان قیمت است. که با اضافه کردن لانتان به آن پودر نفوذپذیرتر و قوی‌تر تشکیل می‌شود. در فرایند تشکیل پودر حفره‌هایی با ساختار متخلخل ایجاد می‌شود. در این پودر، یک شبکه نانولوله کربنی (CNTN) به کانال متخلخل پودر کائولینیت و لانتانیوم اضافه می‌شود. آنالیزهای XRD، FTIR و SEM به منظور شناسایی جاذب در هر مرحله از اصلاح آن انجام شده است. خصوصیات سطحی کائولینیت و مشخصات جذب آن برای فلزات سنگین سرب و مس به عنوان آلاینده در محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین، قابلیت جذب در شرایط مختلف pH، دما، غلظت و مقدار جاذب آزمایش شد. در نهایت، پودر تهیه شده می‌تواند در تصفیه پساب‌ها با بالاترین راندمان ممکن استفاده شود. ایزوترم‌های جذب نشان داد که یون‌های مس و سرب را می‌توان به ترتیب با استفاده از مدل‌های ردلیچ-پترسون و تمکین توصیف کرد. محاسبات سینتیک نیز برای مس و سرب نشان داد که هر دوی آن‌ها از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کنند. باتوجه به پارامترهای ترمودینامیکی، مقادیر ΔG منفی در دماهای مختلف نشان می‌دهد که جذب یون‌ها به صورت خود به خودی است و واکنش گرماگیر و دارای آرایش نامنظم می‌باشد. کائولینیت پتانسیل قابل توجهی برای حذف فلزات سنگین از پساب و فاز آبی دارد.

کلمات کلیدی: کائولینیت اصلاح شده، یون‌های سرب و مس، تصفیه پساب، لانتان.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه:

کائولینیت متخلخل تلفیق یافته با لانتان و نانو لوله کربنی و کاربرد آن به منظور تصفیه پساب‌های صنعتی، دومین کنفرانس ملی کاربردهای نانو و بیوفناوری در علوم زمین معدن، ۲۷ آذر ۱۳۹۷، دانشگاه صنعتی شاهرود.

فهرست مطالب

- ۱- فصل اول کلیات ۱
- ۱-۱- مقدمه ۲
- ۲-۱- محیط زیست ۲
- ۳-۱- انواع آلودگی ۳
- ۴-۱- تاثیرات مخرب آلودگی ۴
- ۵-۱- روش‌های تصفیه و حذف آلودگی ۵
- ۶-۱- غشاه‌ها و مکانیسم آنها ۵
- ۱-۶-۱- مواد آلی ۶
- ۲-۶-۱- مواد معدنی ۶
- ۷-۱- جذب و فرآیند جذب سطحی ۷
- ۱-۷-۱- جذب فیزیکی ۷
- ۲-۷-۱- جذب شیمیایی ۷
- ۸-۱- ایزوترم جذب و سینتیک شیمیایی ۷
- ۹-۱- ضرورت انجام تحقیق ۸
- ۱۰-۱- بیان مسئله ۸
- ۱۱-۱- روش تحقیق ۹
- ۱۲-۱- جمع بندی ۱۰
- ۲- فصل دوم مرور منابع ۱۱

- ۱-۲-۱- مقدمه ۱۲
- ۲-۲- پژوهش‌های انجام شده در محیط‌زیست برای از بین بردن آلودگی پسابها و فاضلاب ۱۲
- ۲-۳- استفاده از مواد معدنی برای تصفیه پساب ۱۳
- ۲-۴- استفاده از لانتان و نانولوله کربنی در فرایند جذب ۱۳
- ۲-۵- فرایند حذف فلزات سنگین از گذشته تا زمان حال ۱۵
- ۲-۶- جمع بندی ۱۷
- ۳- فصل سوم بررسی‌های آزمایشگاهی ۱۹
- ۳-۱- مقدمه ۲۰
- ۳-۲- مواد مورد استفاده ۲۱
- ۳-۳- تجهیزات مورد استفاده ۲۱
- ۳-۴- روش‌های تجربی ۲۳
- ۳-۴-۱- روش نمونه‌برداری و خردایش آن ۲۳
- ۳-۴-۲- نتایج آنالیز کاتولینیت ۲۳
- ۳-۴-۱-۲- آنالیز XRF کاتولینیت ۲۴
- ۳-۵- روش‌های آزمایشگاهی ۲۴
- ۳-۵-۱- حرارت دادن کاتولینیت (مرحله اول) ۲۴
- ۳-۵-۲- افزودن مواد معدنی دیگر (مرحله دوم) ۲۵
- ۳-۵-۳- دوپ لانتان نیترات ۶ آبه با کاتولینیت (مرحله سوم) ۲۶
- ۳-۵-۴- روش اصلاح کاتولینیت با یک عامل سیلان (مرحله چهارم) ۲۷

۲۸ روش افزودن نانو لوله کربن به سیلان (مرحله پنجم)
۲۹ شناسایی جاذب
۲۹ XRD آنالیز
۳۱ SEM آنالیز
۳۴ FT-IR آنالیز
۳۶ تصفیه پساب توسط جاذب
۳۶ حذف رنگ
۳۶ حذف آلاینده فلزی سنگین
۳۷ اثر pH بر روی فرایند جذب
۳۸ اثر تاثیر زمان بر جذب
۳۹ اثر غلظت اولیه آلاینده‌ها
۴۱ اثر تغییر دما
۴۴ سینتیک جذب
۴۵ مدل شبه مرتبه اول
۴۵ مدل شبه مرتبه دوم
۴۸ ایزوترم جذب
۵۲ مطالعات ترمودینامیکی
۵۵ فصل چهارم نتیجه گیری و پیشنهادات
۵۷ منابع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۳-۱: نحوه تهیه پودر..... ۲۰
- شکل ۳-۲: نمونه کائولینیت تهیه شده از معدن خراسان جنوبی..... ۲۳
- شکل ۳-۳: آهک..... ۲۵
- شکل ۳-۴: دولومیت..... ۲۶
- شکل ۳-۵: دوپ شده بالانتان..... ۲۷
- شکل ۳-۶: ست آپ آزمایشگاهی انجام فرایند رفلاکس و اتصال نانو لوله‌های کربن به کائولینیت..... ۲۹
- شکل ۳-۷: آنالیز XRD نانولوله کربن..... ۳۰
- شکل ۳-۸: آنالیز XRD تمام مراحل تهیه پودر جاذب..... ۳۱
- شکل ۳-۹: آنالیز SEM نانولوله کربن..... ۳۲
- شکل ۳-۱۰: تصاویر SEM پودر جاذب..... ۳۳
- شکل ۳-۱۱: طیف FTIR نمونه‌های مراحل چهارگانه شامل کائولینیت، کائولینیت لانتان، کائولینیت لانتان سیلان و کائولینیت لانتان سیلان نانولوله‌های کربنی..... ۳۵
- شکل ۳-۱۲: اثر pH بر جذب یون مس..... ۳۷
- شکل ۳-۱۳: اثر pH بر جذب یون سرب..... ۳۸
- شکل ۳-۱۴: اثر زمان بر جذب مس..... ۳۹
- شکل ۳-۱۵: اثر زمان بر جذب سرب..... ۳۹

- شکل ۳-۱۶: اثر غلظت بر جذب مس..... ۴۰
- شکل ۳-۱۷: اثر غلظت بر جذب سرب..... ۴۱
- شکل ۳-۱۸: اثر دما بر جذب مس..... ۴۲
- شکل ۳-۱۹: اثر دما بر جذب سرب..... ۴۲
- شکل ۳-۲۰: اثر مقدار جاذب بر جذب مس..... ۴۳
- شکل ۳-۲۱: اثر مقدار جاذب بر جذب مس..... ۴۴
- شکل ۳-۲۲: ظرفیت جذب جاذب در زمان‌های مختلف برای یون مس..... ۴۷
- شکل ۳-۲۳: ظرفیت جذب جاذب در زمان‌های مختلف برای یون سرب..... ۴۷
- شکل ۳-۲۴: نمودار غیرخطی ایزوترم‌های لانگمویر، فرندلیچ، تمکین، دابینین-رادشکوویچ و ردلیچ-پترسون مربوط به یون مس..... ۵۰
- شکل ۳-۲۵: نمودار غیر خطی جذب سرب ایزوترم‌های لانگمویر، فرندلیچ، تمکین، دابینین-رادشکوویچ و ردلیچ پترسون..... ۵۰
- شکل ۳-۲۶: تغییرات Ink برای یون مس..... ۵۳
- شکل ۳-۲۷: تغییرات Ink برای یون سرب..... ۵۳

فهرست جداول

جدول ۱-۳: آنالیز XRF کائولینیت تهیه شده از معدن خراسان جنوبی..... ۲۴

جدول ۲-۳: پارامترهای سینیتیک در جذب مس..... ۴۶

جدول ۳-۳: پارامترهای سینیتیک در جذب سرب..... ۴۶

جدول ۴-۳: پارامترهای ایزوترم جذب مس و سرب بر روی جاذب..... ۵۱

جدول ۵-۳: پارامترهای ترمودینامیک در جذب مس..... ۵۴

جدول ۶-۳: پارامترهای ترمودینامیک در جذب سرب..... ۵۴

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه

رُس به کانی‌های طبیعی آگلومره شده شامل فیلوسیلیکات آلومینیوم آب‌دار گفته می‌شود که با افزودن رطوبت کافی، ویژگی‌های پلاستیک پیدا می‌کنند و با خشک شدن صلب می‌شوند. در طبقه‌بندی خاک‌ها، رس در گروه ریزدانه قرار می‌گیرد. ذرات رس معمولاً با اندازه‌ی کوچک‌تر از ۰/۰۰۲ میلی‌متر تعریف می‌شوند. باوجود این، گاهی مواقع ممکن است ذراتی با اندازه‌ی ۰/۰۰۲ تا ۰/۰۰۵ میلی‌متر نیز رس تعریف شوند. ذراتی که بر حسب اندازه، در طبقه‌ی رس‌ها قرار می‌گیرند، لزوماً شامل کانی‌های رس نمی‌شوند. رس‌ها در مکانیک خاک به ذراتی اطلاق می‌شود که اگر با مقدار محدودی آب مخلوط شوند، خاصیت خمیری از خود نشان می‌دهند. کانی‌های رسی به هشت گروه مستقیم تقسیم می‌گردند که عبارتند از: گروه‌های آلفان، کائولینیت، هالوویت، مونت‌موریلونیت و یا اسمکتیت، ورمیکولیت، ایلیت، کلریت و رس‌های زنجیری (آتاپولزیت، سپیولیت و پالیگورسکیت).

کانی کائولینیت با فرمول شیمیایی $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ یک کانی رسی است و در گروه کانی‌های صنعتی قرار دارد. این کانی را می‌توان به فراوانی در آلمان، چک و اسلواکی، انگلستان، فرانسه و چین یافت. در ایران نیز در استان خراسان جنوبی مرغوب‌ترین کائولینیت وجود دارد که در مصارف سرامیک-سازی، تصفیه و غیره مصرف فراوان دارد.

۱-۲- محیط‌زیست

در یک تعریف ساده محیط‌زیست عبارت است از همه عناصر جاندار و بی‌جان طبیعی که پیرامون انسان را فراگرفته و دارای ارتباطی متقابل هستند و این ارتباط لازمه بقا هستی می‌باشد. امروزه آلودگی-های فراوانی در جای جای نقاط کره زمین به وجود آمده است. از بین بردن آن‌ها خود نیازمند علمی خاص و پیچیده می‌باشد. این آلودگی‌ها هر یک به یک شکل بر محیط‌زیست اثر می‌گذارند. بعضی از آن‌ها شامل مواد دارویی، فاضلاب‌ها، پساب‌های صنعتی و کشاورزی، پساب‌های انسانی و آلودگی‌های شیمیایی و معدنی هستند.

آلودگی‌های معدنی شامل موارد زیادی می‌شوند که آلودگی فلزات سنگین یکی از مهمترین عوامل

سمی در آب‌ها هستند و در حال تبدیل شدن به یک مشکل اساسی در این زمینه هستند. این فلزات سنگین حتی اگر به میزان اندکی در آب موجود باشند، در طولانی مدت می‌تواند برای سلامتی خطرناک باشد، جذب این عناصر در بدن انسان، اثرات خطرناکی دارد و نیز برای آبزیان هم خطرناک است. این نوع آلودگی پرخطر اثرات زیان‌باری را برای بشریت برجای گذاشته است. فاضلاب‌های شهری و صنعتی اغلب دارای یون‌های فلزی هستند که از بین بردن این عوامل هزینه‌گزافی دارد [۴-۱].

این فلزها زمانی به طور کامل حذف می‌شوند که حضور آن‌ها به طور مناسب متوقف شده باشد و اثری از موجودیت آن‌ها باقی نمانده باشد. جذب زمانی برقرار می‌شود که فلز به صورت متمرکز قرار بگیرد، یعنی عوامل جذب بر فلز غلبه کنند. جذب به عنوان یک راه حل عالی برای تصفیه فاضلاب و پسماندهای صنعتی ثابت شده است و این فرآیند توسط افراد زیادی آزمایش شده است [۵،۶].

۱-۳- انواع آلودگی

آب مهمترین نیاز طبیعت است. امروزه تلاش‌های فراوانی در جهت بهبود عملکرد آب‌های مختلف شده است. آلودگی‌های پساب‌های صنعتی و کشاورزی باعث به وجود آمدن خلل در این آب‌ها می‌شود. از مهمترین عوامل این آلودگی فلزات سنگین می‌باشد. فلزات سنگین به میزان سمی بودنشان در گروه‌های مختلف دسته‌بندی می‌شوند که از جمله این گروه‌ها (۱) Cd, Pb, Hg، (۲) Cu, Zn, Fe, Mn و (۳) Cr, Co, Ni می‌باشد. این فلزات در آب باعث بروز بیماری‌های متفاوتی می‌شوند [۳].

تا سال ۲۰۰۰ در ایالت متحده حدود ۲ درصد از درآمد کشور صرف پاکسازی محیط‌زیست و کنترل آلودگی شده است. با توجه به کمبود آب در سال‌های اخیر کارهای زیادی برای تصفیه و استفاده مجدد از آب‌های جاری انجام شده است. در نهایت پس از سال ۲۰۰۰ این مبلغ به بیش از ۸/۲ درصد افزایش داشته است، به استثنای کشور هلند هیچ کشوری به میزان زیاد روی مشکلات محیط‌زیستی سرمایه‌گذاری نمی‌کند. هلند با در نظر گرفتن بودجه‌هایی در بخش‌های مختلف صنعتی و غیره امکان استفاده کردن مجدد از آب‌های آلوده را بهبود بخشیده است.

۴-۱- تاثیرات مخرب آلودگی

اگر آب آلوده مصرف شود، ممکن است در همان لحظه آسیبی به سلامتی وارد نشود، اما اگر به

مدت طولانی از آب آلوده استفاده گردد، سلامتی انسان به خطر می‌افتد. انواع آلودگی آب:

- فلزات سنگین ناشی از فرآورده‌های صنعتی، در نزدیکی رودخانه و دریاچه جمع می‌شوند. این

فلزات موجب مسموم شدن ماهی‌ها و میگوها می‌شد و انسان‌ها این حیوانات مسموم را مصرف

می‌کنند. فلزات سنگین می‌توانند باعث کاهش رشد، نقص در تولد و سرطان باشند.

- زباله‌های صنعتی می‌توانند باعث سرکوب سیستم ایمنی بدن، عدم باروری و مسمومیت حاد

شوند.

- آلاینده‌های میکروبی ناشی از فاضلاب می‌تواند موجب بیماری‌های عفونی از قبیل - صبه، وبا و

مرگ نوزادان شود.

- مواد آلی و مغذی باعث افزایش جلبک، کمبود اکسیژن و خفگی ماهی‌ها و دیگر موجودات زنده

دریایی می‌شود.

- ذرات سولفات ناشی از باران اسیدی می‌تواند باعث مرگ موجودات زنده آبی گردند.

- آب‌های آلوده بستر مناسبی برای رشد پشه‌ها و دیگر حیوانات می‌باشند. اگر پشه آلوده انسان را

نیش بزند می‌تواند موجب بیماری‌هایی نظیر مالاریا و تب دانگ شود.

چین یکی از کشورهای پرجمعیت جهان است که با بی‌آبی دست و پنجه نرم می‌کند و روز به

روز بر مشکل این کشور در جهت بی‌آبی و آلودگی آب‌های مصرفی افزوده می‌شود. این آلودگی آب در

چین عامل اصلی مرگ و میر می‌باشد که دولت چین تلاش‌های زیادی در این زمینه انجام داده است

[۷]. محققان روش‌های مختلفی برای تصفیه آب‌های صنعتی مختلف انجام داده‌اند.

۱-۵- روش‌های تصفیه و حذف آلودگی

برای از بین بردن پساب‌ها محققان تلاش‌های زیادی انجام داده‌اند. روش‌های مختلفی برای از بین بردن پساب‌ها وجود دارد. روش‌هایی که در حال حاضر برای تصفیه پساب‌ها استفاده می‌شود عبارت است از: ته‌نشینی، انعقاد، فلوتاسیون، رسوب، فیلتراسیون، فرایند غشا، تکنیک‌های الکتروشیمیایی، تبادل یونی، فرایندهای بیولوژیکی و شیمیایی هر کدام از آن‌ها بسته به شرایط محیط و منبع آلودگی متفاوت است. بعضی از این روش‌ها پرمخاطره و بعضی دیگر هزینه‌بر می‌باشد. بهترین روش آن است که از لحاظ هزینه و درصد راندمان بهترین شرایط را دارا باشد و بهترین عملکرد را نشان دهد [۸،۲].

برخی از ضعف‌های این روش‌ها عبارتند از: راندمان حذف کم، تولید لجن و هم‌چنین افزودن مواد شیمیایی سمی به محیط‌زیست. تکنیک‌های دیگری نیز برای تصفیه آب وجود دارد که جذب یکی از ساده‌ترین و موثرترین روش‌ها برای تصفیه پساب‌ها و فاضلاب‌ها می‌باشد. فرایند جذب برای اکثر آلودگی‌ها از جمله فلزات سنگین تاثیر بسزایی می‌گذارد.

از جمله جاذب‌های موثر برای حذف آلودگی می‌توان جاذب‌های طبیعی، ضایعات کشاورزی، زباله‌های صنعتی، زیست توده (باعث انتشار کربن می‌شود، معمولاً توده‌های بازیافتی را می‌گویند)، نانوذرات از قبیل: نانو مواد برپایه کربن، نانو مواد بر پایه فلزات نوبل، نانو مواد بر پایه اکسید فلز، نانو مواد بر پایه فریت اسپینل، نانو کامپوزیت، پلیمرهای دندریتیک و ژئوپلیمرهای پیوسته برای حذف آلاینده‌های مختلف مورد بحث قرار می‌گیرند [۹].

۱-۶- غشاها و مکانیسم آنها

کاربرد غشاها و انواع مختلف آن در مقالات تشریح شده‌اند. غشاها در تصفیه پساب‌ها و آب‌های آلوده وجود دارد که هر کدامشان به روشی صورت می‌گیرد. در دنیای امروز جداسازی در صنعت از اهمیت به سزایی برخوردار است. انجام جداسازی بدون تغییر فاز به منظور کاهش میزان انرژی مصرفی و زمان، از اهمیت به سزایی برخوردار است. به همین منظور، از اوایل قرن بیستم استفاده از

غشاهای در صنعت و آزمایشگاهها مورد توجه قرار گرفته است. برای استفاده صحیح از غشاهای ابتدا باید ویژگی های آنها را به درستی شناخت. براساس ویژگی های شیمیایی و فیزیکی دسته بندی های متفاوتی برای غشاهای معرفی شده که عبارتند از دسته بندی براساس اندازه خلل در توده غشا، بر اساس شکل خلل و فرج در غشا، بر اساس پیکربندی غشا و بر اساس نوع ماده ای که غشا از آن ساخته شده است. غشاهای را به گونه ای دیگر نیز می توان دسته بندی کرد ولی در نهایت مصرف این نوع غشا است که باعث استفاده آن در صنعت و عوامل مختلف می شود. به عنوان مثال غشاء بر اساس نوع ماده تشکیل دهنده به دو دسته تقسیم بندی می شود.

۱-۶-۱- مواد آلی

در میان غشاهای آلی، غشاهای پلیمری به سبب کاربردی بودن و صرفه اقتصادی بیشترین کاربرد را دارا می باشند. یک غشای پلیمری مناسب باید خواص مناسب برای جداسازی مورد نظر را داشته باشد. غشاهای پلیمری امروزه در طیف خاصی از جاذبها مورد استفاده قرار می گیرد. خواصی مانند سختی زنجیر پلیمری و فعل و انفعالات مناسب با ماده مورد نظر و غیره.

۱-۶-۲- مواد معدنی

این مواد به دو صورت فلزی و سرامیکی در غشاهای کاربرد دارند. غشاهای فلزی که در این غشاهای عواملی مانند خوردگی و اکسید شدن طی فرایند اهمیت دارد. به همین دلیل، اغلب این غشاهای از جنس فلزات مقاومی مانند پلاتین و پالادیم هستند که در مقیاس اقتصادی نیست. این غشاهای نیز در موارد به خصوصی مورد استفاده قرار می گیرند. غشاهای سرامیکی که این غشاهای برعکس غشاهای پلیمری قابل استفاده در محیطهای اسیدی و حلالهای قوی است و همچنین در دماهای بالا پایدار است. این غشاهای از مواد معدنی مختلفی ساخته می شود و با ترکیب با عوامل دیگر می توان میزان راندمان آن را افزایش داد.

از جمله این غشاهای می توان به آلومینیوم اکسید و تیتانیوم اکسید اشاره کرد. در مورد غشاهای مایع همچنان مطالعات روی این نوع غشاهای در حال انجام است. به طور ساده طبق تعریف غشاهای

است که بین دو فاز ماده قرار می‌گیرد و کنترل کننده انتقال بین دو فاز است. حال اگر این ماده میانی مایعی غیرقابل امتزاج با سیال‌های مجاور باشد، آن را غشای مایع می‌نامند غشاهای مایع در مصارف خاص استفاده می‌شود و توجه ویژه‌ای به این دسته از غشاها شده است و روز به روز بر کیفیت آن‌ها افزوده می‌شود. [۱۰-۱۲]

۷-۱- جذب و فرآیند جذب سطحی

جذب فرایندی فیزیکی یا شیمیایی است که طی آن اتم‌ها، مولکول‌ها یا یون‌ها در توده ماده اعم از گاز، مایع یا جامد جذب می‌شود. جاذب‌ها باید از مقاومت و سختی خوبی برخوردار باشند تا در اثر حمل و نقل و همچنین در اثر وزن خود در بستر خرد نشوند. در گذشته استفاده از کربن فعال تنها محدود به تصفیه آب‌های آشامیدنی بود. طی دو دهه اخیر با توجه به توانایی‌ها و پتانسیل‌های این ماده جاذب و نیاز به کیفیت بالاتر خروجی فاضلاب تصفیه شده، به بررسی عمیق و گسترده از فرآیند جذب سطحی روی کربن فعال در تصفیه فاضلاب منجر شده است. دو مکانیزم اصلی برای جذب سطحی به صورت فیزیکی و شیمیایی وجود دارد.

۱-۷-۱- جذب فیزیکی

در جذب سطحی فیزیکی، مولکول‌ها بوسیله نیروهای واندروالسی به سطح ماده جاذب می‌چسبند.

۱-۷-۲- جذب شیمیایی

در جذب شیمیایی، واکنش شیمیایی بر روی سطح انجام می‌شود و مولکول‌های گاز با پیوندهای شیمیایی نسبتاً قوی به سطح نگه داشته شده‌اند. در فرایند تشکیل پیوند با ماده جاذب، مولکول‌هایی که بطور شیمیایی جذب شده‌اند، دچار تغییر آرایش الکترونی درونی می‌شوند. پیوندهای درون بعضی از مولکول‌ها کشیده یا ضعیف شده و حتی پیوند بعضی از آنها شکسته می‌شوند.

۸-۱- ایزوترم و سینتیک فرایند جذب

ایزوترم جذب رابطه‌ای ریاضی (تجربی یا تحلیلی) است که مقدار تعادلی ماده جذب شده بصورت

شیمیایی یا فیزیکی بر روی سطح یک جامد معین را با تغییرات یک پارامتر در دمای ثابت بیان می‌کند. برخی از متداول‌ترین مدل‌های ارائه شده برای ایزوترم‌های جذب عبارتند از:

- ایزوترم جذب لانگمویر
- ایزوترم جذب BET
- ایزوترم جذب تمکین
- ایزوترم جذب فروندلیچ

سینتیک شیمیایی، که به عنوان سینتیک واکنش نیز شناخته شده است، مطالعه بر روی سرعت یا نرخ فرایندهای شیمیایی است. سینتیک شیمیایی تحقیقات و بررسی‌هایی است که شرایط آزمایشگاهی گوناگون را بر سرعت یک واکنش شیمیایی توضیح می‌دهد. چرا که شرایط مختلف آزمایشگاهی از جمله دما، رطوبت و غیره می‌تواند بر مکانیزم واکنش و حالت‌گذار آن اثر بگذارد. همچنین سینتیک شیمیایی ساخت مدلی ریاضی از واکنش است که می‌توان به وسیله آن، ویژگی‌های یک واکنش شیمیایی را توضیح داد.

۱-۹- ضرورت انجام تحقیق

آب‌های آلوده صنعتی از مخرب‌ترین نوع آلودگی‌های محیط‌زیستی مربوط به آب می‌باشد. پساب‌ها در بسیاری از صنایع نظیر پالایشگاه‌های نفت، پتروشیمی‌ها، صنایع غذایی، چرم‌سازی و صنایع معدنی و کارخانجات نساجی تولید می‌گردند. آلاینده‌های موجود در پساب خروجی از این قبیل کارخانجات می‌بایست پیش از تخلیه به محیط‌زیست، حذف گردد. یکی از راه‌های انجام این کار استفاده از مواد طبیعی و معدنی مانند رس‌ها از جمله کائولینیت (اصلاح ظرفیت جذب توسط افزودن مواد دیگر به آن) است.

۱-۱۰- بیان مسئله

در چند سال اخیر توجه مجامع دانشگاهی و صنعتی در کشورهای مختلف به تهیه ماده‌ای جهت

تصفیه آب‌های صنعتی و غیرصنعتی جلب شده‌است. علاوه بر آن تحقیقات و مقالات مختلفی در همین راستا در بخش‌های مختلف صنعت در داخل و خارج از کشور انجام شده است. مواد معدنی زیادی در این راستا استفاده شده است که هر کدام از آنها سهم عمیقی در این صنعت ایجاد کرده است. کائولینیت یکی از مواد معدنی است که به طور خالص، ترکیبی و یا به طور اصلاح شده مصرف زیادی در صنعت دارد کائولینیت یک کانی رسی است که در صنایع مختلف معدنی و شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. کائولینیت یکی از عوامل شیمیایی مورد استفاده در صنعت است که می‌تواند برای تصفیه و فیلتر با هزینه کم مصرف شود. از کائولینیت به عنوان عامل مناسب در تصفیه پساب‌ها و آب‌های آلوده به مواد نفتی استفاده می‌شود. با توجه به اینکه این ماده معدنی به وفور در معادن استان خراسان جنوبی یافت می‌شود، محصولی مناسب برای تشکیل ماده‌ای ارزان قیمت برای تصفیه امولسیون آب و نفت، پساب‌های معدنی و نساجی می‌باشد.

این ماده معدنی در این استان با درصد خلوص بالا و مقدار فراوان وجود دارد. در این مرحله آماده‌سازی کائولینیت ضمن تلفیق با عنصری همچون لانتان که در میان عناصر نادر خاکی مقرون به صرفه‌ترین است، برای ساخت پودر کائولینیت اصلاح شده انجام می‌شود. همچنین پودر تولید شده حاوی نانو لوله های کربنی (CNTN) به منظور جذب بیشتر آلاینده‌ها می‌باشد. نانولوله‌های کربنی تاثیر فراوانی در تصفیه و جذب آلودگی دارند. این نانولوله‌ها در انواع مختلفی وجود دارند که هر کدام از آنها برای مصارف مختلف استفاده می‌شود. با عامل دار کردن این نانو لوله‌ها اتصال آن‌ها به مواد معدنی میسر خواهد شد. در نتیجه غشا تولید شده از این روش توانایی مقاومت در برابر فرسایش و فشار را دارد. این غشا نیز می‌تواند به صورت پودر استفاده گردد و جذب را هرچه بهتر انجام دهد.

۱-۱- ساختار تحقیق

روش تحقیق در این پروژه به ترتیب شامل موارد زیر است:

- ۱- مطالعات کتابخانه‌ای و مطالعه مقالات در منابع معتبر علمی.
- ۲- تهیه و آماده‌سازی مواد شیمیایی (کائولینیت، لانتانیم نترات، اتانول، دی متیل فرماید، ۳-

آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان، نانولوله کربن، هیدروکلیریک اسید، دولومیت، آهک) جهت آماده-
سازی کائولینیت سبز و تهیه پودر جاذب.

۳- جداسازی آلاینده‌های موجود در پساب‌های صنعتی با استفاده از جاذب غشا مانند و رشته‌ای
کائولینیت متخلخل تلفیق یافته با لاتان.

۴- تجزیه و تحلیل نتایج.

۵- استخراج مقاله و تهیه گزارش نهایی.

۱-۱۲- جمع بندی

با توجه به مقدمه بیان شده در خصوص محیط‌زیست و عوامل ایجاد آلودگی که از مهمترین عوامل
و مشکلات امروزه بشریت می‌باشد، در فصل دوم نگاهی به فرایندهای تصفیه این آلاینده‌ها به روش‌های
مختلف خواهد شد. از تمامی این روش‌های انجام شده نتیجه‌برداری شده و بهترین مکانیسم و طراحی
ممکن جهت تصفیه استخراج شده است. در فصل دوم به مرور منابع بیشتر در خصوص کارهای انجام شده
در تصفیه و حذف آلودگی پرداخته خواهد شد.

مروری بر تحقیقات گذشته

در این فصل به بررسی روند چگونه شکل‌گیری ماده جاذب و تفسیر فرآیند تصفیه پرداخته خواهد شد. قبل از هر چیزی توضیحاتی در خصوص آلودگی‌ها و میزان آن در طبیعت ارائه شده است. پس از آن به تک‌تک مواد استفاده شده در پودر جاذب پرداخته و هر کدام را مورد بررسی قرار داده و روش‌های ساخت و آنالیزها و تاثیر این مواد را در شکل‌گیری و نتیجه‌دهی هر چه بهتر پودر جاذب مربوط به تحقیق حاضر عنوان خواهد شد.

۲-۲- پژوهش‌های انجام شده در محیط‌زیست برای از بین بردن آلودگی پساب‌ها و فاضلاب

پژوهش‌های زیادی در محیط‌زیست برای از بین بردن آلودگی پساب‌ها و فاضلاب در سطح جهانی انجام شده است. آلودگی فلزات سنگین به صورت انبوه تبدیل شده، که مطالعات اندکی در خصوص بعضی از فلزات سنگین در آب باران توسط لیکسون ژانگ و همکاران انجام گرفت. این مطالعات به صورت گسترده در قسمت‌های مختلف انجام گرفت و میزان آلودگی آب‌ها و محیط‌ها اندازه‌گیری شد [۱۳].

در بعضی موارد توجه زیادی به میزان این آلودگی‌های پساب شده است و وسعت این آلودگی‌ها در شرایط مختلف توسط کاوشیک و همکاران بررسی و گزارش شده است. این آلودگی‌ها هر یک به نوعی بر روی محیط‌زیست اطراف خود اثر می‌گذارد [۱۴]. برای از بین بردن این آلودگی‌ها روش‌های مختلفی استفاده شده است. یکی از روش‌هایی که برای حذف این آلودگی استفاده شده است، روش فوم بیوپلیمر است که توسط الندرسن و همکاران در سال ۲۰۱۸ بررسی شده است. این روش تاثیر چشمگیر در حذف آلودگی داشته و این فوم‌ها با شرایط مختلف در این روند تاثیر گذاشته‌اند [۱۵].

به دلیل افزایش این آلودگی و کمبود محل برای تخلیه فاضلاب تنها راه چاره استفاده مجدد از این پساب‌ها و تصفیه آن می‌باشد. کارولین و همکاران (۲۰۱۷) با بررسی طرح‌های مربوط به فن‌آوری درمان و ظرفیت جذب، این مطالعات را انجام داد و به این نتیجه رسید که نسبت به روش‌های انعقاد

آلاینده، شناور کردن لجن و پساب، جذب جایگزین امیدوار کننده‌ای برای تکنیک‌های معمول حذف فلزات سنگین است. او پس از بررسی و مطالعه تمامی این روش‌ها با فرایند جذب توانست به نتیجه مطلوبی برسد [۱۶].

۲-۳- استفاده از مواد معدنی برای تصفیه پساب

با توجه به عملکرد مواد طبیعی در تصفیه پساب‌ها اقدامات موثری در استفاده از مواد معدنی در این مورد به وجود آمد که هر روش تاثیر چشمگیری بر روند تصفیه به صورت موثر داشته است. برخی از دانشمندان تصمیم گرفتند از مواد معدنی برای تصفیه پساب استفاده کنند که خالدسلیم و همکاران موفق به طراحی فیلتر شن و ماسه منگنز بوسیله دیگر مواد معدنی شد که تاثیر شگرف و بالایی را در جذب یون های Zn و Pb داشت. این فیلتر بعدها با تغییرات دیگری توانست تاثیرات بیشتری بر این روند بگذارد و خاصیت قابل توجهی داشته باشد [۱۷].

در ادامه این تحقیقات انجام شده توسط محققین و بررسی مقالات کار شده در این خصوص فووانگ ۲۰۱۱ با در نظر گرفتن آلاینده‌های آلی خطرناک و فلزات سنگین به عنوان مهم ترین مسائل زیست‌محیطی که این روزه بشر با آن دست و پنجه نرم می کند، به بررسی روش‌های تبادل یونی، جذب و فلیتراسیون غشایی پرداخت. او تمامی پارامترهای حاکم را در نظر گرفت. وی جذب با جاذب‌ها را به عنوان یک روش موثر و اقتصادی عنوان کرد که در فناوری حاکم، یون‌های فلزی سنگین با راندمان بالا هم می‌تواند به بهترین شکل ممکن حذف کند [۱۸].

۲-۴- استفاده از لانتان و نانولوله کربنی در فرایند جذب

در سال ۲۰۰۲ امر یاووز و همکاران بر روی حذف فلزات سنگین مانند مس، منگنز، کبالت، نیکل از محلول آبی با استفاده از کائولینیت خام تحقیقات و آزمایشاتی را بررسی کردند. امر یاووز

جذب یون‌ها را توسط ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ بررسی کرد و مشخص شد که برای حذف مقدار کمی از فلزات سنگین، از کائولینیت استفاده می‌شود که راندمان بالایی را نیز دارد [۱۹].

همچنین ژائووهی تحقیقات فراوانی را در زمینه استفاده از کائولینیت انجام داد وی با انجام روش تراکم بر روی سطح هیدروکسید (۱۰۰) کائولینیت نشان داد که جذب اتم‌های جیوه، کادمیم، مس و نیکل به ترتیب بر روی کائولینیت بیشتر است در این تحقیق توزیع شار و تراکم الکترون‌ها نیز در این آزمایش‌ها مورد بررسی قرار گرفته است [۲۰].

در ادامه این بررسی‌ها استروچک و همکاران با ساخت ماده جدید به نام هیبرد رسی در داخل سطح آلومینول که در برابر هیدرولیز نیز مقاوم شده جذب عنصر روی را بررسی کرده است. او نیز نشان داد که مواد معدنی رسی تاثیر و اهمیت فراوانی در جذب فلزات سنگین دارد [۲۱].

در سال ۲۰۱۳ جین و همکاران با انجام آزمایش‌هایی، با حذف کروم از محلول آبی توسط کائولینیت اصلاح شده، توانست محیط آبی را پاکسازی نماید. آن‌ها اصلاح کائولینیت طبیعی را با هگزا دسیلتری متیل آمونیوم کلرید انجام دادند و راندمان این آزمایش را نسبت به استفاده از کائولینیت خام افزایش دادند [۲۲]. از لانتان نیز برای جذب و تصفیه استفاده می‌شود. در سال ۲۰۱۳ زی و همکاران با کانسار زئولیت و کسری از هیدروکسید لانتانیوم و با استفاده از خاکستر زغال در جذب و بازیابی فسفر اقدام کرد. تمامی این موارد به لانتان در جهت مثبت این فرآیند کمک کرد [۲۳].

پس از آن برای جذب بهتر و بالاتر فلزات سنگین از نانو لوله‌های کربنی که در انواع مختلف تک لایه و چند لایه و غیره نیز استفاده شده است. مشهدهزاده و همکاران در سال ۲۰۱۸ مطالعاتی بر جذب نیکل، مس، کادمیوم و نقره با نانو لوله‌های روی و گرافن که ساختاری شبیه به نانو لوله دارد و تفاوت آن در شکل مسطح آن است. گرافن‌ها گونه‌های از نانو‌ها هستند که سطح آن‌ها بدون هیچ تغییری نسبت به

نانولوله‌ها شکل گرفته است در صورتی که نانو لوله‌ها، لوله‌ای و استوانه‌ای شکل است. در این تحقیق مشهودزاده به این نتیجه رسید که نانو لوله‌های کربن رفتار جذبی بیشتری نسبت به صفحه‌های گرافن دارد و گرافن جاذب مناسبی به نظر نمی‌رسد [۲۴].

۲-۵- فرایند حذف فلزات سنگین از گذشته تا زمان حال

روش معمول برای حذف فلزات سنگین برای سال‌های متوالی، رسوبدهی و رسوبگذاری هیدروکسیدهای فلزی و ضخیم شدن یا فیلترکردن لجن بوده‌است. بیشتر این آبکاری‌ها در صنایع در ایالات متحده و در برزیل انجام می‌شده‌است، برای مثال، در این کشورها پساب خود را با تخلیه بار که روشی برای حذف آلودگی می‌باشد تصفیه می‌کنند. این روش از دیدگاه فنی، محدودیت‌های متعددی را شامل می‌شود از جمله می‌توان ناپایداری شیمیایی از رسوبات و تشکیل حجم زیادی از لجن‌های سخت برای فیلتر کردن و غیره را نام برد. در سال ۱۹۹۷ روبیو و تسله و همکاران بر روی حذف فلزات سنگین روی، مس و نیکل از محلول‌های رقیق توسط فرآیند فلورسانس جاذب در مقیاس آزمایشگاهی مطالعاتی انجام داده‌اند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که تقریباً حذف بیش از ۹۸ درصد یون‌های فلزی سنگین با استفاده از رسوب $Fe(OH)_3$ انجام گرفته است. کارایی فرآیند بستگی به محلول و اثربخشی تجمع آن دارد. به علت جذب بالای جاذب مقدار استفاده از آن به مقدار کمی بوده است [۲۵].

مواد معدنی فسفات توانایی جذب فلزات سنگین را دارند و جذب یون‌های سنگین فلزات سرب، مس و روی در سال ۱۹۹۹ توسط پراساد و همکاران با استفاده از فسفر و کربنات مورد مطالعه قرار گرفت. در آن زمان محققین زیادی بر روی حذف فلز سرب و مس که از گونه فلزات خطرناک هستند مطالعات و تحقیقات انجام داده‌اند، نتایج زیادی بر پایه حذف اینگونه فلزات بامواد معدنی انجام شده‌است که هر کدام از آن‌ها منبعی روشن و قابل استفاده برای تحقیقات بعدی می‌باشد. در این تحقیق در جذب هر چه بهتر این یون‌ها تلاش و فعالیت شده‌است. سنگ آهک جذب شده سنگ فسفات پایدار است و به‌وسیله شستشوی فلزات سنگین در زمان معینی برای محیط زیست تهدید محسوب نمی‌شود [۲۶].

فرآیندهای متعدد برای حذف فلزات سنگین حل شده، از جمله تبادل یونی، رسوب، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس و الکترولیز وجود دارد. استفاده از مواد ارزان قیمت کم هزینه به عنوان جذب کننده‌های بالقوه برای حذف فلزات سنگین اخیراً تأکید شده است که اردم و همکاران در سال ۲۰۰۴ رفتار جذب زئولیت‌های طبیعی (کلینوپتیلولیت) عناصر کادمیم، مس، روی و منگنز مورد بررسی قرار داده‌اند. در ارزیابی یونی، مشخص شده است که در هر محدوده غلظت، نسبت جذب فلزات با داده‌های ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ و غیره مطابقت دارد. مشخص شد که پدیده جذب بستگی به تراکم بار و قطر یون هیدراته دارد. با توجه به مطالعات تعادل، توالی این یون‌ها می‌تواند به صورت $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ در نظر گرفته شود. این نتایج نشان می‌دهد که زئولیت‌های طبیعی پتانسیل بالایی برای حذف گونه‌های کاتیونی فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی دارند [۲۷].

فلزات سنگین مانند کادمیوم، سرب، نیکل و روی را می‌توان از آب با استفاده از جذب کننده‌هایی از جمله کربن نانو پرس و کربن فعال تجاری حذف کرد. میزان حذف ممکن است با انتخاب صحیح مناسب افزایش یابد. روپارولیا و همکاران در سال ۲۰۰۷ در این مطالعه جذب فلزات سنگین بر روی نانومواد کربنی بومی سنتز شده مورد مطالعه قرار داده‌اند. فعال‌سازی و حذف کاتالیزور توسط HNO_3 و KOH به دست آمده است. ایزوترم‌های دسته‌ای برای فلزات مختلف سنگین با استفاده از کربن نانو پرس و کربن فعال تجاری که به طور گسترده‌ای برای جذب فلز مورد استفاده قرار می‌گیرند، نشان می‌دهد که کربن نانو پرس دارای ظرفیت جذب بالاتر و جذب انرژی بیشتر است. عملکرد برتر کربن نانو پرس به عنوان یک جذب کننده ممکن است به علت ساختار نانوذرات منحصر به فرد آن باشد. این مقادیر به طور قابل توجهی بالاتر یا قابل مقایسه با آن‌هایی است که برای نانولوله‌های کربنی توسط محققین مختلف گزارش شده است. بنابراین، نانو کربن دارای پتانسیل خوبی برای استفاده در کاربردهای تصفیه آب است [۲۸].

در سال ۲۰۱۱ سدیری و همکاران اثر ناخالصی‌ها بر حذف فلزات سنگین توسط سنگ‌های طبیعی در محلول‌های آبی با ارزیابی عوامل مختلف شامل غلظت آهک، pH، زمان تماس و دما مورد بررسی قرار دادند. چهار نمونه طبیعی سنگ آهک که از بستر سنگ آهک کمپانی ماستریختین^۱ در تونس جمع آوری شده بود، به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش‌های جذب نشان می‌دهد که راندمان حذف بالا می‌تواند به دست آید. نمونه‌های سنگ آهک حاوی ناخالصی‌ها، مانند سیلیکا، اکسید آهن / اکسید آلومینیوم و انواع مختلف مواد معدنی رس، نشان دهنده ظرفیت جذب‌پذیری، نزدیک شدن به حذف کامل در برخی موارد است. در نهایت نتایج این مطالعات و نتایج تطبیقی زمان جاری و گذشته نشان می‌دهد که آهک‌های کمپانی ماستریختین از شمال تونس منابع طبیعی امیدوار کننده‌ای هستند که می‌تواند به طور موثر برای حذف فلزات سنگین از پساب استفاده شود و دارای مقادیر بالاتری از سیلیکا و اکسید آهن / آلومینیوم هستند، جذب‌کننده‌های امیدوارکننده برای حذف موثر فلزات سنگین سنگین از فاضلاب می‌باشند [۲۹].

چن و همکاران یک آمینواسید معدنی (SMA) توسط روش‌های مکانیکی شیمیایی یک مخلوط جامد حاوی ایلیت، وولاستونیت، گچ، آهک و پودر دولومیت به ترتیب با جرم مولی ۱: ۱: ۱: ۱۲: ۳ تهیه کردند و پتانسیل SMA برای حذف یون‌های کادمیم و سرب از محلول آبی به روش دسته‌ای مورد بررسی قرار گرفت. از تحقیق، نتیجه گرفته شده است که SMA می‌تواند یک ابزار مفید برای محیط زیست، ارزان و موثر برای حذف مقدار زیادی از یون‌های کادمیم و سرب سمی از اکوسیستم‌های آبی می‌باشد [۳۰].

۲-۶- جمع بندی

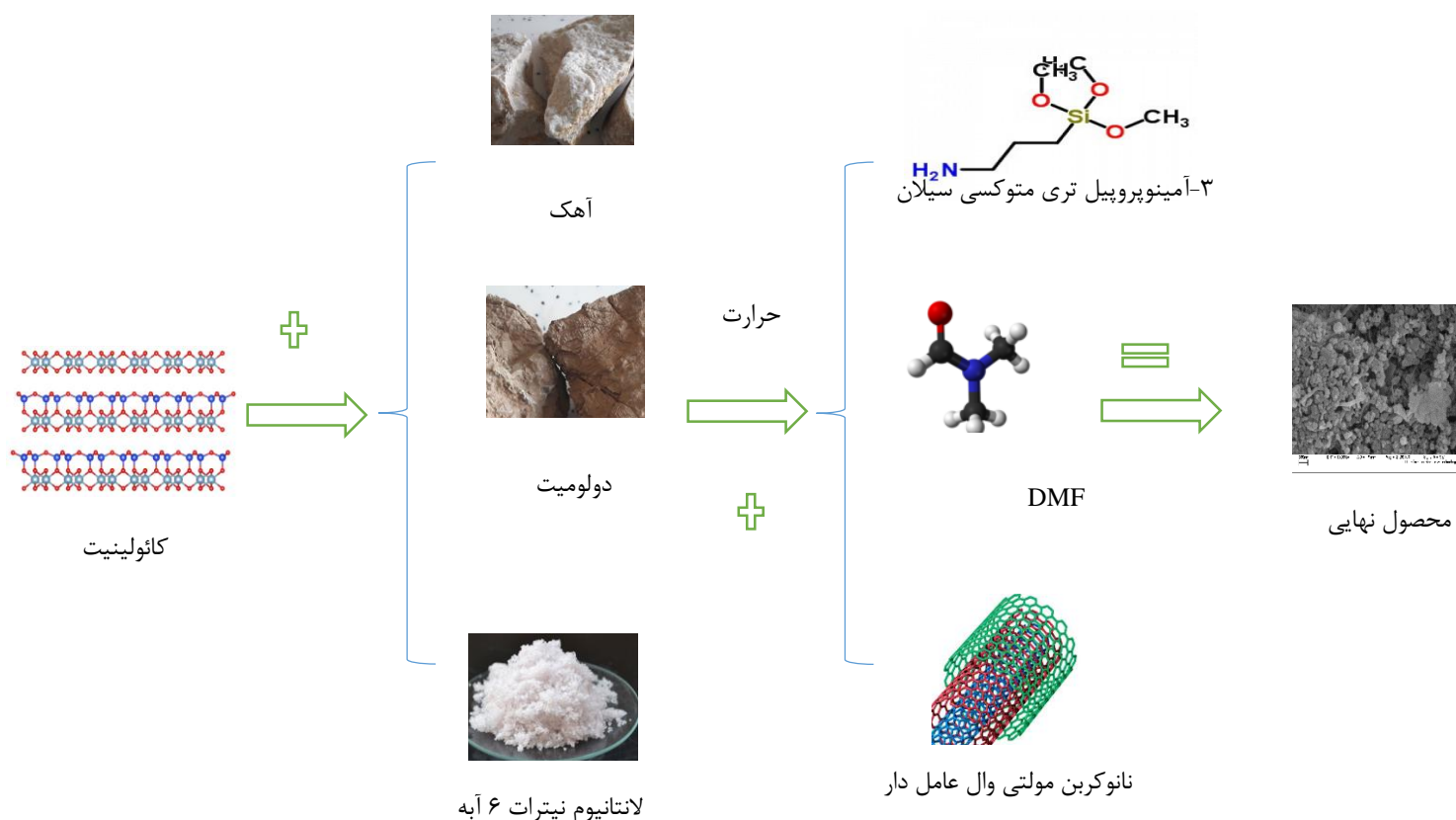
با توجه به تحقیقات انجام شده در خصوص تصفیه و حذف آلاینده‌های آب به ویژه یون‌های فلزی سنگین و همچنین استفاده از مواد معدنی برای حذف این نوع آلاینده‌ها، در ادامه به تحقیق و جستجو در خصوص ماده معدنی ارزان قیمت اصلاح شده و مفید برای این فرایند پرداخته شده است. در فصل

^۱Maastricht

آینده به چگونگی اصلاح کائولینیت، تاثیر این اصلاح بر فرایند جذب یون‌های فلزی سنگین از پساب، ایزوترم، سنتیک و ترمودینامیک فرایند جذب پرداخته شده است.

مطالعات آزمایشگاهی

در این فصل تحقیقات و مطالعات آزمایشگاهی بر روی کائولینیت اصلاح شده انجام شده است و با توجه به خصوصیات و ویژگی‌های غشاها و پودرهایی که برای حذف آلودگی مورد استفاده قرار می‌گیرد، مطالعات جهت شناسایی بر روی ماده معدنی کائولینیت اصلاح شده صورت گرفته است. با توجه به اینکه کائولینیت یک ماده معدنی ارزان قیمت می‌باشد می‌توان پودرهایی تهیه کرد که هزینه‌های هنگفت حذف آلودگی را کاهش دهد. از این رو استفاده از مواد ارزان قیمت در تهیه پودر جاذب مورد اهمیت است. لانتان باعث مقاومت هرچه بیشتر این ماده در فرآیند جذب می‌شود و افزودن نانولوله کربن نیز در امر تصفیه نقش مهمی را ایفا می‌کند. در این تحقیق تهیه پودر جاذب به کمک انواع تکنیک‌های شیمیایی و فیزیکی انجام شده است. شکل ۳-۱ فرآیند تهیه این جاذب اصلاح شده را به طور خلاصه و کامل نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱: مراحل تهیه پودر به صورت شماتیکی.

۳-۲- مواد مورد استفاده

برای انجام آزمایش‌ها جهت تهیه پودر جاذب موارد زیر استفاده شده است. تمامی مواد شیمیایی ساخت شرکت مرک آلمان و مواد معدنی تهیه شده از مرغوبترین معادن خراسان می‌باشد.

- لانتانیم نیترات ۶ آبه،
- کائولینیت مرغوب،
- دولومیت،
- آهک،
- اتانول،
- ۳-آمینو پروپیل متوکسی سیلان،
- DMF (دی متیل فرماید)،
- نانولوله کربن مولتی‌وال عامل‌دار،
- اسید سولفوریک،
- سولفات مس،
- سولفات سرب،

۳-۳- تجهیزات مورد استفاده

- دماسنج،
- بن ماری،
- ستون تقطیر و شلنگ،
- قیف و کاغذ صافی،
- کوره،
- دستگاه pH متر،

- همزن مغناطیسی،
- ترازوی دیجیتالی،
- سانترفیوژ،
- بشر با حجم‌های متفاوت،
- دستگاه اولتراسونیک،
- آون،
- هیتر،
- سیستم ریفلاکس،
- همزن برقی،
- استوانه مدرج،
- ارلن،
- بالن ته‌گرد،
- سنگ‌شکن فکی،
- سنگ‌شکن استوانه‌ای،
- دستگاه جذب اتمی،
- دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)،
- دستگاه فلورسانس اشعه ایکس (XRF)،
- دستگاه SEM،
- دستگاه طیف FT-IR.

۳-۴- روش های تجربی

۳-۴-۱- روش نمونه برداری و خردایش آن

خاک کائولینیت استفاده شده در آزمایش از نوع مرغوبترین کائولینیت موجود در معدن کائولینیت خراسان جنوبی است. خراسان جنوبی از مناطق کلیدی دارای معادن خاک رس از جمله کائولینیت و بنتونیت است.



شکل ۳-۲: نمونه کائولینیت تهیه شده از معدن خراسان جنوبی.

نمونه سنگ کائولینیت گرفته شده در آزمایشگاه فرآوری مواد معدنی دانشگاه صنعتی شاهرود توسط سنگ شکن فکی و سنگ شکن استوانه‌ای به ابعاد کوچکتر خرد شد. سپس توسط شیکر و سرنده ۲۰۰ مش ابعاد کوچکتر از ۲۰۰ مش جدا شده و در روند آزمایش قرار داده شد.

۳-۴-۲- نتایج آنالیز کائولینیت

کائولینیت اولیه برای سنجش میزان مواد باطله و بررسی مناسب بودن شرایط استفاده از آن در فرایند آزمایش مورد آنالیز قرار گرفت.

۳-۴-۱- آنالیز XRF کائولینیت

آنالیز XRF در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی شاهرود با دستگاه XRF-۱۸۰۰ شرکت سازنده Shimadzu-japan تحت شرایط دستگاه و مولد اشعه ایکس $V=20v$ ، $A=5Ma$ و Atmosphere:vac انجام شده است. باتوجه به شرایط آزمایش استفاده از کائولینیت مرغوب نتیجه بهتری را در راستای هدف پروژه ایجاد می کند چون کائولینیت نامرغوب دارای ناخالصی است و راندمان فرآیند جذب را کاهش می دهد. به همین دلیل کائولینیتی که آلومینیوم بالا و سیلیس کمتری را دارد کائولینیت مرغوبتری خواهد بود زیرا سیلیس کمتر هزینه خردایش کمتری دارد. باتوجه به آنالیز XRF این نتایج از ماده معدنی کائولینیتی که از معادن خراسان جنوبی تهیه شده بود به دست آمد.

جدول ۳-۱: آنالیز XRF کائولینیت تهیه شده از معدن خراسان جنوبی.

Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂
۰.۵۳	۰.۰۱	۰.۰۸	۱.۰۴	۴.۳۸	۰.۶۲	۴۷.۹۵
Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	SrO	PbO	Rb ₂ O	LOI
۳۰.۹۰	۰.۲۸	۰.۲۱	۰.۰۵	۰.۰۶	۰.۰۳	۱۳.۸۶

۳-۵- روش های آزمایشگاهی

پس از تهیه ماده اولیه برای انجام آزمایش، روش هایی جهت اصلاح ماده برای تصفیه پساب انجام گرفت که در ادامه به توضیح تک تک این مراحل پرداخته می شود.

۳-۵-۱- حرارت دادن کائولینیت (مرحله اول)

کائولینیت ماده معدنی ارزان قیمت است که در صنعت سرامیک استفاده می شود. برای مثال، به عنوان یک پرکننده در محصولات لاستیکی طبیعی و مصنوعی برای افزایش قدرت، مقاومت سایشی و

سختی و یا به عنوان یک پوشش روی سطح کاغذ برای تصاویر عکاسی نقطه‌ای استفاده می‌شود [۳۲،۳۱].

کائولینیت به عنوان یک ماده برای غشای معدنی نامناسب است. برای غلبه بر این مشکل، کائولینیت را تحت یک درجه حرارت بیشتر از ۱۵۰۰ درجه به مولیت (۳۰۰۰۲۰۲۰۰۰۰۲) تبدیل می‌شود [۳۴،۳۳]. این دما برای تبدیل کائولینیت در نظر گرفته شده است چون کائولینیت دارای فاز کریستوبالیت است که باعث آسیب رساندن به محصول نهایی و خواص مکانیکی می‌شود و باعث کاهش مقاومت آن در برابر خوردگی قلیایی در دمای بالا می‌شود. در نهایت، جداسازی فاز کائولینیت در کریستوبالیت کریستالی در ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد رخ می‌دهد [۳۵].

۳-۵-۲- افزودن مواد معدنی دیگر (مرحله دوم)

در آزمایش‌های مختلف، برای بالا بردن کیفیت از مواد کمکی دیگری استفاده می‌شود. در اینجا از مواد معدنی دیگر جهت انجام این امر استفاده شده است. افزودنی‌هایی مانند دولومیت و CaO , MgO و $CaCO_3$ به جداسازی این فرایند کمک کرده است [۳۷،۳۶].



شکل ۳-۳: نمونه آهک استفاده شده.

برای این آزمایش آهک و دولومیت همانند روش خردایش کائولینیت به ابعاد ۲۰۰ میکرون خرد شد و با نسبت تناسب به ترتیب ۲:۷ و ۱:۷ باپودر کائولینیت میکس شد و برای همگن‌سازی و کمک به

جداسازی فرآیند مذکور این پودر به مدت زمان یک ساعت در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد داخل کوره تحت حرارت قرار داده شد.



شکل ۳-۴: نمونه دولومیت استفاده شده.

۳-۵-۳- دوپ لانتانیم نیترات ۶ آبه با کائولینیت (مرحله سوم)

در این قسمت لانتانیم نیترات ۶ آبه ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) با پودر به دست آمده دوپ شد. مقداری لانتانیم نیترات به آب مقطر و اتانول که به میزان برابر از هر محلول به دست آمده $v/v=1:1$ افزوده شد. سپس کائولینیت به محلول اضافه شد و برای مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد، که در شکل ۳-۵ می توان آن را مشاهده کرد. ماده به دست آمده در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد برای ۱۲ ساعت و سپس در ۱۲۰ درجه سانتیگراد برای ۱۲ ساعت دیگر خشک شد. پس از آن ۶ ساعت در ۶۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. افزودن لانتانیم علاوه بر پوشش و کمک به کائولینیت به بهبود عملکرد خوردگی نیز کمک می کند. در این حالت می توان از پودر نهایی در شرایطی که خوردگی در درجه بالایی قرار دارد بدون تاثیر گرفتن از شرایطی که در آن قرار دارد استفاده کرد [۳۷،۳۶].

¹Doped



شکل ۳-۵: دوپ شده بالانتان.

۳-۵-۴- روش اصلاح کائولینیت با یک عامل سیلان (مرحله چهارم)

در ادامه باید نانو لوله کربنی به پودر به دست آمده که به اصطلاح به آن رس گفته می‌شود، متصل شود. برای انجام این قسمت از آزمایش باید یک عامل برای اتصال پودر و نانو لوله ایجاد کرد. در این قسمت از آمینو پروپیل تروتوکسی سیلان برای این اتصال استفاده شده است. مقداری از سیلان در اتانول ۷۰ درصد دیسپرس می‌کنند و به آن محلول اسید هیدروکلریک اضافه می‌گردد. در ظرف دیگری، مقداری ماده معدنی (کائولینیت) در ۱۰۰ میلی لیتر آب پخش می‌شود. دو مخلوط به هم اضافه می‌شود و در عرض ۱۵ دقیقه تحت دستگاه اولتراسونیک قرار داده می‌شوند. مخلوط حاصل در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت با یک همزن مغناطیسی حرارت داده شد و رسوب از فیلتر عبور کرد و با ۵ میلی لیتر آب و ۳ میلی لیتر الکل شسته شده است. رسوب در ۱۰ میلی لیتر الکل پراکنده شد و به مدت ۱۵ دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت. رسوب را با ۵ میلی لیتر آب و ۳ میلی لیتر الکل شسته و صاف

^۱Clay

^۲Disperse

شده و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد خشک شد. عامل سیلان آمینو پروپیل تری توکسی سیلان است.

۳-۵-۵- روش افزودن نانو لوله کربن به سیلان (مرحله پنج)

هدف از افزودن نانو لوله کربنی ایجاد غشاء میکروبی از پودر تهیه شده توسط کائولینیت و دیگر مواد معدنی بوده است. نانولوله‌های کربنی به علت دارا بودن خواص فیزیکی برجسته‌ای چون مساحت سطحی بسیار بالا، استحکام مکانیکی زیاد با وجود وزن بسیار سبک، پایداری دمایی و شیمیایی بالا، آنها را به کاندیدی ایده‌آل برای واکنش‌ها می‌شناسند [۳۸]. به همین دلیل در ادامه روند این آزمایش نانو لوله کربنی را می‌توان با انجام روش‌هایی به پودر clay به اصطلاح چسباند. برای این کار، کمی سیلان اصلاح شده مرحله قبل را به چند میلی لیتر دی متیل فرمالید اضافه کرده و به مدت ۴۵ دقیقه تحت اولتراسونیک قرار می‌گیرد. سپس مقدار اندکی نانولوله کربنی^۳ به آن افزوده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد رفلاکس شد. رسوب صاف با آب شسته شد و در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد در ۲۴ ساعت خشک می‌شود. ماده مورد استفاده در این بخش نیز، نانولوله‌های استفاده شده نانولوله‌های کربنی چند سلولی کربوکسیلیک عامل دار^۴ بود. در نهایت برای اطمینان از این اتصال آنالیزهای مختلف به خصوص آنالیز FT-IR انجام می‌گردد.

^۱APTMS

^۲DMF

^۳CNTN

^۴COOH-MWCNT

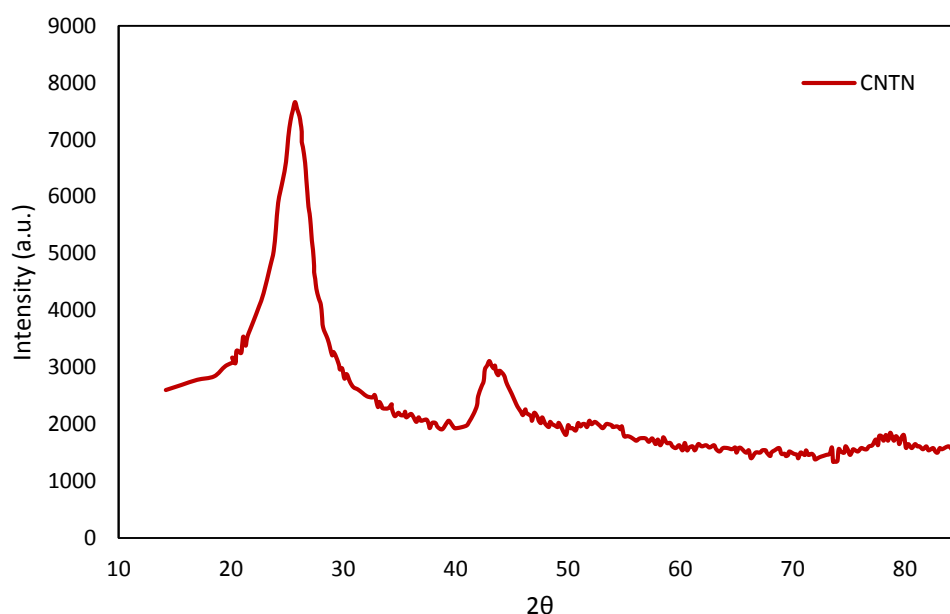


شکل ۳-۶: ست آپ آزمایشگاهی برای انجام فرآیند رفلکس و اتصال نانو لوله‌های کربن به کائولینیت.

۳-۶- شناسایی جاذب

۳-۶-۱- آنالیز XRD

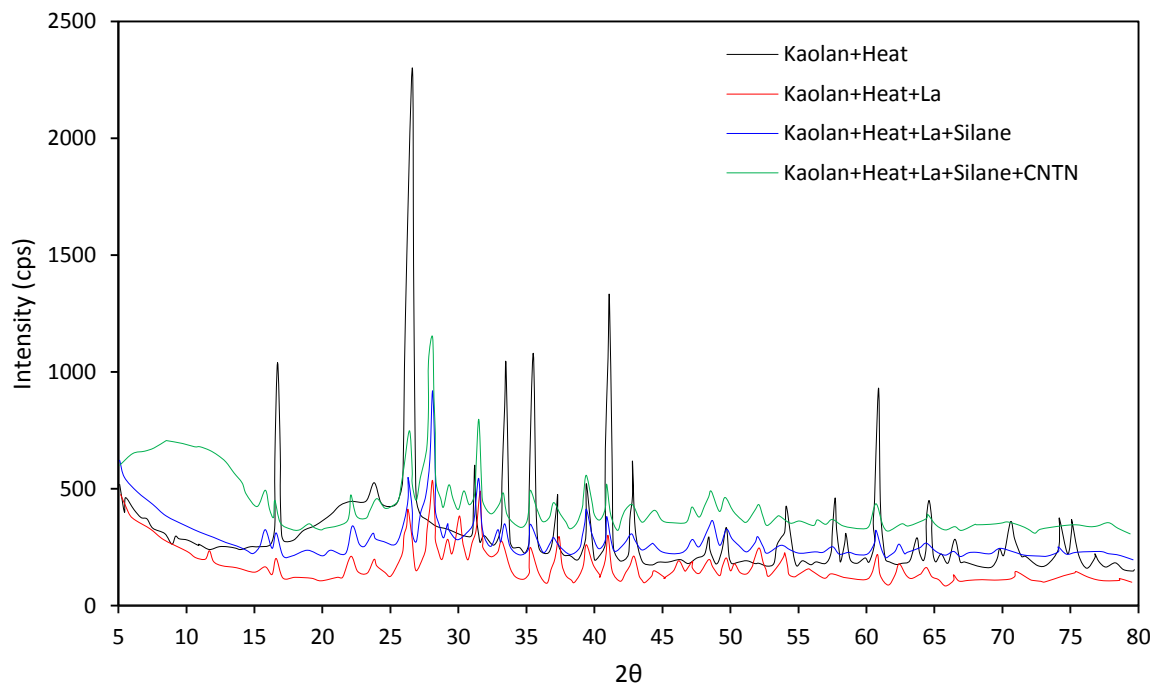
اصول طراحی دستگاه XRD بر پایه تابش پرتو X به نمونه در زوایای مختلف و تحلیل الگوی پراش یا بازتابش آن می‌باشد. در شکل ۳-۷ دیده می‌شود که برای یک نمونه کریستالی قله‌های متعددی در زوایای متفاوت و با شدت‌های متفاوت وجود دارد. هر کدام از این قله‌ها مربوط به صفحه‌ای خاص از نمونه است. در شکل اول مربوط به نمونه استفاده شده از نانو لوله کربن است، همانطور که مشاهده می‌شود دو پیک که تقریباً در زوایای ۲۵ و ۴۳ قرار دارد مربوط به حضور کربن در نمونه پراش اشعه ایکس می‌باشد. این پیک که مقدار بالایی دارد نشان بر تایید حضور کربن در ساختار نانولوله کربن می‌باشد [۳۹ و ۴۰].



شکل ۳-۷: آنالیز XRD نانولوله کربن.

با توجه به مراحل شرح داده شده در خصوص چگونگی تشکیل پودر و توضیح یک به یک مراحل آنالیزهای هر مرحله به صورت جداگانه گرفته شده و مورد بررسی قرار داده شده است. در این قسمت شرح آنالیزهای XRD در چهار مرحله به ترتیب مرحله آماده سازی کائولینیت برای افزودن لانتان، مرحله دوپ شده با لانتان، مرحله اتصال clay مرحله سوم با سیلان و در پایان مرحله اتصال نانو لوله کربنی می باشد. با توجه به مراحل توضیح داده شده مجموع تمام آن ها در شکل که مربوط به آنالیز XRD تمام مراحل می باشد با یکدیگر ارائه شده است. در نمونه اول که کائولینیت قرار دارد چند پیک قوی و اصلی در شکل دیده می شود قوی ترین پیک که در زاویه ۲۵ تا ۳۰ قرار دارد مربوط به حضور کوارتز در این نمونه می باشد، پیک های ضعیف دیگری مربوط به کوارتز در زوایای ۲۷ و ۳۷ و ۵۸ نیز وجود دارد. پیک های ضعیفی که در زوایای ۳۵ تا ۴۰ و ۶۰ تا ۶۵ قرار دارد مربوط به کلسیت استفاده شده در فرآیند اصلاح کائولینیت می باشد [۴۱] و همچنین دو پیک به نسبت قوی در زوایای ۳۳ و ۶۲ نشان دهنده حضور دولومیت در پراش اشعه ایکس می باشد [۴۲].

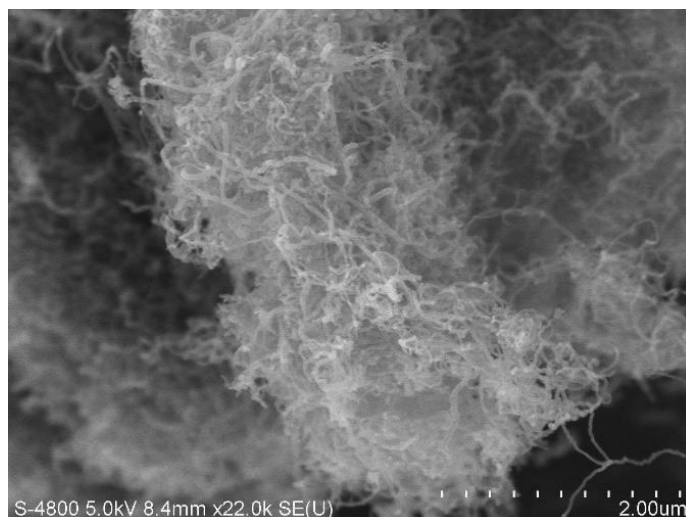
نمونه دوپ شده با لانتان نیز دارای پیک‌هایی مبنی بر انجام موفقیت آمیز و به اصطلاح نشست لانتان بر کائولینیت می‌باشد. در حالیکه پیک‌های قوی متعلق به کائولینیت با اضافه شدن لانتان، کاهش می‌یابد نشانه‌های دوپ شدن این دو ماده از طریق جایگزینی سیلیسیم رخ می‌دهد [۴۳]. در ادامه اتصال سیلان به موجب واکنش دهی نانو لوله کربن عامل دار با کائولینیت تغییر نمودار را در پی دارد، در این مرحله به دلیل تغییر شکل ساختاری مواد از بلورین به آمورف شدت پیک‌ها تغییر می‌کند. پیک‌های مربوط به CNTN که در قسمت نمودار مربوط به آن آورده شده است، در زوایای ۲۷ و ۴۰ دیده می‌شود [۴۴].



شکل ۳-۸: آنالیز XRD تمام مراحل تهیه پودر جاذب.

۳-۶-۲- آنالیز SEM

در ابتدا تصویر SEM نانو لوله‌های خریداری شده در شکل ۳-۹ آورده شده است. به وضوح دیده می‌شود که نانو لوله‌ها به صورت رشته‌ای در کنار یکدیگر در ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر دیده می‌شود.

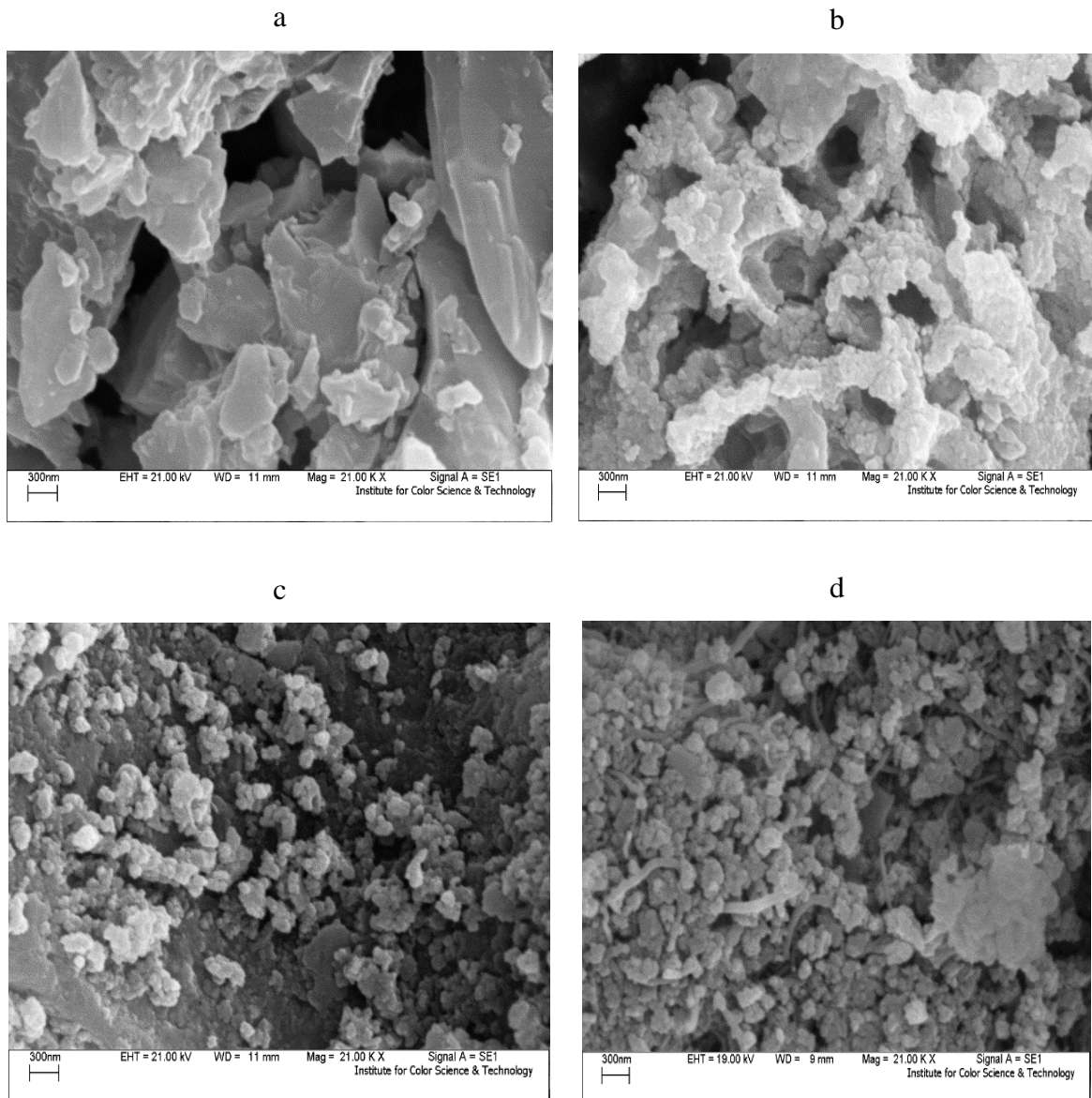


شکل ۳-۹: آنالیز SEM نانولوله کربن.

شکل ۳-۱۰ تصاویر SEM مراحل مختلف پودر را که در قسمت‌های دیگر نیز توضیحاتی در مورد آن آورده شده بود نشان می‌دهد. در این تصاویر که هر کدام تغییر حالت در چهار مرحله را نشان می‌دهد با استاندارد و در اندازه 300 nm آورده شده است. در شکل ۳-۱۰ a تصویر SEM کائولینیت مرحله اول که ترکیبی از رس‌هاست آورده شده است. در این تصویر کائولینیت به صورت صفحه‌ای وجود دارد. کائولینیت به طور کلی دو نوع مورفولوژی مانند کروی، صفحه‌ای را براساس دمای تشکیل و نسبت Si/Al در محلول در طی تشکیل آن نشان می‌دهد [۴۵]. طبق تحقیقات گذشته این تصویر معرف حرارت دهی کائولینیت می‌باشد و علاوه بر آن ساختار پوسته مانند کائولینیت دلیل بر حرارت 1115 درجه سانتیگراد و تغییر ماده بوده است. به دلیل ثابت ماندن این نوع صفحه می‌توان نتیجه گرفت مولیت ثانویه که در دمای بالاتر از این شکل می‌گیرد و همانند تخریب تلقی می‌شود تشکیل نشده است.

در شکل ۳-۱۰ b کائولینیت دوپ شده با لاتان نشان داده شده است که افزایش حفرات در شکل قابل مشاهده است، این حفرات جوش خوردگی پیوستگی و افزایش نفوذپذیری دارسی را نشان می‌دهد [۴۳]. در ادامه تصاویر SEM همانطور که در شکل ۳-۱۰ c مشاهده می‌شود، سیلان ذرات را پوشش داده و پراکندگی آن‌ها را پوشش می‌دهد [۴۶]. در نهایت در شکل ۳-۱۰ d اختلاط نانو لوله کربن و

خاک رس اصلاح شده با سیلان به صورت وضوح و کامل قابل مشهود است، همانطور که در شکل مشاهده شد نانو لوله‌ها به صورت رشته‌ای در تصاویر SEM دیده می‌شود و در شکل ۳-۱۰ d نانو لوله‌های مولتی‌وال به صورت رشته‌ای در میان خاک رس تلفیق شده بالانتان قابل رویت است [۴۷].



شکل ۳-۱۰: تصاویر SEM پودر جاذب. (a) کائولینیت و آهک و دولومیت حرارت دیده شده. (b) پودر دوپ شده با لانتان و حرارت دیده شده. (c) پودر اصلاح شده با سیلان. (d) پودر ریفلاکس شده با نانو لوله کربن.

طیف FT-IR نمونه‌ها به منظور بررسی و تائید اصلاح سطح و نیز عامل‌دار کردن کانی کائولینیت انجام گردید. طیف FT-IR کانی کائولینیت، کائولینیت اصلاح شده با ۳-آمینوپروپیل تری‌متوکسی سیلان و کائولین عامل‌دار شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره حاوی کربوکسیلیک اسید به ترتیب در شکل ۳-۱۱ نشان داده شده است.

در طیف کانی کائولینیت سه نوار جذبی در نواحی ۳۷۵۷، ۳۶۴۷ و ۳۶۰۶ cm^{-1} مشاهده شده است. نوار ۳۶۰۶ cm^{-1} مربوط به فرکانس ارتعاشی کششی گروه‌های هیدروکسیل (OH-) داخلی^۱ و دو نوار دیگر یعنی ۳۷۵۷ و ۳۶۴۷ cm^{-1} مربوط به گروه‌های هیدروکسیل خارجی^۲ است [۴۸ و ۴۹]. نوار پهن در ۳۴۴۴ cm^{-1} و نوار ضعیف در ۱۶۴۷ cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانس کششی و خمشی مولکول آب موجود در بافت کانی کائولین است [۴۹]. نوارهای ۹۸۲، ۸۷۷ و ۶۲۹ cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی پیوند Al-O-Si است [۵۰]. نوار قوی در ۱۴۸۵ cm^{-1} مربوط به ارتعاش ناشی از اندرکنش یون منیزیم با یون کربنات ($\text{Mg}^{2+} \dots \text{CO}_3^{2-}$) در بافت کانی کائولینیت است [۴۹].

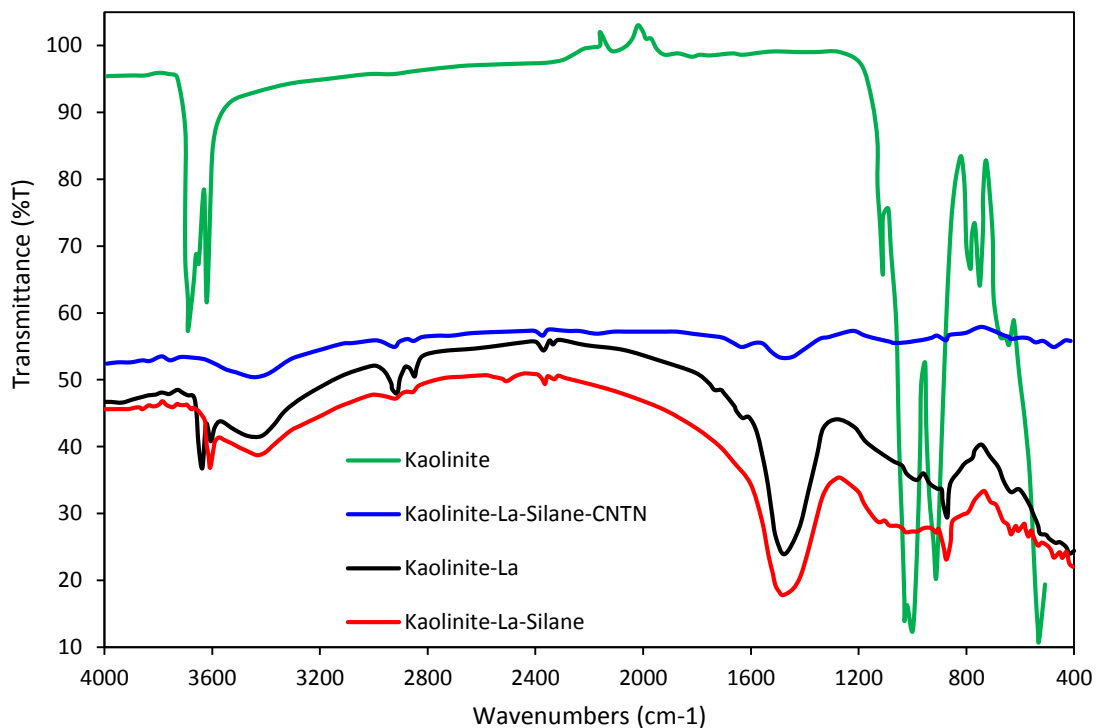
در طیف FT-IR کائولین اصلاح شده با ۳-آمینوپروپیل تری‌متوکسی سیلان، علاوه بر نوارهای مربوط به کانی کائولین، نوارهای جدیدی در نواحی ۴۷۲، ۱۰۱۶ و ۱۱۱۷ cm^{-1} هم قابل مشاهده شده است. نوارهای ۱۰۱۶ و ۱۱۱۷ cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانس کششی Si-OH و Si-O-Si [۴۶] و نوار ۴۷۲ cm^{-1} مربوط به فرکانس خمشی Si-O-Si است [۴۹]. وجود این نوارها، نشان دهنده الحاق آمینوپروپیل تری‌متوکسی سیلان بر سطح کانی کائولین است. نوارهای دوتایی قوی و تیز در نواحی ۳۶۰۶ و ۳۴۳۱ cm^{-1} را همچنین می‌توان به فرکانس‌های ارتعاشی کششی گروه آمین (NH_2 -) نسبت داد [۵۱]. وجود این نوار نیز یکبار دیگر شاهدهی بر عامل‌دار شدن سطح کانی کائولینیت به وسیله گروه

^۱inner

^۲outer

آمینی (-NH₂) ترکیب سیلان است. نوارهای ۲۸۵۸ و ۲۹۲۵ cm⁻¹ را می توان به فرکانس کششی متقارن و نامتقارن گروههای CH₂ موجود در ترکیب سیلانی الحاق بر سطح کانی نسبت داد [۵۲].

در طیف FT-IR کائولین عامل دار شده با نانولوله های کربنی چند دیواره حاوی کربوکسیلیک اسید، علاوه بر نوارهای قبلی کائولین با شدت کمتر، نوار جدید و منحصر بفردی در ناحیه ۱۶۳۹ cm⁻¹ مشاهده شده که مربوط به گروه آمیدی (HN-C=O) است [۴۶]. وجود این نوار تأیید کننده اتصال گروه آمین (-NH₂) به گروه کربوکسیلیک اسید (-COOH) با از دست دادن آب و ایجاد محصول متراکم آمیدی (HN-C=O) است. شدت نوارهای مربوط به کانی کائولینیت به واسطه الحاق نانولوله های کربنی چند دیواره به آن با شدت کمتر قابل مشاهده است.



شکل ۳-۱۱: طیف FT-IR نمونه های مراحل چهارگانه شامل کائولینیت، کائولینیت لانتان، کائولینیت لانتان سیلان و کائولینیت لانتان سیلان نانولوله های کربنی (از بالا به پایین).

۳-۷- تصفیه پساب توسط جاذب

۳-۷-۱- حذف رنگ

برای رنگزاهای مختلف محلول‌هایی آماده شد و تست با میزان ۰/۰۲ گرم جاذب در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی رنگدانه انجام شد. در این قسمت از آزمایش تقریباً تمامی رنگزاهای کاتیونی، آنیونی و رنگزاهای صنعتی از جمله رودامین و غیره تست شد. شرایط آزمایش از جمله حجم و مقدار گرم جاذب و مقدار غلظت آنالیز آلاینده تغییر داده شد و تمام شرایط ذکر شده با دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد، اما هیچکدام از این مراحل تاثیری در روند حذف رنگدانه‌ها از محلول ایجاد نکرد. در نتیجه می‌توان گفت جاذب در پساب‌هایی که به رنگ و فلز آلوده است به صورت گزینشی می‌تواند فلز را جذب کند.

۳-۷-۲- حذف آلاینده فلزی سنگین

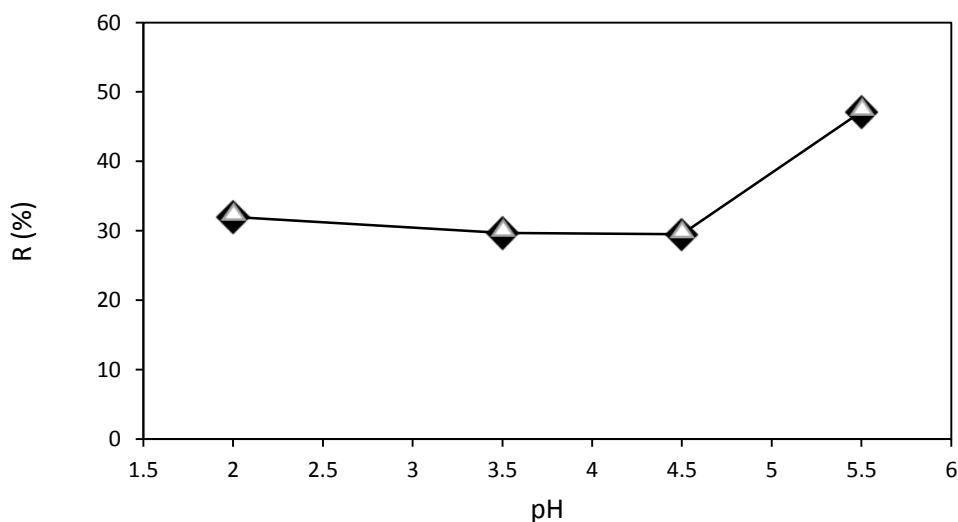
امروزه یکی از مشکلات بزرگ آب‌های آشامیدنی و پساب‌های وارد شده به آب دریا فلزات سنگین می‌باشد. این فلزات آسیب زیادی به طبیعت، انسان‌ها و حیوانات وارد می‌کند، به طوری که تحقیقات نشان داده است سطح بالای سرب در خون باعث کاهش هوش و اختلالات رفتاری همراه است. مس در مغز کبد، کلیه، قرنیه چشم جمع شده و با ماکرومولکول‌های حیاتی از جمله گروه تیول و کربوکسیل اتصال کوالانسی پیدا کرده و موجب اختلال در فعالیت بیولوژیکی سلول‌ها می‌شود [۵۳].

بنابراین در این بخش حذف فلزات سنگین مورد تحقیق و پژوهش قرار گرفت. حذف فلزات سنگین بسته به فلز آلوده کننده شرایط و مراحل متفاوتی دارد که در اینجا به حذف دو فلز سرب و مس پرداخته است. برای اینکار محلول‌هایی آلوده با سولفات مس و سولفات سرب آماده شده است و یک لیتر محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست می‌آید. سپس برای دستیابی به غلظت‌های متفاوت از

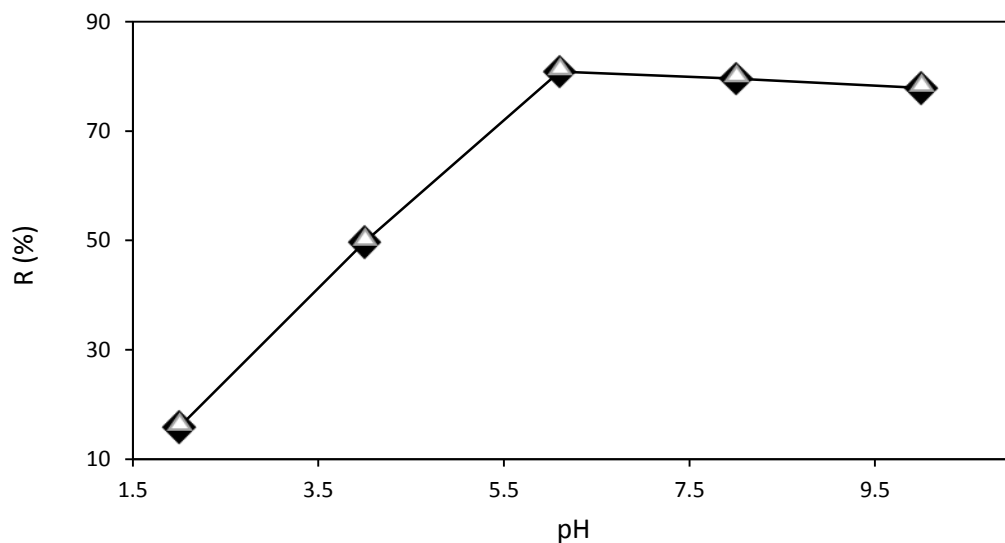
آلودگی، محلول درحجم‌های مختلف رقیق گردید. در نهایت از هر دو محلول آلوده ۱۰۰ میلی‌لیتر در بشرهای متعدد ریخته و تست‌ها را نسبت به شرایط مختلف pH، دما، غلظت، زمان و ... بررسی شد.

۳-۷-۳- اثر pH بر روی فرآیند جذب

فرایندهای جذب در شرایط مختلف، مانند pH، غلظت اولیه یون فلز و مقدار جاذب بررسی شد. اثر پودر نانو در حذف یون‌های Pb^{2+} از محلول‌ها به ترتیب در محدوده pH از ۲ تا ۵/۵ برای مس و از ۱/۵ تا ۱۰ برای سرب بررسی شد، جذب رسوب Cu^{2+} در pH بالاتر از ۵/۵ مورد قبول می‌باشد. شکل ۳-۱۲ به طور خلاصه جذب Cu^{2+} را بر روی پودر جاذب در مقادیر مختلف pH، نشان می‌دهد که جذب یون Cu^{2+} با اسیدیته محلول کاهش می‌یابد. شکل ۳-۱۳ اثر جذب Pb^{2+} را بر روی کائولینیت نشان می‌دهد که در این مورد نیز با افزایش اسیدیته میزان جذب کاهش می‌یابد و جذب در مقدار طبیعی محلول یون سرب بهینه می‌باشد. با این وجود، با کاهش pH، پودر نانو لوله کربن با یون‌های فلزی برای جذب رقابت می‌کند و ممکن است از اتصال یون فلز جلوگیری کند. همانطور که pH افزایش می‌یابد، سطوح بارگیری منفی بیشتر در دسترس می‌شود بنابراین منجر به جذب یون فلزی بیشتر می‌شود. در نهایت برای انجام تست در شرایط دیگر pH های مس و سرب را به ترتیب ۵/۵ و ۶/۱ در نظر گرفته می‌شود. این تست در دمای ۳۰ درجه و زمان یک دقیقه انجام شده‌است.



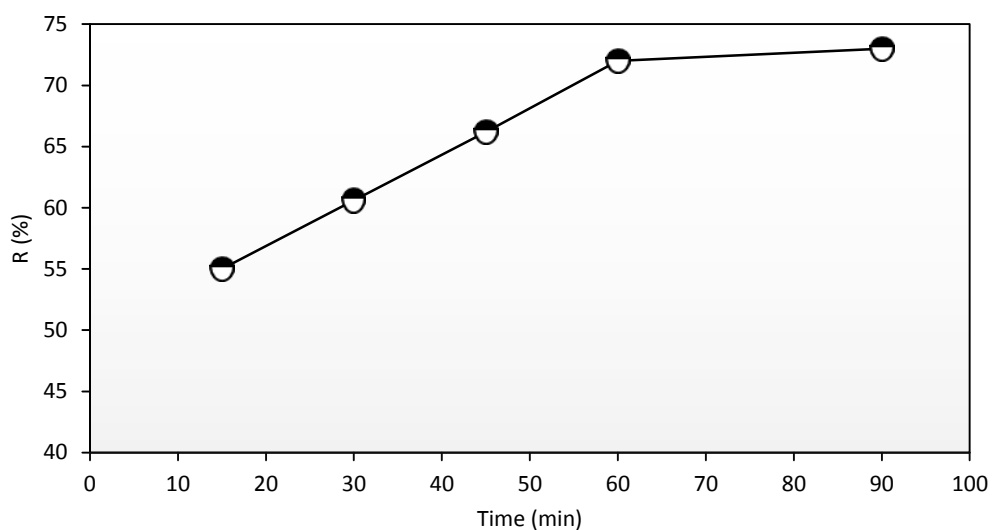
شکل ۳-۱۲: اثر pH بر جذب یون مس.



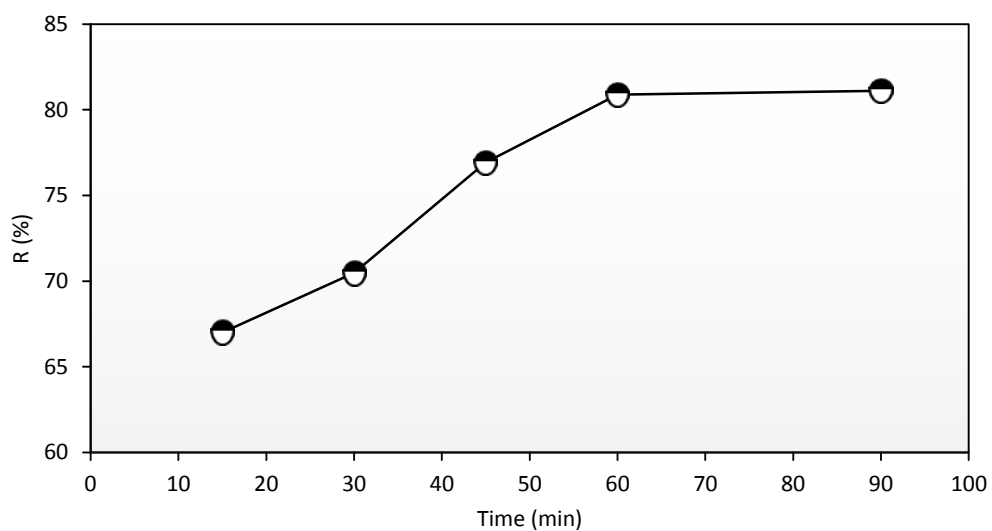
شکل ۳-۱۳: اثر pH بر جذب یون سرب.

۳-۷-۴- اثر زمان بر جذب

در جذب فلزات سنگین مدت زمان انجام فرآیند تاثیر بسزایی دارد، میزان غلظت مس و سرب در فاصله زمانی‌های مختلف بعد از شروع فرآیند جذب برای بررسی نحوه و میزان پیشروی فرآیند و همچنین محاسبه زمان تعادلی که در آن اندازه‌گیری شده است به ترتیب در نتایج در شکل ۳-۱۴ و ۳-۱۵ آمده است. در فرآیند جذب با کائولینیت، زمان تعادل برای هر دو فلز سنگین ۶۰ دقیقه از شروع فرآیند محاسبه شد و پس از این زمان پیشرفت چندانی در فرآیند ملاحظه نمی‌شود. سرعت پیشرفت واکنش به طور تقریبی از دقیقه ۱۰ تا دقیقه ۶۰ به صورت روند افزایشی بوده است و پس از آن به طور قابل ملاحظه سرعت پیشروی حذف هر دو آلاینده کاهش یافته است. این پیشروی تا دقیقه ۹۰ ادامه می‌یابد، با این وجود این پیشرفت از دقیقه ۶۰ تا دقیقه ۹۰ بسیار نامحسوس و کم بوده و از آنجا که افزایش زمان با افزایش هزینه و مصرف انرژی همراه است از آن صرف‌نظر می‌شود و زمان تعادل به صورت بهینه ۶۰ دقیقه تعیین می‌گردد.



شکل ۳-۱۴: اثر زمان بر جذب مس.



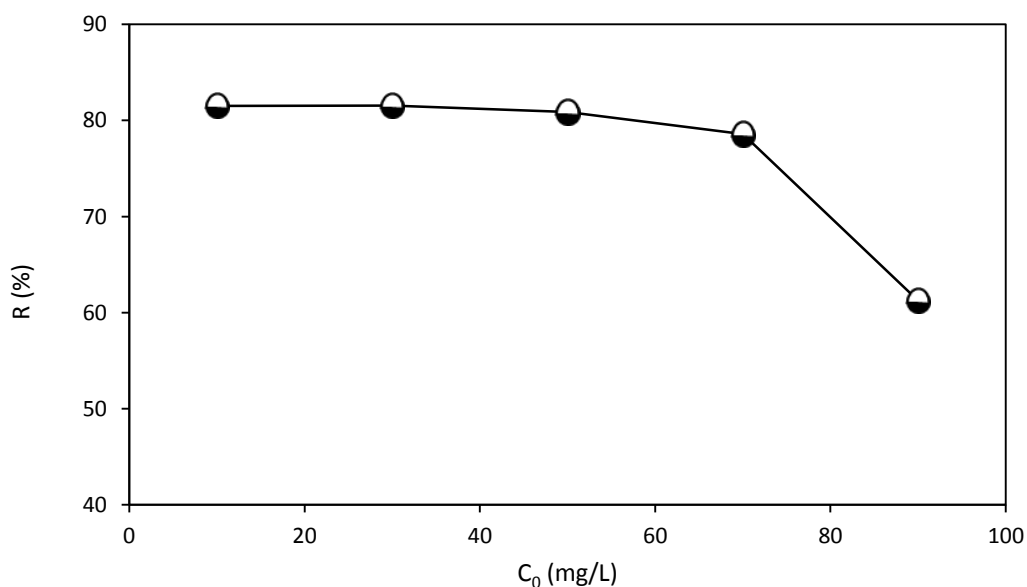
شکل ۳-۱۵: اثر زمان بر جذب سرب.

۳-۷-۵- اثر غلظت اولیه آلاینده‌ها

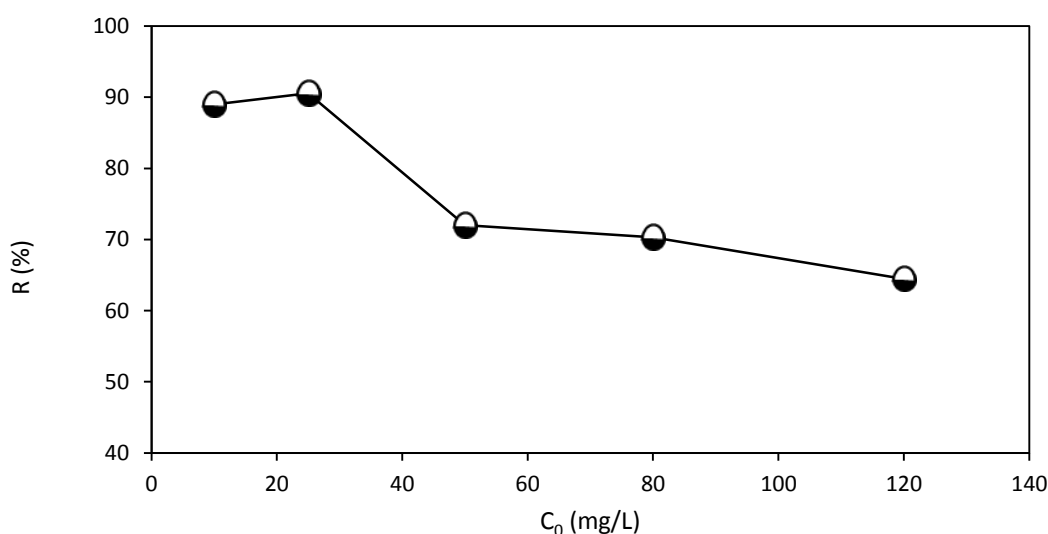
نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت آلاینده در پساب‌های صنعتی بر راندمان حذف، در شرایط بهینه و زمان تعادل واکنش برای فلزات سنگین مس و سرب به ترتیب در شکل ۳-۱۶ و ۳-۱۷ ارائه شده‌است. همانطور که مشاهده می‌شود، راندمان حذف مس با جذب در غلظت کمتر از ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر

بیشترین مقدار است. اما از طرف دیگر انجام حذف در این غلظت‌ها با کاهش ظرفیت جذب همراه است و در غلظت‌های کمتر از ۳۰ از توانایی جذب بهره برده نمی‌شود.

در غلظت‌های آلاینده پایین‌تر از ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر برخی از فضاهای فعال روی سطح جذب خالی می‌مانند و این امر منجر به کاهش ظرفیت جذب می‌شود و در غلظت‌های بالاتر نیز همان فضاها برای جذب تمامی یون‌های مس موجود در محلول به اندازه نمی‌باشند و این امر باعث کاهش راندمان جذب می‌شود. بنابراین، با توجه به نتایج حاصل و تفاسیر انجام شده، غلظت بهینه آلاینده در فرآیند جذب، ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته می‌شود. اما در جذب یون سرب از کمترین غلظت، به صورت ملایم روند کاهشی ایجاد شده است که با توجه به شرایط و مواردی که در قسمت قبل توضیح داده شد، انتخاب غلظت ثابت برای انجام شرایط حذف در غلظت‌های پایین باعث کاهش ظرفیت جذب خواهد شد. همچنین، با افزایش غلظت نیز میزان راندمان کار کاهش می‌یابد. بنابراین، برای جذب یون سرب نیز ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته می‌شود.



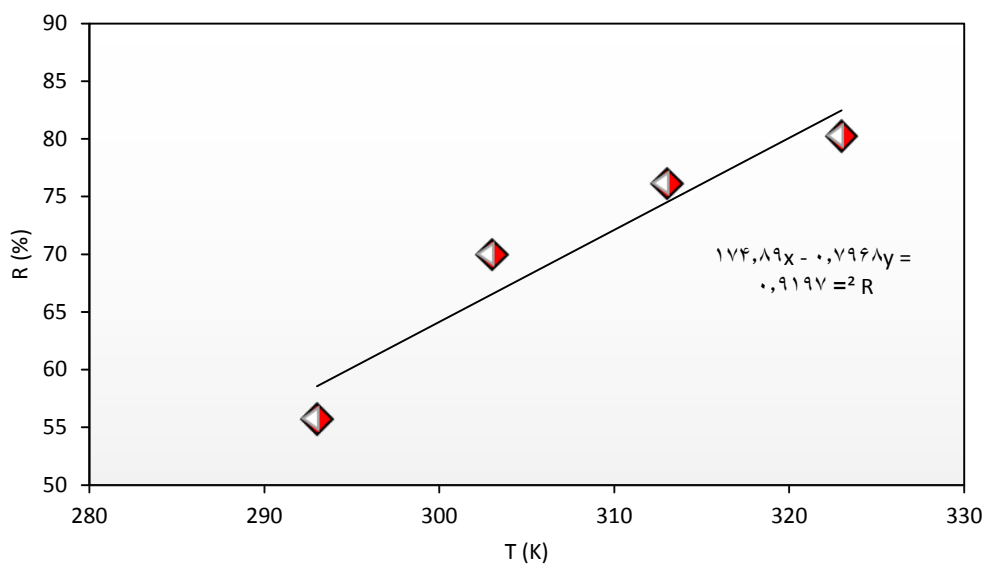
شکل ۳-۱۶: اثر غلظت بر جذب مس.



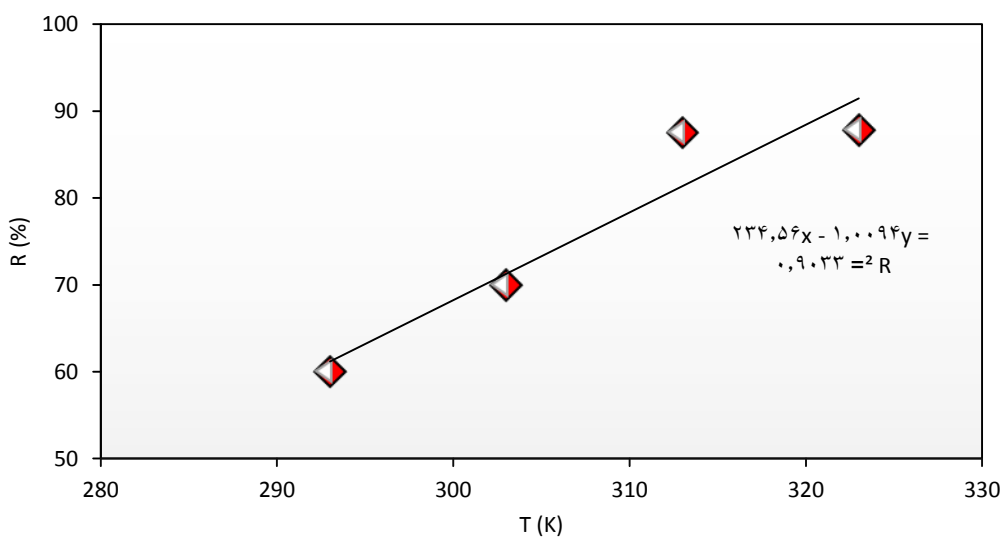
شکل ۳-۱۷: اثر غلظت بر جذب سرب.

۳-۷-۶- اثر تغییر دما

نتیجه آزمایش‌های بررسی اثر دما بر روی راندمان حذف مس و سرب در شرایط بهینه بدست آمده برای pH، مقدار جاذب و غلظت بهینه آلاینده در زمان تعادل واکنش به ترتیب در شکل ۳-۱۸ و ۳-۱۹ آمده است. مطابق نمودار شکل ۳-۱۸ جذب مس و همچنین سرب در نمودار ۳-۱۹ بر روی سطوح جاذب با افزایش دما افزایش و راندمان جذب بهبود می‌یابد. لذا افزایش دما منجر به افزایش استفاده از تخلخل جاذب و همچنین افزایش جنب و جوش ذرات آلاینده در فاز محلول می‌شود. با وجود اینکه افزایش دما تاثیر مثبتی بر راندمان حذف دارد، اما این تاثیر به این گونه نیست که توجیه اقتصادی و کاربردی داشته باشد و از آنجایی که برای افزایش میزان حذف می‌توان از گزینه‌های ساده و کم هزینه‌تری از جمله افزایش زمان ماند و یا افزایش مقدار جاذب کم هزینه استفاده کرد، افزایش دما توصیه نمی‌شود. با این حال می‌توان گفت که راندمان حداکثری حذف در مقیاس آزمایشگاهی برای مس و سرب به ترتیب در دمای ۳۰ درجه سلسیوس و دمای ۲۵ درجه سلسیوس محقق شد و مقدار آن ۷۰ درصد گزارش شد.



شکل ۳-۱۸: اثر دما بر جذب مس.

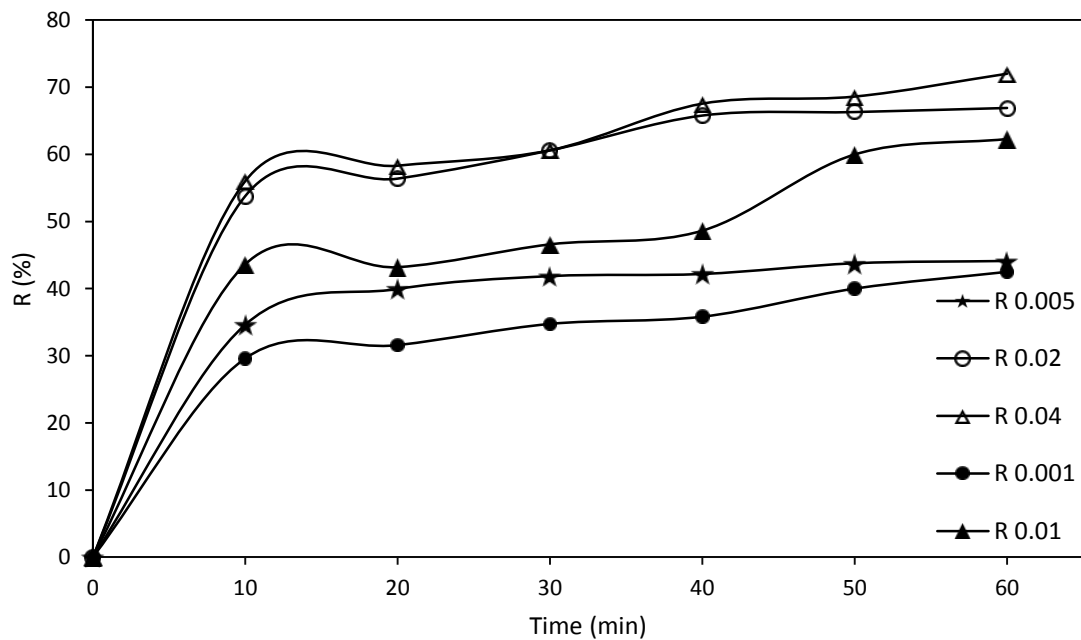


شکل ۳-۱۹: اثر دما بر جذب سرب.

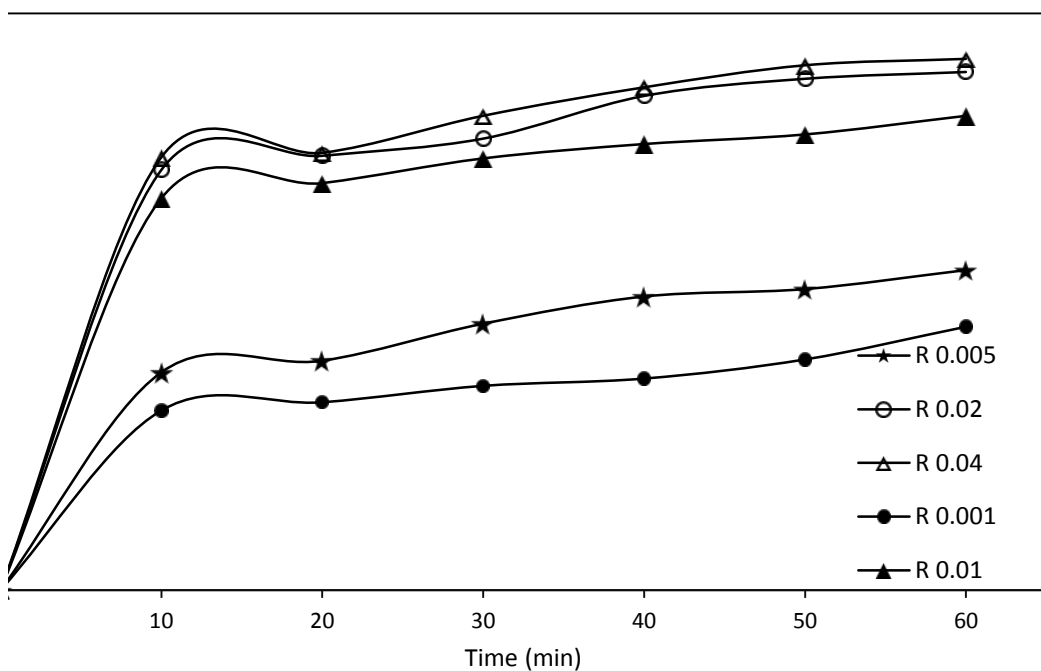
این آزمایش برای غلظت‌ها و زمان‌های مختلف انجام شد و سپس شرایط مناسب را جهت انجام آزمایش مشخص کرد. مقدار جذب با افزایش زمان ثابت شده و افزایش غلظت باعث کاهش راندمان می‌شود.

۳-۷-۷- اثر تغییر مقدار جاذب

برای محلول‌های آلوده سرب و مس مقدار جاذب‌های متفاوت از ۰/۰۰۱ گرم جاذب اضافه شده تا ۰/۰۴ برای هر دو محلول استفاده شده است. در کمترین مقدار جاذب در مدت زمان ۶۰ دقیقه افزایش میزان جذب را حاصل شده است. این میزان جذب در مقادیری که مقدار جاذب بالاتر بوده است، دارای راندمان بالاتری می‌باشد. این شرایط برای یون‌های مس و سرب در مدت زمان‌های متفاوت به یک صورت می‌باشد.



شکل ۳-۲۰: اثر مقدار جاذب بر جذب مس.



شکل ۳-۲۱: اثر مقدار جاذب بر جذب سرب.

در نهایت، زمان ۶۰ دقیقه و غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر برای آزمایش انتخاب گردید. شرایط انجام آزمایش: غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، زمان ۶۰ دقیقه و دما برای مس و سرب به ترتیب ۳۰ و ۲۵ درجه سانتیگراد است.

۳-۸- سینتیک جذب

سینتیک جذب با استفاده از معادلات شبه مرتبه اول^۱ و شبه مرتبه دوم^۲ که اخیراً به طور گسترده در تحقیقات حذف پساب از آن استفاده شده بررسی شده است. به منظور تعیین زمان مورد نیاز برای رسیدن به تعادل فرآیند جذب و بررسی عوامل موثر بر سرعت پیشرفت فرآیند جذب یا به عبارت دیگر شناخت مکانیسم کنترل کننده فرآیند جذب مانند انتقال جرم و واکنش شیمیایی و سینتیک جذب از

^۱pseudo-first order

^۲pseudo-second order

این معادلات استفاده می‌شود. برای مدل‌سازی این تحقیق، سینتیک جذب یون‌های مس و سرب بر روی جاذب بررسی می‌شود.

۳-۹- مدل شبه مرتبه اول

یک مدل سینتیکی برای تجزیه و تحلیل آنالیز جذب، که به صورت نرخ لاگرانژ شبه مرتبه اول است و با رابطه ۱ بیان می‌شود [۵۴]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q - q_e) \quad (1)$$

k_1 ثابت سرعت (min^{-1})، q مقدار یون فلزی در زمان‌های مختلف جذب شده است (mg/g) و q_e مقدار یون فلزی جذب شده بر جاذب در تعادل است (mg/g).

۳-۱۰- مدل شبه مرتبه دوم

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به صورت زیر بیان می‌شود [۵۶]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (2)$$

نتایج برای یون‌های مس و سرب برای تعیین نرخ مرتبه اول و دوم بدست آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که جذب یون مس و سرب بر روی کائولینیت از واکنش مرتبه اول نیستند. نتایج مدل در جداول ۳-۳ و ۳-۲ نشان داده شده است.

جدول ۳-۲: پارامترهای سینیتیک در جذب مس.

Initial concentration	q_e	First-order kinetics			Second-order kinetics		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
0.005	۴۴۱.۴	0.085	۳۸۹.۴۰	0.9406	0.000588	۴۵۴.۵۴	0.9997
0.0075	۳۵۸.۶	0.044	۴۹۱.۹۲	0.885	0.000313	۳۵۷.۱۴	0.9801
0.01	۳۱۱.۵	0.050	۲۰۱.۰۹	0.7844	0.0002405	۳۱۲.۵	0.9421
0.015	۲۱۴.۳۶	0.058	۲۱۵.۸۷	0.8758	0.000522	۲۱۷.۳۹	0.9843
0.02	۱۶۷.۳۲	0.090	۱۵۱.۰۰۸	0.9517	0.0013	۱۷۲.۴۱	0.9976
0.03	۱۱۴.۴۳	0.075	۱۱۹.۶۴	0.9377	0.0018	۱۱۶.۲۸	0.9979
0.04	۹۰	0.055	۷۷.۷۴	0.9028	0.00178	۹۰.۹۱	0.9928

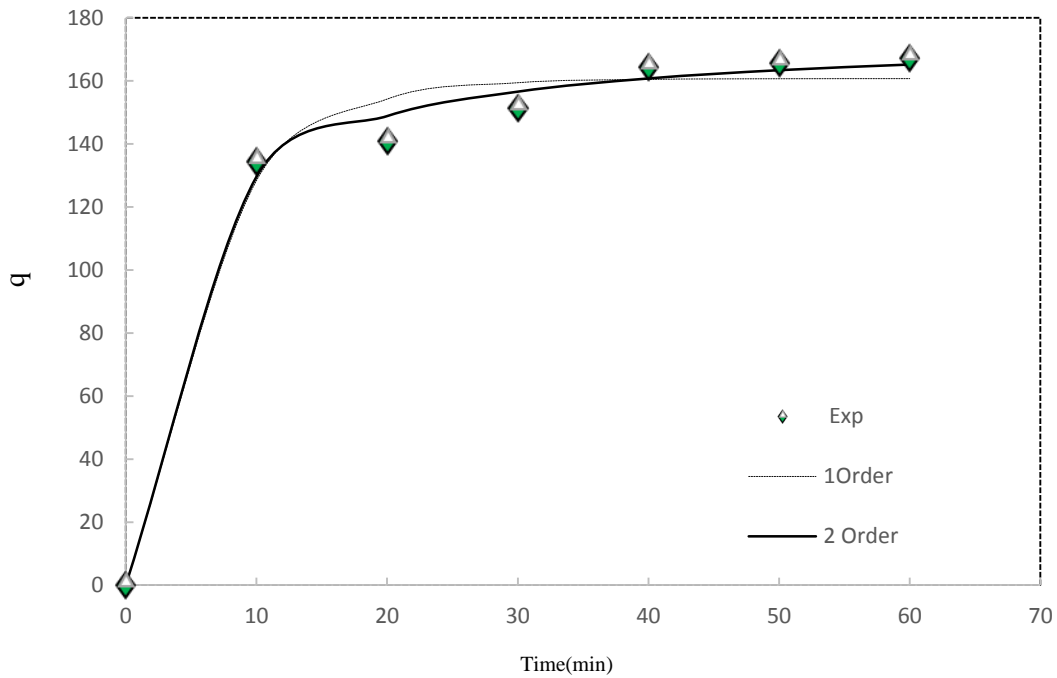
ضریب همبستگی بالا $R^2 = 0.9976$ و تساوی مقدار q_e محاسبه شده و تجربی نشان می‌دهد که سینتیک جذب مس مطابق مدل سینیتیک شبه مرتبه دوم است. همچنین، مدل دیگر نیز ضریب همبستگی بالا $R^2 = 0.9933$ و تساوی مقدار q_e محاسبه شده و تجربی نشان می‌دهد که سینتیک جذب سرب مطابق مدل سینیتیک شبه مرتبه دوم است.

در نهایت با توجه به تبعیت جذب سرب و مس از شبه مرتبه دوم، مطالعات سینتیکی بیان کننده این است که فرآیند به وسیله جذب شیمیایی کنترل می‌شود.

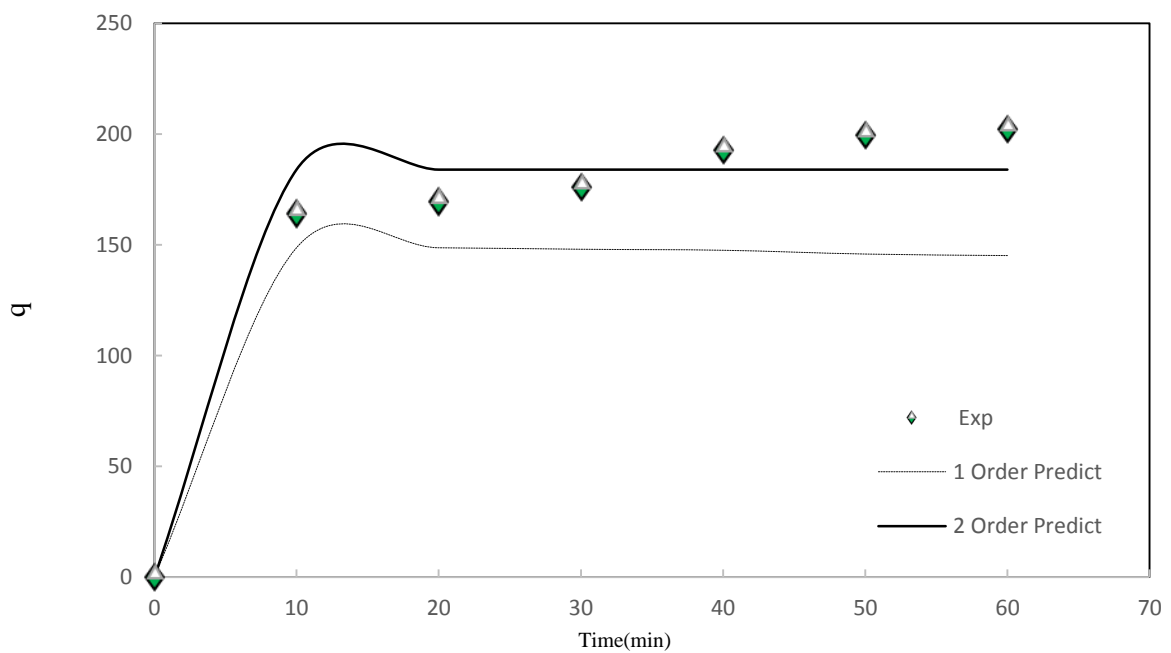
جدول ۳-۳: پارامترهای سینیتیک در جذب سرب.

Initial concentration	q_e	First-order kinetics			Second-order kinetics		
		k_1	q_e	R^2	k	q_e	R^2
0.005	۴۹۹.۴	۰.۰۵۳	۳۸۹.۴۰	۰.۹۵۸۱	0.000588	۵۲۶.۳۱	۰.۹۸۱۶
0.0075	۳۸۷.۱۳	۰.۱۳۴	۴۹۱.۹۲	۰.۹۲۸۳	0.000313	۴۰۰	۰.۹۹۶۲
0.01	۳۷۰	۰.۰۵۷	۲۰۱.۰۹	۰.۸۷۵۹	0.0002405	۳۷۰.۳۷	۰.۹۵۶۲
0.015	۲۵۴.۸	۰.۰۹۳	۲۱۵.۸۷	۰.۹۲۹۷	0.000522	۲۶۳.۱۶	۰.۹۹۴۳
0.02	۲۰۲.۲	۰.۰۷۵	۱۵۱.۰۱	۰.۹۱۹۹	0.0013	۲۰۴.۰۸	۰.۹۹۳۳
0.03	۱۳۶.۵۳	۰.۰۸۳	۱۱۹.۶۴	۰.۹۰۰۳	0.0018	۱۴۰.۸۴	۰.۹۹۱۹
0.04	۱۰۳.۶	۰.۰۷۵	۷۷.۷۵	۰.۹۱۸۸	0.00178	۱۰۵.۲۶	۰.۹۹۳۸

داده‌های سینتیکی برای جذب بیشتر مس و سرب توسط جاذب با توجه به انتقال جرم مورد بررسی قرار گرفت. میزان جذب بستگی به ساختار یون‌های فلزی مثل شعاع یونی و خواص نمونه که شامل، تخلخل و اندازه ذرات است، دارد [۵۵].



شکل ۳-۲۲: ظرفیت جذب جاذب در زمان‌های مختلف برای یون مس.



شکل ۳-۲۳: ظرفیت جذب جاذب در زمان‌های مختلف برای یون سرب.

۳-۱۱- ایزوترم جذب

با توجه به تمام آزمایش‌ها و محاسبات، ایزوترم جذب به منظور بهینه‌سازی استفاده از جاذب، اطلاعات اساسی را ارائه می‌دهد. ظرفیت انرژی و جذب باند می‌تواند با مدل‌های تعادلی ایزوترم که به فرآیند جذب می‌رسند، منتهی می‌شود. این مدل‌ها ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ هستند که برای توصیف جذب کوتاه مدت یون‌های فلزی مناسب می‌باشند.

- مدل لانگمویر قدرت جاذب را شبیه به قدرت در فعل و انفعالات شیمیایی در نظر گرفته است. این معادله به صورت رابطه ۳ توصیف می‌شود:

$$f = \frac{Q_o K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (۳)$$

Q_o حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)، C_e غلظت تعادلی محلول (mg/L)، K_L اندازه‌گیری مستقیم شدت جذب (L/mg) و q_e مقدار جذب شده در زمان تعادل است.

- ایزوترم جذب فروندلیچ روی سطح ناهمگن ناشی از توزیع فعالیت و انرژی آنها می‌باشد. معادله فروندلیچ به صورت رابطه ۴ است:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۴)$$

K_F ثابت تعادل محلول (mg/g)، n عددی بزرگتر از واحد است.

- ایزوترم تمکین مربوط به تعامل‌های جذب-جذب می‌باشد. با توجه به معادله ۵ به این نتیجه رسیده است که افزایش جذب در بیشتر موارد با پیشرفت کار کاهش می‌یابد.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b} \right) \times \ln (A_T C_e) \quad (۵)$$

A_T ثابت اتصال ثابت b (L/g)، ثابت استاتیک، R ثابت گاز عمومی (J / mol / K)، T دما در کلوین.

- ایزوترم دابینین-رادشکویچ^۱ معمولاً برای بیان مکانیزم جذب با توزیع انرژی بر روی سطح ناهمگن استفاده می‌شود.

$$\ln q_e = \ln(q_s) - (K_T \varepsilon^2) \quad (6)$$

q_s ظرفیت اشباع ایزوترم نظری (mg/g)، K_T ثابت تعادل (mol²/kJ²)، ε ثابت ایزوترم می‌باشد.

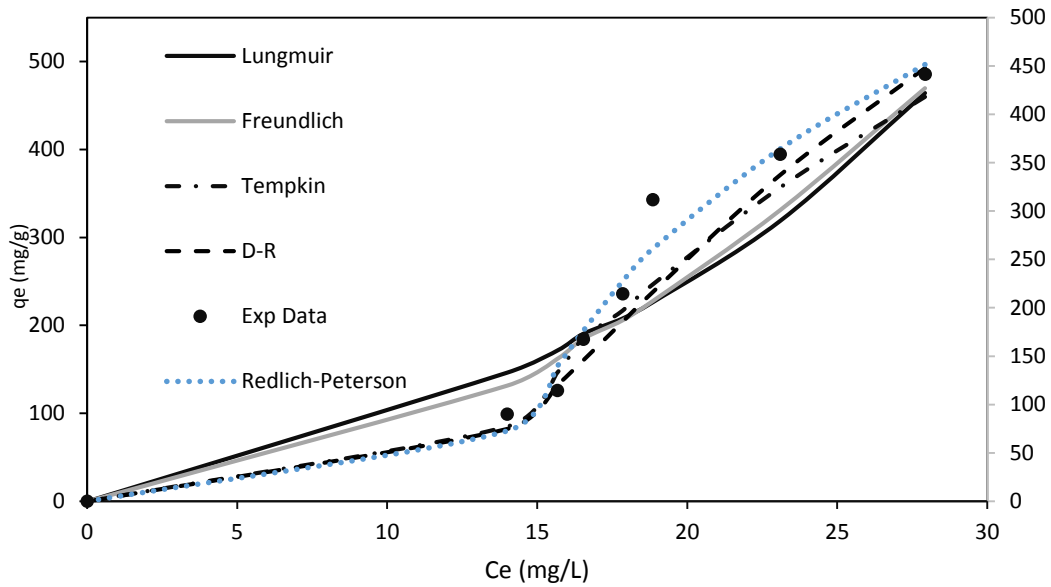
- بسیاری از مقالات گزارش دادند که دقت معادله ایزوترم ردلیچ-پترسون^۲ بالاتر از معادلات ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ است. در معادله ۷ نشان داده شده است.

$$q_e = \left(\frac{q_{\max} b_{RT} C_e}{1 + b_{RT} C_e} \right) \quad (7)$$

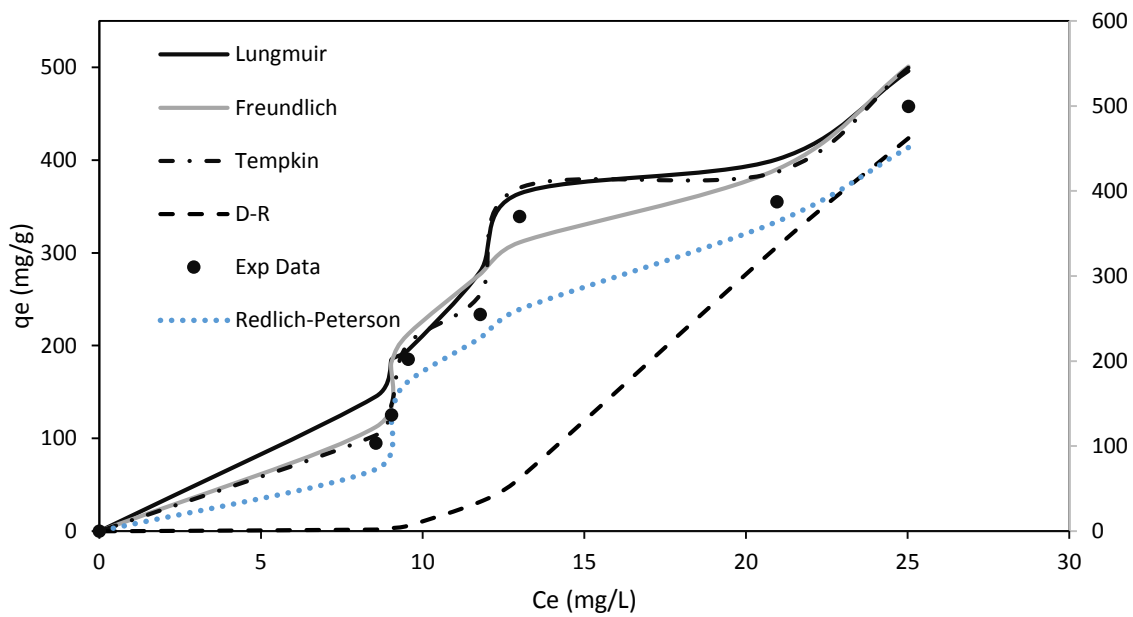
در نهایت نمودارهای غیرخطی لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دابینین-رادشکویچ و ردلیچ-پترسون در اشکال ۳-۲۲ و ۳-۲۳ به ترتیب برای جذب مس و سرب آورده شده است.

^۱Dubinin-Radushkevich

^۲Redlich-Peterson



شکل ۲۴-۳: نمودار برازش غیر خطی داده‌های آزمایشگاهی با استفاده از ایزوترم‌های لانگمویر، فرندلیچ، تمکین، دابینین-رادشکوویچ و ردلیچ پترسون برای یون مس (از بالا به پایین).



شکل ۲۵-۳: نمودار برازش غیر خطی داده‌های آزمایشگاهی با استفاده از ایزوترم‌های لانگمویر، فرندلیچ، تمکین، دابینین-رادشکوویچ و ردلیچ پترسون برای یون سرب (از بالا به پایین).

نتایج این محاسبات و ضرایب بدست آمده ایزوترم جذب مس و سرب توسط جاذب به ترتیب در

جداول ۳-۵ و ۳-۶ آمده است.

جدول ۳-۴: پارامترهای ایزوترم جذب مس و سرب بر روی جاذب.

مقدار ضریب سرب	مقدار ضریب مس	پارامتر	نوع ایزوترم
۰.۰۰۲۱	۰.۰۱۹۴	K_a	لانگمویر
۹۹۲۵.۰۵	۳۹۲.۷	q_{max}	
۰.۹۴۷	۰.۸۹۴۲	R^2	
۰.۹۴۶۷	۰.۹۱۶۳	R^2	فروندلیچ
۲۰.۴۴	۱.۰۱۹۷	K_f	
۰.۹۹۳۲	۱.۸۴۱۷	$1/n$	
۰.۹۶۵۲	۰.۹۶۱۵	R^2	تمکین
۷.۴۹	۴.۶۵	b	
۰.۵۲۹	۳۰۳.۳۹	A_T	
۰.۰۰۰۳۱۶	۰.۰۰۰۶	E	دابینین-رادوشکویچ
۰.۹۲۶۶	۰.۹۴۲	R^2	
۹۲۴.۵۴	۹۲۴	q_m	
۰.۰۰۰۰۰۲	۰.۰۰۰۰۰۸	k	
۳۹۸۶۱۷۳۷.۶	۱.۸۲۲۹-۱۰	K_{rp}	ردلیچ-پترسون
۴.۰۸-۰.۷	۸.۹۲۰۱+۱۰	$Alfa$	
۳.۶۹۴۷	-۸.۳۸۹۱	Be	
۰.۹۴۷۷	۰.۹۷۴	R	

مطابق جدول فرآیند جذب مس بیشترین تطابق را با ایزوترم ردلیچ پترسون با ضریب همبستگی

۰/۹۷۴ دارد. همچنین این امر نشان می‌دهد که هر سطح فعال تنها یک لایه را در خود جای داده و

انرژی جذب یکنواختی دارد. همچنین، مطابق جدول فرآیند جذب سرب بیشترین تطابق را با ایزوترم

تمکین با ضریب همبستگی ۰/۹۶۵۲ دارد. این ایزوترم حاوی یک عامل است که به طور صریح در تعامل با جاذب-جاذب جذب می شود.

۳-۱۲- پارامترهای ترمودینامیکی

مطالعات ترمودینامیکی جزء ضروری پیش بینی مکانیزم جذب (فیزیکی و شیمیایی) است. مقدار پارامترهای ترمودینامیکی جذب یون‌های مس و سرب توسط جاذب که با استفاده از معادله وانت هوف^۱ مورد ارزیابی قرار گرفت:

$$\ln k = \left(\frac{S}{R} - \frac{H}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (۸)$$

مقادیر $\ln K$ به شرح زیر تعریف شد:

$$K = \frac{a}{1 - a} \quad (۹)$$

جایی که ΔS و ΔH آنروپی (kJ / mol K) و تغییر آنتالپی (kJ / mol) تغییر پذیری است، R

ثابت گاز جهانی است ۸/۳۱۴ (J / mol K) و T دما مطلق (K) است.

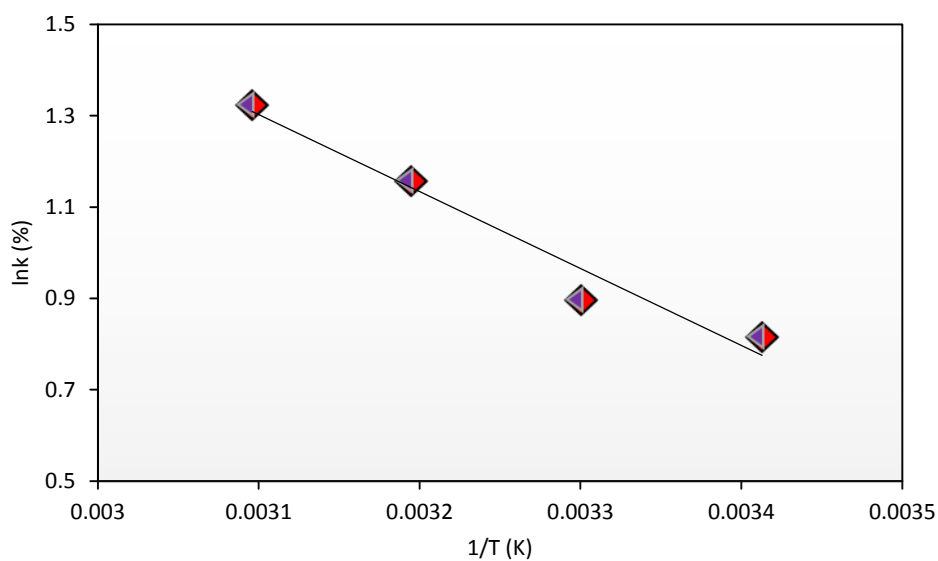
K ثابت تعادل است و مقادیر ΔH و ΔS از شیب و برازش خطی $\ln K$ در مقابل (۱ / T) محاسبه شده است. مقادیر ΔG نیز تخمین زده شده است:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (۱۰)$$

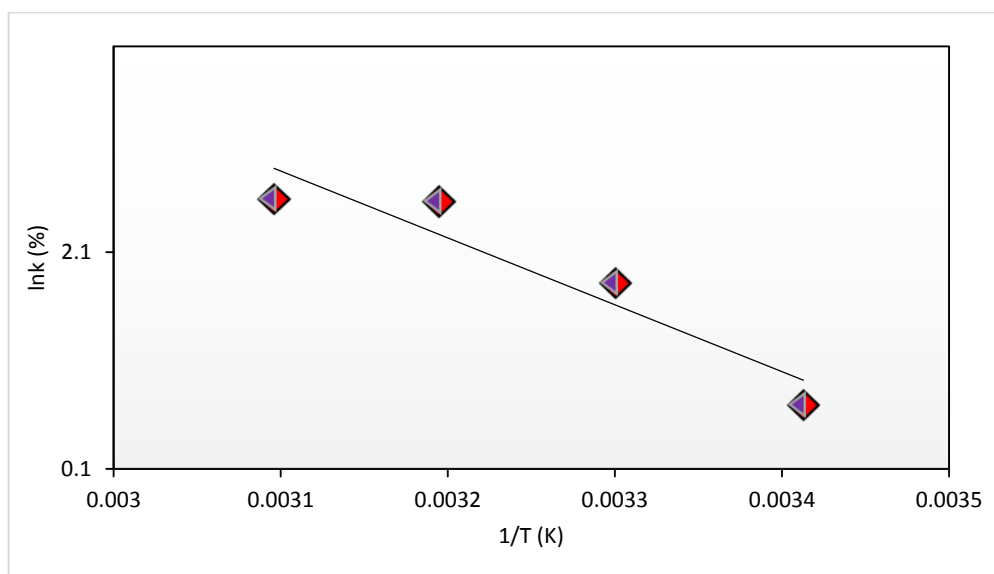
پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده ΔH ، ΔS و ΔG در جدول آورده شده است. مقدارهای منفی

ΔG نشان می‌دهد که جذب مس و سرب بر روی کائولینیت فرآیندهای خودبخودی است.

^۱Van't Hoff



شکل ۲۶-۳: تغییرات $\ln k$ برای مس.



شکل ۲۵-۳: تغییرات $\ln k$ برای سرب.

در دو نمودار شکل ۲۴-۳ و ۲۵-۳ تغییرات ثابت k بر عکس زمان رخ داده است. در این شکل محدوده دمای مورد بررسی واکنش‌ها مطالعه می‌شود.

جدول ۳-۵: اطلاعات ترمودینامیک در جذب مس.

Temp (K)	k	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
293	۲.۲۶	-۱۹۸۶.۷۱	۱۴۰۱۳.۲۵	۵۴.۶۰
303	۲.۴۵	-۲۲۵۷.۹۲		۵۳.۷۰
313	۳.۱۸	-۳۰۱۱.۲۵		۵۴.۳۹
323	۳.۷۶	-۳۵۵۷.۴۸		۵۴.۳۹

جدول ۳-۶: اطلاعات ترمودینامیک در جذب سرب.

Temp (K)	k	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
293	۲	-۱۶۸۸.۹	۸.۳۱۴	۵.۷۹
303	۶.۱۶	-۴۵۸۰.۰۵		۱۵.۱۴
313	۱۳.۰۵	-۶۶۸۶.۵۹		۲۱.۳۹
323	۱۳.۳۹	-۶۹۶۹.۷۱		۲۱.۶۰

مقدار تغییرات ΔG در یون‌های مس و سرب منفی بوده و نشان دهنده خود به خودی بودن واکنش می‌باشد. این مقدار در سرب عدد بزرگتری است و نشان دهنده تاثیر بیشتر این پارامتر بر واکنش می‌باشد. تغییرات آنتالپی و آنتروپی در هر دو مثبت می‌باشد که نشان دهنده گرماگیر بودن و آرایش نامنظم واکنش می‌باشد. این تغییرات در یون مس تاثیر بیشتر بر واکنش دارد.

فصل چهارم

نتیجه گیری و پیشنهادها

۴-۱- نتیجه گیری

استفاده از پتانسیل و خواص سطح کائولینیت به عنوان یک جاذب برای جذب مس و سرب مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق از مواد معدنی ارزان قیمت برای کاهش هزینه های پودرهای جاذب استفاده شده است. پودر کائولینیت صفحه ای دارای خلل و فرج به صورت دو بعدی است که در طول فرآیند به دلیل واکنش بین لانتان و آلومینا تشکیل شده است. در نتیجه، پودر جدید نسبت به پودر کائولینیت اولیه بهبود یافته است. بدلیل استحکام بالای این پودر با لانتان تخریب این پودر در فضای اسیدی نسبت به پودر کائولینیت عملا صفر می باشد. امروزه نانو لوله کربن تاثیر بسزایی در تصفیه پساب مواد دارد و ترکیب آن با رس باعث افزایش خواص جذب شده است، استفاده به میزان کمتر از این پودر به دلیل ترکیب آن با کائولینیت هم باعث کاهش هزینه ساخت پودر جاذب می شود. باتوجه به نتایج ایزوترم و سینتیک و پارامترهای ترمودینامیک که مس و سرب به ترتیب از ایزوترم های ردلیچ پترسون و تمکین تبعیت می کند و سینتیک برای هر دو نمونه فلز سنگین از شبه مرتبه دوم تبعیت می کند که نشان دهنده آن است فرایند به وسیله جذب شیمیایی کنترل می شود و پارامترهای ترمودینامیک که در هر دو جذب گرماگیر و با افزایش بی نظمی همراه است اما به صورت خود به خودی انجام می شود. این جاذب نسبت به ماده خام آن دارای راندمان بالاتری است. جذب به صورت سیستم بسته بوده و تمامی شرایط زمان، دما و غیره در آن انجام و مورد بررسی قرار گرفته است و بهترین شرایط برای انجام واکنش در نظر گرفته شده است تا آزمایش راندمان بالاتری داشته باشد. در ادامه به چند مورد از نتایج مهم تحقیق می پردازیم.

- در آلاینده رنگ و فلز می توان از آن به عنوان جاذب فلز استفاده کرد.
- جذب کائولن اصلاح شده نسبت به کائولن خام تقریبا ۸ برابر می باشد.

- نانو لوله کربن تاثیر بسزایی در تصفیه پساب دارد و ترکیب آن با رس باعث افزایش خواص جذب شده است.
- بدلیل استحکام بالای این پودر با لانتان تخریب این پودر در فضای اسیدی نسبت به پودر کائولینیت عملاً صفر می‌باشد.

۲-۴- پیشنهادات

- از این جاذب می‌توان فیلتر رسی تهیه کرد
- می‌توان برای حذف آلاینده های بیمارستانی و آلاینده های نفتی مطالعاتی بر روی آن انجام داد
- می‌توان به جای کائولینیت از زئولیت استفاده کرد
- می‌توان سیستم را از سیستم بسته به پیوسته تغییر داد
- با توجه به انجام تست هایی بر روی حذف سولفات می‌توان با تغییرات ساختاری در پودر از آن هم برای حذف سولفات و هم فلزات سنگین به کار برد

- [1] K. Pastircakova, "Determination of trace metal concentrations in ashes from various biomass materials," *Energy Edu. Sci. Technol*, vol. 13, no. 2, pp. 97–104, 2004.
- [2] A. Demirbas, E. Pehlivan, F. Gode, T. Altun, and G. Arslan, "Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 282, no. 1, pp. 20–25, 2005.
- [3] A. Celik and A. Demirbaş, "Removal of heavy metal ions from aqueous solutions via adsorption onto modified lignin from pulping wastes," *Energy Sources*, vol. 27, no. 12, pp. 1167–1177, 2005.
- [4] A. Demirbas, A. Sari, and O. Isildak, "Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite," *J. Hazard. Mater.*, vol. 135, no. 1–3, pp. 226–231, 2006.
- [5] B. Volesky and Z. R. Holant, "Biosorption of Heavy Metals," pp. 235–250, 1995.
- [6] S. Lin, "Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite," *J. Hazard. Mater.*, vol. 92, no. 3, pp. 315–326, 2002.
- [7] Q. Wang and Z. Yang, "Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China," *Environ. Pollut.*, vol. 218, pp. 358–365, 2016.
- [8] R. Zhu, Q. Chen, Q. Zhou, Y. Xi, J. Zhu, and H. He, "Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review," *Appl. Clay Sci.*, vol. 123, pp. 239–258, 2016.
- [9] N. B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, and Rachna, "Water purification by using Adsorbents: A Review," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 11, pp. 187–240, 2018.
- [10] L. Y. Jiang, Y. Wang, T. S. Chung, X. Y. Qiao, and J. Y. Lai, "Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 11, pp. 1135–1160, 2009.

- [11] C. Y. Feng, K. C. Khulbe, T. Matsuura, and A. F. Ismail, "Recent progresses in polymeric hollow fiber membrane preparation, characterization and applications," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 111, pp. 43–71, 2013.
- [12] F. Li, Y. Yang, Y. Fan, W. Xing, and Y. Wang, "Modification of ceramic membranes for pore structure tailoring: The atomic layer deposition route," *J. Memb. Sci.*, vol. 397–398, pp. 17–23, 2012.
- [13] Y. G. Lixun Zhang, Bo Zhao, Gang Xu, "Characterizing fluvial heavy metal pollutions under different rainfall conditions: Implication for aquatic environment protection," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 737, pp. 218–225, 2015.
- [14] A. Kaushik, A. Kansal, Santosh, Meena, S. Kumari, and C. P. Kaushik, "Heavy metal contamination of river Yamuna, Haryana, India: Assessment by Metal Enrichment Factor of the Sediments," *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 1, pp. 265–270, 2009.
- [15] L. de Souza Neves Ellendersen *et al.*, "Biopolymer foam for remediation of aquatic environments contaminated with particulates and heavy metals," *J. Environ. Chem. Eng.*, 2018.
- [16] C. F. Carolin, P. S. Kumar, A. Saravanan, G. J. Joshiba, and M. Naushad, "Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 2782–2799, 2017.
- [17] K. A. Selim, R. S. El-Tawil, and M. Rostom, "Utilization of surface modified phyllosilicate mineral for heavy metals removal from aqueous solutions," *Egypt. J. Pet.*, vol. 27, no. 3, pp. 393–401, 2018.
- [18] F. Fu and Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 3, pp. 407–418, 2011.
- [19] Y.-S. Ho, "Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern," *Water Res.*, vol. 37, no. 10, pp. 2323–2330, 2003.
- [20] J. Zhao and M. C. He, "Theoretical study of heavy metal Cd, Cu, Hg, and Ni(II) adsorption on the kaolinite(0 0 1) surface," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 317, pp. 718–723, 2014.

- [21] M. Struijk, F. Rocha, and C. Detellier, "Novel thio-kaolinite nanohybrid materials and their application as heavy metal adsorbents in wastewater," *Appl. Clay Sci.*, vol. 150, no. September, pp. 192–201, 2017.
- [22] X. Jin, M. Jiang, J. Du, and Z. Chen, "Removal of Cr(VI) from aqueous solution by surfactant-modified kaolinite," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 3025–3032, 2014.
- [23] J. Xie, Z. Wang, D. Fang, C. Li, and D. Wu, "Green synthesis of a novel hybrid sorbent of zeolite/lanthanum hydroxide and its application in the removal and recovery of phosphate from water," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 423, pp. 13–19, 2014.
- [24] A. Hamed Mashhadzadeh, M. Fathalian, M. Ghorbanzadeh Ahangari, and M. H. Shahavi, "DFT study of Ni, Cu, Cd and Ag heavy metal atom adsorption onto the surface of the zinc-oxide nanotube and zinc-oxide graphene-like structure," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 220, pp. 366–373, 2018.
- [25] J. Rubio and F. Tessele, "Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation," *Miner. Eng.*, vol. 10, no. 7, pp. 671–679, 1997.
- [26] M. Prasad, S. S. Amritphale, S. Saxena, N. Chandra, and T. C. Rao, "Attenuation of heavy metal ions by lean grade phosphorite," *Miner. Eng.*, vol. 13, no. 12, pp. 1305–1310, 2000.
- [27] E. Erdem, N. Karapinar, and R. Donat, "The removal of heavy metal cations by natural zeolites," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 280, no. 2, pp. 309–314, 2004.
- [28] J. P. Ruparelia, S. P. Duttagupta, A. K. Chatterjee, and S. Mukherji, "Potential of carbon nanomaterials for removal of heavy metals from water," *Desalination*, vol. 232, no. 1–3, pp. 145–156, 2008.
- [29] A. Sdiri, T. Higashi, F. Jamoussi, and S. Bouaziz, "Effects of impurities on the removal of heavy metals by natural limestones in aqueous systems," *J. Environ. Manage.*, vol. 93, no. 1, pp. 245–253, 2012.
- [30] G. Chen, K. J. Shah, L. Shi, and P. C. Chiang, "Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by synthetic mineral adsorbent: Performance and

- mechanisms,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 409, no. 11, pp. 296–305, 2017.
- [31] Y. W. Leong, M. B. Abu Bakar, Z. A. Mohd. Ishak, and A. Ariffin, “Filler treatment effects on the weathering of talc-, CaCO_3 - and kaolin-filled polypropylene hybrid composites,” *Compos. Interfaces*, vol. 13, no. 8–9, pp. 659–684, 2006.
- [32] M. Ahokas and C. E. Wilén, “Hybrid coating pigments of poly(styrene-co-maleimide)/kaolin/alumina trihydrate for paper coating,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 71, no. 3, pp. 290–294, 2011.
- [33] S. Li, H. Du, A. Guo, H. Xu, and D. Yang, “Preparation of self-reinforcement of porous mullite ceramics through in situ synthesis of mullite whisker in flyash body,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 2, pp. 1027–1032, 2012.
- [34] P. M. Souto, R. R. Menezes, and R. H. G. A. Kiminami, “Effect of Y_2O_3 additive on conventional and microwave sintering of mullite,” *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 1, pp. 241–248, 2011.
- [35] Y. F. Chen, M. C. Wang, and M. H. Hon, “Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 8, pp. 2389–2397, 2004.
- [36] L. F. Abdelhamid Harabia,*, Fahima Zenikheria, Boukhemis Boudairaa, Ferhat Bouzerarab, Abdelkrim Guechia, “A new and economic approach to fabricate resistant porous membranes supports using kaolin and CaCO_3 ,” 2013.
- [37] A. L. F. Bouzerara a, A. Harabi a,*, S. Achour a, “Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures,” 2005.

[۳۸] حیدری فرهود، منطقیان مهرداد، سیدافقهی سیدسلیمان ، “سننتز نانوذرات کامپوزیتی حاوی نانولوله های کربنی- پلی آنیلین- فریت نیکل و بررسی خواص ساختاری آن”.

- [39] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, N. Dimov, and Z. Ogumi, “Carbon-Coated Si as a Lithium-Ion Battery Anode Material,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 12, p. A1598, 2002.

[۴۰] انوشیروان محسنی بند پی، مسعود فتاح زاده ، روشنک رضایی کلانتری، اکبر اسلامی ، “بررسی میزان جذب یازینون از محلول های آبی با استفاده از نانو Fe_3O_4 لوله های کربنی مغناطیسی شده با Fe_3O_4 ”، ۲۰۰۸.

- [41] A. K. Sharma and P. V. Sivapullaiah, "Ground granulated blast furnace slag amended fly ash as an expansive soil stabilizer," *Soils Found.*, vol. 56, no. 2, pp. 205–212, 2016.
- [42] C. S. Lin and S. K. Fang, "Formation of Cerium Conversion Coatings on AZ31 Magnesium Alloys," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 2, p. B54, 2005.
- [43] "10.1016_j.jeurceramsoc.2017.04.009-Lanthanum-doped-kaolinite-for-hierarchical-bi-modal-porous-inorganic-membrane.pdf." .
- [44] V. B. Yadav, R. Gadi, and S. Kalra, "Synthesis and characterization of novel nanocomposite by using kaolinite and carbon nanotubes," *Appl. Clay Sci.*, vol. 155, no. September 2017, pp. 30–36, 2018.
- [45] J. Yuan, J. Yang, H. Ma, S. Su, Q. Chang, and S. Komarneni, "Hydrothermal synthesis of nano-kaolinite from K-feldspar," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 13, pp. 15611–15617, 2018.
- [46] B. Feng *et al.*, "Synthesis of Fe₃O₄/APTES/PEG diacid functionalized magnetic nanoparticles for MR imaging," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 328, no. 1–3, pp. 52–59, 2008.
- [47] M. Sangeetha, S. Prakash, Jayaprakash, K. Raghavendra, and M. Mithun, "Mechanical Survey and Morphological Review of LM22 composite Coated with Multi Wall Carbon Nano Tubes," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 11, pp. 24924–24928, 2018.
- [48] F. A. Dawodu and K. G. Akpomie, "Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution unto a Nigerian kaolinite clay," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 129–141, 2014.
- [49] B. J. Saikia and G. Parthasarathy, "Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India," *J. Mod. Phys.*, vol. 1, no. 4, pp. 206–210, 2010.
- [50] V. C. Khang, M. V. Korovkin, and L. G. Ananyeva, "Identification of clay minerals in reservoir rocks by FTIR spectroscopy," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 43, no. 1, pp. 4–8, 2016.

- [51] M. J. Palimi, M. Rostami, M. Mahdavian, and B. Ramezanzadeh, "Surface modification of Fe₂O₃nanoparticles with 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS): An attempt to investigate surface treatment on surface chemistry and mechanical properties of polyurethane/Fe₂O₃nanocomposites," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 320, pp. 60–72, 2014.
- [52] J. Zhao, M. Milanova, M. M. C. G. Warmoeskerken, and V. Dutschk, "Surface modification of TiO₂nanoparticles with silane coupling agents," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 413, pp. 273–279, 2012.
- [53] H. A. Rad, M. Saeedi, N. A. Bakht, and M. Sciences, "Heavy Metals (Cadmium, Zinc, Nickel, Chrome, Lead, and Copper) Contamination in Kohl Available in Iran's Market," vol. 26, no. 133, pp. 295–304, 2015.
- [54] C. O. Ijagbemi, M. H. Baek, and D. S. Kim, "Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 1, pp. 538–546, 2009.

[۵۵] مرجان تنظیفی ، منا ملاثانی ، نجمه نگهداری ، "بررسی سینتیک های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و موریس وبر در جذب سطحی رنگ آمیدوبلاک ۱۰ B توسط پلیمر رسانا،" ۱۳۹۵.

- [56] Ijagbemi, Christianah Olakitan, Mi Hwa Baek, and Dong Su Kim. 2009. "Montmorillonite Surface Properties and Sorption Characteristics for Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions." *Journal of Hazardous Materials* 166(1):538–46.

Abstract

Nowaday, due to lack of clean water, it's purification is one of the most important human issues. The water used in the industrial cycle can also be refined and reused. Heavy metals are one of the most important contaminating agents in the water. Kaolinite is a mineral that is used to treat water and wastewater. In this research, porous powders were used to purify the wastewater in high temperature or potentially corrosive environments for which are remained long time without degradation or change. The production of powder and its ingredients cost a lot. Kaolinite is a cheap material. which, by adding lanthanum to it, the powder is more permeable and stronger. In the process of forming powder, porous pore formations are created. In this powder, a carbon nanotube network (CNTN) was added to the porous channel of kaolinite and lanthanum powder. XRD, FTIR and SEM analyzes were performed to detect adsorbent at each step of its correction. Surface characteristics of kaolinite and its adsorption characteristics for heavy metals of lead and copper as contaminants in aqueous solutions have been investigated. Absorption capability was tested under different conditions of pH, temperature, concentration and adsorbent amount. Finally, the powder can be used in the treatment of wastewater with the highest possible efficiency. The adsorption isotherms showed that copper and lead ions can be described using Radlich-Patterson and Tamkin models, respectively. The kinetic calculations for copper and lead showed that both of them follow the pseudo-second-order model. Regarding the thermodynamic parameters, negative values of ΔG at different temperatures indicate that the absorption of ions is spontaneous, and the reaction is exothermal and is of an irregular arrangement. Kaolinite has a significant potential for removal of heavy metals from wastewater and aqueous phase.

Keywords: Modified kaolinite, lead and copper ions, wastewater treatment, lanthanum.



Shahrood University of Technology
Faculty of Mining, Petroleum & Geophysics Engineering

M.sc Thesis in Mineral Processing

**Preparation of the Membrane of Porous Kaolinite Combined
with Lanthanum and its Application for the Purification of
Industrial Wastewater**

By:

Zohreh Moradzadeh

Supervisor:

Dr. Kumars Seifpanahi-Shabani

January 2019