دانشكده مهندسي معدن ، نفت و ژئو فيزيك

پایان نامه کارشناسی ارشد

حذف آلاينده هاي رنگي آلي و فلزي از پساب با استفاده از نانو پرليت

محمد رضا حيدر طائمه

اساتيد راهنما:

دكتر فرامرز دولتي ارده جاني

دكتر خشايار بديعي

تابستان 90

به نام خدایی که در این نزدیکیست

تقدیم به خانواده ام

به پاس دستهای بخشنده و مهر بی پایانشان

با سپاس بی پایان از استاد گرانقدرم جناب آقای **دکترخشایار بدیعی** که در مقابل لطف و توجهشان نه مرا توان سپاس است و نه زبان وصف و همواره شرمسار شکیباییشان هستم.

با سپاس فراوان از استاد گرامی ام جناب آقای **دکترفرامرز دولتیارده جانی**که راهنمایی های ارزشمندشان بزرگترین سرمایه این پایان نامه است.

با سپاس ویژه از کارشناس آزمایشگاه رنگ و محیط زیست خانم **مهندس امینی**که همکاری های بی دریغ و صمیمانه شان سهم بزرگی در پیشرفت این پایان نامه داشته است.

با سپاس از مسئولین محترم**پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ**و**دانشگاه صنعتی شاهرود**کلیه کسانی که به هرنحو مرا در این پایان نامه یاری نمودند.

فهرستمطالب

فصل اول

کلیات ۱

۱-۱-مقدمه ۲

۱-۲-استانداردهای تخلیه پساب ۵

۱-۳-روشهای متداول تصفیه پساب ۷

۱-۳-۱- روشهای مرحله اول یا فیزیکی / شیمیایی ۹

۱-۳-۱-۱- غربال کردن ۹

۱-۳-۱-۲- منعقد کردن و لخته سازی ۱۰

۱-۳-۱-۳- شناور سازی ۱۰

۱-۳-۱-۴- سانتریفیوژ کردن ۱۱

۱-۳-۱-۵- سیال سازی ۱۱

۱-۳-۱-۶- الکترولیز ۱۱

۱-۳-۱-۷- ته نشین سازی و رسوب دهی ۱۲

۱-۳-۲- روشهای مرحله دوم یا زیستی ۱۲

۱-۳-۳- روشهای مرحله سوم ، صاف نمودن با صافی های ظریف ، جذب سطحییا تغلیظ سازی ۱۳

۱-۳-۴- روشهای نهایی ، براق سازی و گند زدایی ۱۵

فصل دوم

تئوری جذب سطحی و مروری بر جاذب ها ۱۸

مقدمه ۱۹

۲-۱- انواع جاذبها ۱۹

۲-۲- تئوری جذب سطحی ۲۲

۲-۲-۱- مبانی شیمی سطح و کلوئیدها ۲۲

۲-۲-۲- سیستم های کلوئیدی ۲۳

۲-۲-۳- جذب سطحی ترکیبات محلول در آب ۲۳

۲-۲-۴- تئوری جذب سطحی ۲۴

۲-۲-۴-۱- جذب سطحی فیزیکی ۲۴

۲-۲-۴-۲- جذب سطحی شیمیایی ۲۵

۲-۲-۴-۳- جذب سطحی ویژه ۲۶

۲-۲-۵- فاکتورهای مؤثر در جذب سطحی ۲۶

۲-۲-۵-۱- سرعت هم زدن ۲۷
۲-۲-۵-۲- خواص جاذب ۲۷
۲-۲-۵-۳- حلالیت ماده جذب شونده ۲۸
۲-۲-۵-۴- اندازه مولکولهای جذب شونده ۲۸
۲-۲-۵-۵- pH ۲۹
۲-۲-۵-۶- دما ۲۹
۲-۲-۶- فاکتورهای مؤثر بر ظرفیت جذب ۲۹
۲-۲-۶-۱- قطبیت ۳۰
۲-۲-۶-۲- بار ۳۰
۲-۲-۶-۳- وزن مولکولی ۳۰
۲-۲-۶-۴- دما ۳۰
۲-۲-۶-۵- مساحت سطح ۳۱
۲-۲-۶-۶- توزیع حفره ها ۳۱
۲-۲-۷- ایزوترم جذب ۳۲
۲-۲-۷-۱- ایزوترمهای تک جزئی ۳۳
۲-۲-۷-۱-۱- معادله لانگمویر ۳۴
۲-۲-۷-۱-۲- معادله فروندلیچ ۳۵
۲-۲-۷-۱-۳- دیگر معادلات ایزوترم با یک ماده حل شونده ۳۷

۲-۲-۷-۲- ایزوترمهای چند جزئی ۳۸

۲-۲-۷-۳- جذب سطحی چند لایه ۴۱

۲-۲-۷-۴- پیش بینی ایزوترم ۴۳

۲-۲-۷-۵- سینتیک جذب ۴۴

۲-۲-۸- مدل سینتیکی ۴۵

۲-۲-۹- پارامترهای ترمودینامیک ۴۸

فصل سوم

تولید نانو پرلیت و نانو پرلیت مغناطیسی ۴۹

۳-۱- مقدمه ۵۰

۳-۲- نانو مواد ، نانو پودر ها و روش تهیه آن ها ۵۲

۳-۲-۱- نانوفناوری ۵۲

۳-۲-۲- نانو مواد ۵۲

۳-۲-۳- روش های تولید نانو مواد ۵۵

۳-۲-۳-۱- روش پاشش حرارتی ۵۵

۳-۲-۳-۲- قوس پلاسما ۵۶

۳-۲-۳-۴- روش رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار (CVD) ۵۷

۳-۲-۳-۵- روش رسوب‌دهی فیزیکی بخار ۵۸

۳-۲-۳-۵- لایه‌نشانی الکترولیتی کاتد ۵۹

۳-۲-۳-۶- روش سل ـ ژل ۶۰

۳-۲-۳-۷- رسوب گذاری الکتریکی ۶۲

۳-۲-۳-۸-سایش از طریق آسیاب های گلوله ای ، ساچمه ایبا فلزی ۶۳

۳-۳- روش تولید نانو پرلیت ۶۴

۳-۳-۱- پرلیت ۶۴

۳-۳-۲- روش تولید نانو پرلیت ۶۵

۳-۳-۳- مواد و وسایل ۶۶

۳-۳-۳-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز ۶۶

۳-۳-۳-۲- ابزار مورد استفاده ۶۷

۳-۳-۴- آنالیز نمونه ها در راستای تولید نانو پرلیت ۶۸

۳-۳-۴-۱- آنالیز اندازه ذرات PSA ۶۸

۳-۳-۴-۲- آنالیز XRD ۶۹

۳-۳-۴-۳- آنالیز SEM ۷۰

۳-۳-۴-۴- آنالیز FTIR ۷۱

۳-۳-۴-۵- آنالیز AFM ۷۳

۳-۳-۴-۵- آنالیز ZPC ۷۶

۳-۴- روش تولید نانو پرلیت مغناطیسی ۷۸

۳-۴-۱- مواد و وسایل ۷۸

۳-۴-۱-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز ۷۸

۳-۴-۱-۲- ابزار مورد استفاده ۷۹

۳-۴-۲- آنالیز نمونه ها در راستای تولید نانو پرلیت مغناطیسی ۸۱

۳-۴-۲-۱- آنالیز XRD ۸۱

۳-۴-۲-۲- آنالیز SEM ۸۲

۳-۴-۲-۳- آنالیز FTIR ۸۳

۳-۴-۲-۴- آنالیز AFM ۸۵

۳-۴-۲-۵- آنالیز ZPC ۸۷

فصل چهارم

آزمایش های حذف آلاینده های رنگی آلی و فلزی از پساب توسط نانو پرلیت ۸۹

۴-۱- آزمایش های مربوط به جذب سطحی رنگزای مالاشیت گرین برروی نانو پرلیت ۹۰

۴-۱-۱- تأثیرغلظت رنگزا ۹۲

۴-۱-۲- تأثیر مقدار جاذب ۹۳

۴-۱-۳- تأثیر pH ۹۳

۴-۱-۴- دما ۹۵

۴-۲- نتایج آنالیزهای مربوط به جذب سطحی رنگزای مالاشیت گرین برروی نانو پرلیت ۹۷

۴-۲-۱- آنالیز XRD ۹۷

۴-۲-۲- آنالیز SEM ۹۸

۴-۲-۳- آنالیز FTIR ۹۹

۴-۳- آزمایش های مربوط به جذب سطحی رنگزای مالاشیت گرین برروی نانو پرلیت مغناطیسی ۱۰۱

۴-۳-۱- تأثیر مقدار جاذب ۱۰۲

۴-۳-۲- تأثیر pH ۱۰۲

۴-۴- نتایج آنالیزهای مربوط به جذب سطحی رنگزای مالاشیت گرین برروی نانو پرلیت مغناطیسی ۱۰۴

۴-۴-۱- آنالیز XRD ۱۰۴

۴-۴-۲- آنالیز SEM ۱۰۵

۴-۴-۳- آنالیز FTIR ۱۰۶

۴-۵- نتایج آزمایش های مربوط به جذب سطحی فلز نیکل برروی نانو پرلیت ۱۰۸

۴-۵-۱- مواد و وسایل ۱۰۸

۴-۵-۱-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز ۱۰۸

۴-۵-۱-۲- ابزار مورد استفاده ۱۰۹

۴-۵-۲- تأثیرغلظت محلول فلز نیکل ۱۱۲

۴-۵-۳- تأثیر مقدار نانو جاذب ۱۱۳

۴-۵-۴- تأثیر pH ۱۱۳

۴-۶- آنالیز نمونه ها در راستای جذب سطحی فلز نیکل بر روی نانو پرلیت ۱۱۶

۴-۶-۱- آنالیز SEM ۱۱۶

۴-۶-۲- آنالیز FTIR ۱۱۷

۴-۷- نتایج آزمایش های مربوط به جذب سطحی فلز کادمیوم برروی نانو پرلیت ۱۱۹

۴-۷-۱- مواد و وسایل ۱۱۹

۴-۷-۱-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز ۱۱۹

۴-۷-۱-۲- ابزار مورد استفاده ۱۲۰

۴-۷-۲- تأثیرغلظت محلول فلز کادمیوم ۱۲۲

۴-۷-۳- تأثیر مقدار نانو جاذب ۱۲۲

۴-۷-۴- تأثیر pH ۱۲۳

۴-۸- آنالیز نمونه ها در راستای جذب سطحی فلز کادمیوم برروی نانو پرلیت ۱۲۶

۴-۸-۱- آنالیز SEM ۱۲۶

۴-۸-۲- آنالیز FTIR ۱۲۷

۴-۹- ایزوترم جذب ۱۲۹

۴-۱۰- سینتیک واکنش ۱۳۴

فصل پنجم

نتیجه گیری و پیشنهادات ۱۵۰

۵-۱- نتیجه گیری ۱۵۱

۵-۲- پیشنهادات ۱۵۴

منابع ۱۵۵

چکیده

جاذبها در بسیاری از صنایع و فرآیندهای کنترل آلودگی، کاربرد دارند.فرآیندهای جداسازی مواد به روش جذب سطحی، در بسیاری از روشها ی تصفیه مکانیکی، شیمیایی و بیولوژیکی، دارای اهمیت ویژه ای هستند. جذب سطحی در صورتی موثر خواهد بود که جریان پساب مورد تصفیه دارای ناخالصیکنواخت بوده و غلظت مورد نیاز زیاد نباشد. جداساز ی مواد مبتنی بر ا ین واقعیت است که ماده آلا ینده موجود در محلولها ی آبی جذب ماده جاذب می شوند و سپس م ی توان آن را همراه با ماده جاذب به روشها یی مانند فیلتر کردن، از آب جدا کرد. ماده جاذبی که از آلاینده اشباع شده است را م ی توان با روشها یی که منجر به نابود شدن ماده جذب شده می-گردد، بازیابی کرده و برای مصرف مجدد آماده ساخت. در این پروژه هدف ما حذف آلاینده ی رنگزای مالاشیت سبز از پساب شبیه سازی شده و همچنین جذب فزات سنگین نیکل و کادمیوم توسط جاذب نانو پرلیت می باشد که از جاذب پرلیت طبیعی در فرآیند سایش توسط آسیاب ماهواره ای تولید گردیده است. نتایج حاصل نشان می دهد که برخی از مزایای استفاده از این جاذبها عبارتند از هز ینه پا یین فرآیند تصفیه، فضا ی اندک مورد نیاز، امکان باز یافت آب و مواد حل شده ارزشمند، راندمان نسبتا بالا و عار ی شدن آب مورد تصفیه از بوهای نامطبوع و غیره. همچنین جهت جداسازی نانو جاذب به روش فیزیکی آن را مغناطیسی نموده تا با استفاده از فرآیندهای مغناطیسی جدایش را در سیستم های پیوسته صنایع انجام داد.

فصل اول

کلیات

کلیات

۱ ـ۱ - مقدمه

آب مهمترین ماده حیات و آبادانی است. این ماده سرآغاز حیات و جزء اصلی تمام موجودات زنده است. در تمدن بشری آب اهمیت ویژهای دارد و در ایران باستان آب یکی از چهار عنصر اصلی حیات بوده و تنهاماده-ای است که به صورت طبیعی در سه حالت جامد، مایع و گاز وجود دارد[۱].

اقیانوسها، دریاها، رودخانهها، آبهای زیرزمینی و یخهای قطبی که آبهای روی زمین را تشکیل میدهند در مجموع ٪ ۰/۳ از وزن زمین را تشکیل دادهاند و٪ ۷۱ از سطح زمین را پوشاندهاند. از کل آب موجود در زمین٪ ۹۷/۳ آن را اقیانوسها، یخچالهای طبیعی و یخهای قطبی٪ ۲/۱ و آبهای زیر زمینی ٪ ۰/۶ آن را

تشکیل میدهند. از $۱۰^{۶} \times ۴۰۰$ کیلومتر مکعب از آب موجود در کره زمین که به حالت مایع هستند تنها $۱۰^{۹} \times ۰/۱$ کیلومتر مکعب آن در رودخانهها و دریاچهها وجود دارد و حجم آب به صورت بخار بسیار اندک و در محدوده $۱۰^{۶} \times ۰/۰۰۱$ تا $۱۰^{۶} \times ۰/۰۱$ کیلومتر مکعب میباشد. حفظ تعادل بین حالت مایع، گاز و جامد آب در روی کره زمین بر عهده نیروی خورشید بوده و به میزان انرژی آن بستگی دارد [۲].

آب یک سرمایه ملی است. تا چند سال گذشته مهمترین سرمایه ملی کشورها انرژی بود. اما در آیندهای نه چندان دور، آب جای خود را با نفت معاوضه خواهد کرد.برای روشن شدن این موضوع کافیست توجه کنیم که منابع ارزان و فراوان تولید انرژی به منظور جانشینی با سوختهای فسیلی وجود دارند اما در حال حاضر هیچ منبعی به عنوان جانشین برای منابع آبی وجود ندارد و امروزه استفاده بهینه از منابع آبی مرتباً تاکید می - شود[۳].

برای حفظ تعادل بین توسعه تکنولوژی و محیط زیست ، باید فن آوری های مناسبی مورد استفاده قرار گیرند ، که اهداف زیست محیطی را در اولویت کار خود قرار دهند. [۴].

بنابراین باید فعالیتهای مناسبی برای بهبود کیفی آبهای زیر زمینی ، آبهای آشامیدنی ، خاک و هوا توسعه یابند.

یکی از موارد اساسی آلودگی هوا این است که تولید کنندگان در صنعت برای کاهش قیمت کالاهای تولیدی از مواد خام آلوده کننده بدون تصفیه قبل از کاربرد آنها استفاده می کنند ، گرد و غبار و دودها ، گروه از آلوده کنندهای هوا هستند.تکنولوژیهای جذب سطحی مدرن باید انتشار دی اکسید کربن را محدود کند و بدینوسیله از افزایش مقدار گرمای پخش شده در اتمسفر پیشگیری کند؛این افزایش که سبب تغییر آب و هوا می شود را اثر گلخانه ای می نامند. تمام فاضلابهای صنعتی در تغییر کیفی جریانهای آب موثرند.وقتی این تغییر به حدی رسید که دیگر نتوانیم از آب در مصارف عادی استفاده کنیم، آب را آلوده میگویند [۵].

با رشد و پیشرفت تکنولوژی، حجم تولید پسابهای صنعتی افزایش یافته و طی فرآیندهای مختلف تولیدی، حجم زیادی از آلودگیهای آلی و معدنی وارد پساب میشوند بنابراین لازم است همگام با رشد وافزایش تولیدات صنعتی روشهای نوین تصفیه جهت برطرف کردن آلودگیهای مختلف نیز گسترش یابد [۶].

صنایع مختلف بسته به نوع تولیدات و فعالیتهای خود میزان و انواع آلودگیهای متفاوتی دارند. به عنوان مثال نمونههایی از میزان این آلودگیها را در جدول ۱-۱ مشاهده میکنیم. در این جدول شاخص آلودگی صنایع نساجی، شیمیایی و غذایی نشان داده شده اند. چنانچه در جدول ۱-۱ مشاهده میشود، pH در پساب صنایع ذکر شده عموماً در محدوده pHهای قلیایی بوده و مقادیر COD و BOD پساب تولیدی نسبتاً بالا هستند. وجود مقادیر بالا از مواد رنگزای آلی در پساب صنایع نساجی یکی از وجوه تمایز آن با پساب صنایع شیمیایی و غذایی است.

جدول ۱-۱- میزان آلودگی موجود در پسابهای صنعتی [۶]

شاخص	صنایع نساجی		صنایع شیمیایی		صنایع غذایی	
	میانگین	محدوده	میانگین	محدوده	میانگین	محدوده
pH	۹/۶	۷/۱-۱۲/۹	۹/۵	۷/۵-۱۳/۴	۸	۷/۳-۹/۱
COD (mg/l)	۲۵۷۵	۶۶۰-۲۶۶۰	۲۹۲۱	۹۶۰-۴۲۸۰	۳۳۲۳	۶۳۰۰- ۱۴۰۰
BOD (mg/l)	۳۱۳	۱۸۰-۵۵۰	۶۹۹	۳۱۵-۹۴۲	۱۴۰۰	۴۰۰-۲۷۰۰

روغن و گریس (mg/l)	۱۳/۲	۱۱-۱۶	۳۵۹/۵	۸/۴-۶۷۰	۲۹۳	۵۰۰-۱۸۰
رنگزا (mg/l)	۵۲۵	۱۹۸-۵۵۰	-	۱>	-	۱>
فلزات سنگین (mg/l)	۰/۲۶	۰/۴۶-۰/۱۴	-	نامشخص	-	۰/۱>

لازم به ذکر است به راحتی با یک برنامه ریزی مناسب و با بهینه سازی مصرف مواد شیمیایی مصرفی در فرآیند تولید میتوان علاوه بر کاهش هزینههای تولید و هزینه تهیه مواد اولیه مورد نیاز، بار آلودگی پساب را کاهش داد که این امر منجر به کاهش هزینه‌های تصفیه پساب نیز میگردد [۵] .

یکی از مهمترین آلایندههای موجود در پسابها ،مواد رنگزای آلی هستند. رنگزاهارا میتوان براساساختارشیمیایی یا نوعکاربرد آنها طبقهبندی نمود. رنگزاها بر اساس کاربردشان به دستههایی تقسیم می - شوند که طبق آن مشخص میشود رنگزا قابلیت کاربرد برای کدام سطوح یا کالاها را دارد مانند رنگزاهای مستقیم و راکتیو یا گوگردی که برای رنگرزی الیاف پنبهای به کار میروند یا رنگزاهای اسیدی که بیشتر در رنگرزی الیاف پشمی و نایلون به کار میروند و رنگزاهای دیسپرس که جهت رنگرزی الیاف پلیاستر و نایلون به کار برده میشوند. دستهبندی بر اساس ساختار رنگزاها نوع ساختمان شیمیایی رنگزا را مشخص میکنند از آن جمله ساختارهای آزو، آنتراکینون، تری آریل متان و غیره را میتوان نام برد [۷].

در این میان رنگزاهای راکتیو از پرمصرفترین انواع رنگزاها بوده و رنگزاهای آزو در حدود ۶۰ تا ۷۰ درصد مصرف را به خود اختصاص دادهاند [۸].

مواد رنگزای متفاوت دارای ساختارهای شیمیایی مختلفی هستند و بر مبنای موارد استفاده این رنگزاها طبقهبندی میشوند. بنابراین نوع ترکیبات موجود در پساب تولید شده از مصرف رنگزاهای مختلف، متفاوت هستند. فشار زیادی بر تولید کنندگان مواد رنگزا وجود دارد که آنان را مجبور میکند تولیدات خود را به نحوی تغییر دهند که کمترین نیاز را به مواد کمکی و بویژه به نمکها داشته باشند و بدین وسیله فرآیند تصفیه پساب آسانتر و با موفقیت بیشتری انجام میشود .

تصفیه پسابهای تولید شده از صنایع مربوط به ساخت و کاربرد مواد رنگزا، به دلیل سمیت و طبیعت سرطانزای این مواد اهمیت بسیار زیادی دارد بنابراین گسترش روشهای موثر و اقتصادی برای برطرف کردن این دسته از آلایندهها ضروری است[۹].

۱ ۲ - استانداردهایتخلیهپساب

در طی چند سال گذشته قوانین زیست محیطی شدیدتری به همراه افزایش محدودیت در تخلیه پساب در اکثر کشورها وضع شده است. این قوانین جدید به همراه فشارهای بین المللی مانند افزایش رقابت و معرفی بر چسبهای زیست محیطی برای محصولات صنعتی در اروپا و آمریکا، بقای صنعت را در اکثر کشورهای صنعتی تهدید میکند.سازمان محیط زیست برای تخلیه پسابها بعد از انجام فرآیندهای صنعتی استانداردهایی را وضع کرده است که قسمتی از آن در جدول ۱-۲ آورده شده است. به طور کلی هدف نهایی از تصفیه پسابها این است که بتوان آلودگیهای پساب را تا حد مجاز و مورد قبول برای مصارف بعدی کاهش داد [۱۰].

جدول ۱-۲: بخشی از استانداردهای وضع شده از طرف سازمان محیط زیست برای تخلیه پساب[۱۰]

نوع آلودگی(mg/l)	تخلیه به منابع	تخلیه به چاه های	تخلیه به آبهای سطحی

	کشاورزی	جذبی	
BOD	۳۰	۳۰	۳۰
COD	۲۰۰	۶۰	۶۰
pH	۶-۸/۵	۵-۹	۶/۵-۸/۵

حد تشخیص محدوده وسیعی از رنگزاها با چشم غیر مسلح در حدود mg/dm^3 ۰/۰۰۵میباشد و لذا حضور مواد رنگزا بیش از این مقدار از لحاظ تاثیر روانی و زیبایی شناختی مجاز نمیباشد. بنابراین حد مجاز رنگزاها در پساب خروجی عموما به منظور بر طرف کردن تاثیر روانی و نه مقدار سمیت آنها تعیین میشود[۱۱].

جدول ۱-۳: تقسیم بندی مواد معدنی بر اساس شدت آلایندگی [۱۲]

شدت آلودگی	آلاینده هوا	آلاینده آب	آلاینده خاک	اثر بر فعالیت و سلامت انسان
شدید	آزبست-کرم-برلیوم-جیوه-کادمیوم-کبالت	اورانیوم- جیوه- سیانور	اورانیوم- برلیوم- کادمیوم	اورانیوم- برلیوم- کادمیوم- آرسنیک – آزبست
شدید تا متوسط	مس – اورانیوم- آرسنیک - سرب	مولیبدن-آرسنیک- بریلیوم- آنتیموان- کادمیوم- کبالت	کبالت-آرسنیک- جیوه-منگنز-مس - کرم	مولیبدن- آنتیموان- سرب – کبالت- سیلیس
متوسط	آنتیموان- سیلیس	مس- منگنز- نیکل- کرم	آنتیموان- سرب- قلع- نیکل- آلومینیم	منگنز – کرم – نیکل