

الله الرحمن الرحيم



دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده مهندسی شیمی

## حذف رنگ از پساب توسط مهره‌های مغناطیسی آلژینات/ نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4$ تحت میدان مغناطیسی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - گرایش پیشرفته

حیدر رضایی

اساتید راهنما

دکتر مسعود حق‌شناس فرد

دکتر احمد محب



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - گرایش پیشرفته آقای حیدر رضایی  
تحت عنوان

**حذف رنگ از پساب توسط مهره‌های مغناطیسی آلزینات/ نانو ذرات  $Fe_3O_4$  تحت میدان  
مغناطیسی**

در تاریخ ۱۳۹۳/۰۶/۳۱ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱. استاد راهنمای پایان نامه      دکتر مسعود حق شناس فرد

۲. استاد راهنمای پایان نامه      دکتر احمد محب

۳. استاد داور      دکتر محمدرضا احسانی

۴. استاد داور      دکتر محمد چالکش امیری

دکتر مرتضی صادقی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

تشکر و قدردانی:

با سپاس فراوان

از راهنمایی‌ها و زحمات بی‌دریغ اساتید محترم و گرانقدر

جناب آقای دکتر مسعود حق‌شناس فرد و دکتر احمد محب

که با راهنمایی‌های خود مرا در نگارش این اثر یاری نمودند.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق  
موضوع این پایان‌نامه (رساله) متعلق به دانشگاه  
صنعتی اصفهان است.

تقدیم به:

خدایی که آفرید

جهان راه انسان راه عقل راه علم راه معرفت راه عشق را

و به کسانی که عشقشان را در وجودم دمید.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
یازده	فهرست شکل‌ها
سیزده	فهرست جداول
۱	چکیده
۲	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱ معرفی پروژه حاضر
۵	فصل دوم: رنگینه‌ها و روش‌های حذف آن
۵	۱-۲ مقدمه
۵	۲-۲ مواد رنگزا
۶	۱-۲-۲ طبقه‌بندی و کاربرد مواد رنگزا
۷	۳-۲ پساب صنایع نساجی
۷	۴-۲ روش‌های تصفیه
۷	۱-۴-۲ تصفیه فیزیکی
۸	۲-۴-۲ تصفیه شیمیایی
۹	۳-۴-۲ تصفیه بیولوژیکی
۱۳	فصل سوم: فرآیند جذب
۱۳	۱-۳ مقدمه
۱۳	۲-۳ روش‌های جذب
۱۴	۳-۳ پیشینه استفاده از جذب
۱۴	۴-۳ جاذب‌ها
۱۵	۱-۴-۳ کربن فعال
۱۶	۲-۴-۳ جاذب‌های ارزان قیمت
۱۶	۳-۴-۳ جاذب‌های زیستی
۱۶	۴-۴-۳ آلزینات
۱۷	۵-۳ مغناطیس
۱۸	۱-۵-۳ نانو ذرات مغناطیسی
۲۰	۲-۵-۳ پوشش‌دهی نانو ذرات

۲۱	۶-۳ مدل‌های ایزوترم جذب
۲۲	۱-۶-۳ ایزوترم جذب لانگمویر
۲۲	۲-۶-۳ ایزوترم جذب فرندلیچ
۲۲	۳-۶-۳ ایزوترم جذب تمکین
۲۲	۴-۶-۳ ایزوترم جذب دابینین-رادوشکویچ
۲۳	۷-۳ سینتیک جذب
۲۳	۱-۷-۳ مدل سینتیکی شبه مرتبه اول
۲۳	۲-۷-۳ مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم
۲۴	۳-۷-۳ مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای
۲۴	۸-۳ مروری بر پژوهش‌های پیشین
۲۷	<b>فصل چهارم: مواد و تجهیزات آزمایشگاهی</b>
۲۷	۱-۴ بررسی دستگاه آزمایش
۲۹	۲-۴ مواد و تجهیزات لازم برای انجام آزمایش
۳۲	۳-۴ سنتز مهره‌های مغناطیسی آلزینات/ $Fe_3O_4$
۳۲	۴-۴ تهیه محلول رنگی و روش اندازه‌گیری غلظت آن
۳۴	۱-۴-۴ رسم منحنی کالیبراسیون و محاسبه غلظت نهایی
۳۵	۵-۴ روش انجام آزمایش‌ها
۳۵	۶-۴ طراحی آزمایش
۳۹	<b>فصل پنجم: نتایج</b>
۳۹	۱-۵ مقدمه
۳۹	۲-۵ نتایج
۳۹	۱-۲-۵ مشخصات مهره‌های مغناطیسی سنتز شده
۴۱	۳-۵ آزمایش‌های انجام شده در ستون ناپیوسته
۴۱	۱-۳-۵ مشخص کردن شرایط بهینه حالت ناپیوسته با استفاده از روش تاگوچی
۴۶	۴-۵ آزمایش‌های انجام شده در ستون پیوسته
۴۷	۱-۴-۵ مشخص کردن شرایط بهینه حالت پیوسته با استفاده از روش تاگوچی
۵۲	۵-۵ ایزوترم جذب
۵۲	۱-۵-۵ اثر زمان تماس بر ظرفیت جذب
۵۳	۲-۵-۵ اثر غلظت اولیه رنگ بر ظرفیت جذب
۵۳	۳-۵-۵ بررسی مدل‌های ایزوترم جذب
۵۶	۶-۵ بررسی مدل‌های سینتیک جذب



۶۰	فصل ششم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۶۰	۱-۶ جمع‌بندی نتایج
۶۱	۲-۶ پیشنهادها
۶۲	مراجع

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۳. ساختار شیمیایی آلزینات ..... ۱۷
- شکل ۲-۳. خواص مهم نانو ذرات اکسید آهن برای کاربرد در تصفیه پساب ..... ۲۰
- شکل ۳-۳. پلیمرها و گروه‌های عاملی رایج بر روی سطح نانو ذرات اکسید آهن ..... ۲۱
- شکل ۱-۴. دستگاه مورد استفاده برای حذف رنگ از پساب ..... ۲۸
- شکل ۲-۴. پمپ ..... ۲۸
- شکل ۳-۴. اتوترانس ..... ۲۹
- شکل ۴-۴. ساختار شیمیایی متیلن بلو ..... ۳۰
- شکل ۵-۴. دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله ..... ۳۰
- شکل ۶-۴. دستگاه اسپکترومتر مرئی-فرابنفش ..... ۳۱
- شکل ۷-۴. دستگاه مافوق صوت ..... ۳۱
- شکل ۸-۴. طول موج حداکثر جذب نور ..... ۳۳
- شکل ۹-۴. منحنی کالیبراسیون رنگینه متیلن بلو ..... ۳۴
- شکل ۱-۵. مهره‌های مغناطیسی آلزینات سنتز شده ..... ۴۰
- شکل ۲-۵. توزیع اندازه مهره‌های سنتز شده ..... ۴۰
- شکل ۳-۵. نمودار دایره‌های سهم هر عامل از مقدار متوسط حذف رنگ در حالت ناپیوسته ..... ۴۳
- شکل ۴-۵. نمودار درصد حذف رنگ (شکل سمت راست) و نسبت S/N (شکل سمت چپ) در برابر غلظت اولیه رنگ در حالت ناپیوسته ..... ۴۴
- شکل ۵-۵. نمودار درصد حذف رنگ (شکل سمت راست) و نسبت S/N (شکل سمت چپ) در برابر مقدار جاذب در حالت ناپیوسته ..... ۴۴
- شکل ۶-۵. نمودار درصد حذف رنگ (شکل سمت راست) و نسبت S/N (شکل سمت چپ) در برابر زمان تماس در حالت ناپیوسته ..... ۴۴
- شکل ۷-۵. نمودار درصد حذف رنگ (شکل سمت راست) و نسبت S/N (شکل سمت چپ) در برابر pH در حالت ناپیوسته ..... ۴۵
- شکل ۸-۵. نمودار درصد حذف رنگ (شکل سمت راست) و نسبت S/N (شکل سمت چپ) در برابر بزرگی میدان مغناطیسی در حالت ناپیوسته ..... ۴۵
- شکل ۹-۵. نمودار دایره‌های سهم هر عامل از مقدار متوسط حذف رنگ در حالت پیوسته ..... ۴۹

- شکل ۵-۱۰. نمودار درصد حذف رنگ (شکل سمت راست) و نسبت S/N (شکل سمت چپ) در برابر غلظت اولیه رنگ در حالت پیوسته ..... ۴۹
- شکل ۵-۱۱. نمودار درصد حذف رنگ (شکل سمت راست) و نسبت S/N (شکل سمت چپ) در برابر مقدار نانو ذرات اکسید آهن به کار برده شده در جاذب در حالت پیوسته ..... ۴۹
- شکل ۵-۱۲. نمودار درصد حذف رنگ (شکل سمت راست) و نسبت S/N (شکل سمت چپ) در برابر زمان تماس در حالت پیوسته ..... ۵۰
- شکل ۵-۱۳. نمودار درصد حذف رنگ (شکل سمت راست) و نسبت S/N (شکل سمت چپ) در برابر بزرگی میدان مغناطیسی در حالت پیوسته ..... ۵۰
- شکل ۵-۱۴. اثر زمان تماس بر جذب متیلن بلو بر روی مهره‌های آلزینات مغناطیسی برای غلظت‌های اولیه رنگ ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ ppm ..... ۵۳
- شکل ۵-۱۵. اثر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو بر مقدار ظرفیت تعادلی جذب ..... ۵۳
- شکل ۵-۱۶. ایزوترم لانگمویر جذب سطحی متیلن بلو بر سطح مهره‌های آلزینات مغناطیسی ..... ۵۴
- شکل ۵-۱۷. ایزوترم فرنرندلیچ جذب سطحی متیلن بلو بر سطح مهره‌های آلزینات مغناطیسی ..... ۵۴
- شکل ۵-۱۸. ایزوترم تمکین جذب سطحی متیلن بلو بر سطح مهره‌های آلزینات مغناطیسی ..... ۵۴
- شکل ۵-۱۹. ایزوترم دابینین-رادوشکویچ جذب سطحی متیلن بلو بر سطح مهره‌های آلزینات مغناطیسی ..... ۵۵
- شکل ۵-۲۰. سینتیک شبه مرتبه اول برای جذب متیلن بلو بر روی مهره‌های مغناطیسی آلزینات حاوی نانو ذره به مقدار ۱ گرم برای ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت‌های اولیه ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ ppm در pH برابر ۱۱، مقدار جاذب بر مبنای خشک ۰/۵ گرم و دمای ۲۹۳/۱۵ کلوین. .... ۵۷
- شکل ۵-۲۱. سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب متیلن بلو بر روی مهره‌های مغناطیسی آلزینات حاوی نانو ذره به مقدار ۱ گرم برای ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت‌های اولیه ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ ppm در pH برابر ۱۱، مقدار جاذب بر مبنای خشک ۰/۵ گرم و دمای ۲۹۳/۱۵ کلوین. .... ۵۷
- شکل ۵-۲۲. سینتیک نفوذ درون ذره‌ای برای جذب متیلن بلو بر روی مهره‌های مغناطیسی آلزینات حاوی نانو ذره به مقدار ۱ گرم برای ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت‌های اولیه ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ ppm در pH برابر ۱۱، مقدار جاذب بر مبنای خشک ۰/۵ گرم و دمای ۲۹۳/۱۵ کلوین ..... ۵۸

## فهرست جدول‌ها

- جدول ۳-۱. طبقه بندی جاذب‌ها بر اساس اندازه منافذ ..... ۱۵
- جدول ۴-۱. مشخصات نانو ذره اکسید آهن استفاده شده ..... ۲۹
- جدول ۵-۱. ترکیب درصد مهره‌های مغناطیسی سنتز شده ..... ۴۱
- جدول ۵-۲. عامل‌ها و سطوح به کار برده شده در طراحی آزمایش حالت ناپیوسته ..... ۴۱
- جدول ۵-۳. آزمایش‌های طراحی شده توسط آرایه شامل ۱۶ آزمایش تاگوچی و درصد حذف رنگ و مقادیر S/N حالت ناپیوسته ..... ۴۲
- جدول ۵-۴. آنالیز واریانس مربوط به مقادیر متوسط حذف رنگ حالت ناپیوسته ..... ۴۳
- جدول ۵-۵. عامل‌ها و سطوح به کار برده شده در طراحی آزمایش حالت پیوسته ..... ۴۷
- جدول ۵-۶. آزمایش‌های طراحی شده توسط آرایه شامل ۱۶ آزمایش تاگوچی و درصد حذف رنگ و مقادیر S/N حالت پیوسته ..... ۴۸
- جدول ۵-۷. آنالیز واریانس مربوط به مقادیر متوسط حذف رنگ حالت پیوسته ..... ۴۸
- جدول ۵-۸. جدول ضرایب آنالیز رگرسیون ..... ۵۱
- جدول ۵-۹. پارامترهای ایزوترم‌های جذب سطحی متیلن بلو بر سطح مهره‌های مغناطیسی آلژینات ..... ۵۵
- جدول ۵-۱۰. مقایسه بین ماکزیمم ظرفیت جذب بر روی سطح مهره‌های مغناطیسی آلژینات با دیگر جاذب‌ها ..... ۵۶
- جدول ۵-۱۱. پارامترهای مدل‌های سینتیکی برای جذب متیلن بلو بر روی سطح مهره‌های مغناطیسی آلژینات ..... ۵۹

## چکیده

تخلیه پساب‌های سمی از صنایع مختلف اثرات زیان‌باری بر روی منابع آبی، حاصلخیزی خاک، موجودات زنده آبی و تمامیت اکوسیستم‌ها می‌گذارد. از میان روش‌های تصفیه، جذب سطحی یکی از مؤثرترین روش‌های حذف رنگ از پساب می‌باشد. هدف از پژوهش انجام شده استفاده از نانو ذرات اکسید آهن  $Fe_3O_4$  کپسوله شده با مهره‌های آلژینات و بررسی کارایی آن در حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی می‌باشد. در این پژوهش، نانو ذرات اکسید آهن  $Fe_3O_4$  ابتدا توسط یون سیترات پوشش‌دار می‌گردند و سپس با سدیم آلژینات کپسوله می‌شوند. برای تعیین ترکیب درصد مهره‌های سنتز شده از طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) و از طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش برای اندازه‌گیری میزان جذب رنگ استفاده شد. جذب رنگ متیلن بلو در دو حالت پیوسته و ناپیوسته انجام پذیرفت و مطالعات مربوط به ایزوترم و سینتیک جذب در حالت پیوسته جذب صورت گرفت. در حالت ناپیوسته عامل‌های غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب بر مبنای خشک، زمان تماس، pH و بزرگی میدان مغناطیسی توسط طراحی آزمایش به روش تاگوچی و آرایه متعامد شامل ۱۶ آزمایش مورد بررسی قرار گرفتند. شرایط بهینه انجام آزمایش‌ها در حالت ناپیوسته توسط روش تاگوچی بدین صورت به دست آمدند: غلظت اولیه رنگ: ۲۰ ppm، مقدار جاذب بر مبنای خشک: ۱ گرم، زمان تماس: ۱۸۰ دقیقه، pH: ۱۱ و بزرگی میدان مغناطیسی: ۲۹۳ گوس. در این شرایط تخمین تاگوچی برای مقدار متوسط حذف رنگ برابر ۵۹/۱۲۲٪ بود که پس از انجام آزمایش‌های تایید کننده، مقدار متوسط حذف رنگ ۶۰/۸٪ به دست آمد. در حالت پیوسته عامل‌های غلظت اولیه رنگ، مقدار نانو ذرات اکسید آهن به کار برده شده در جاذب، زمان تماس و بزرگی میدان مغناطیسی توسط طراحی آزمایش به روش تاگوچی و آرایه متعامد شامل ۱۶ آزمایش در pH بهینه یکسان ۱۱ و مقدار ۱۰ گرم جاذب مرطوب مورد بررسی قرار گرفتند. شرایط بهینه انجام آزمایش‌ها در حالت پیوسته توسط روش تاگوچی بدین صورت می‌باشند: غلظت اولیه رنگ: ۲۰ ppm، مقدار نانو ذرات اکسید آهن به کار برده شده در جاذب: ۱ گرم، زمان تماس: ۶۰ دقیقه و بزرگی میدان مغناطیسی: ۴۴۰ گوس. در این شرایط پیش‌بینی روش تاگوچی برای مقدار متوسط حذف رنگ معادل ۸۵/۶۸٪ بود که مقدار متوسط حذف رنگ ۸۶/۸۸٪ به دست آمده از آزمایش‌های تایید کننده تطابق خوبی با مقدار پیش‌بینی شده داشت. زمان تعادلی جذب رنگ توسط جاذب در حالت پیوسته ۹۰ دقیقه به دست آمد. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول تطابق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی نسبت به مدل‌های شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای داشته است. داده‌های آزمایشگاهی با ایزوترم فرندلیچ تطابق بیشتری داشتند و جذب رنگ بر سطح جاذب از نوع جذب فیزیکی و به صورت گرمازا می‌باشد. حداکثر مقدار ظرفیت جذب در دمای ۲۹۳/۱۵ کلوین معادل  $106/38 \text{ mgg}^{-1}$  به دست آمد.

**کلمات کلیدی:** جذب سطحی، نانو ذرات اکسید آهن، متیلن بلو، روش تاگوچی، ایزوترم و سینتیک جذب

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱- مقدمه

آب مهمترین عامل برای حیات روی زمین و یک منبع ضروری برای تمدن بشر می‌باشد. دستیابی قابل اطمینان به آب تمیز و قابل استفاده یکی از مهمترین اهداف بشر می‌باشد و به عنوان یک رقابت جهانی برای قرن ۲۱ به شمار می‌آید. در جهان ۷۸۰ میلیون نفر هنوز دستیابی کمی به آب قابل شرب دارند. بنابراین به کارگیری تصفیه آب در نواحی تحت تاثیر (اکثراً در کشورهای در حال توسعه) که زیرساخت‌های مناسب جهت تصفیه آب و پساب وجود ندارد، ضروری است [۱]. در کشور ما میزان بارش کمتر از ۳۰٪ متوسط باران سالیانه‌ی کره زمین است و سرانه منابع آب کشور از سال ۱۳۳۵ تا ۱۳۸۰ از ۷۰۰۰ به ۴۳۰۰ مترمکعب تقلیل یافته و پیش‌بینی شده است که در سال ۱۴۰۰ به ۱۳۰۰ مترمکعب برسد. بر پایه مستندات موجود سرانه آبی بین ۱۰۰۰ تا ۱۷۰۰ مترمکعب به ازای هر نفر در سال نشان از بحران آب در منطقه است. بنابراین یکی از راه‌های برخورد با بحران کم آبی اختصاص تمام یا بخشی از مصارف شهری غیرشرب، کشاورزی، صنعتی و تفریحی توسط پساب‌های تصفیه شده شهری و صنعتی می‌باشد که به عنوان آب‌های دست دوم با کیفیت پایین‌تر از آب شرب شناخته می‌شوند [۲].

تخلیه پساب‌های سمی از صنایع مختلف اثرات زیان باری بر روی منابع آبی، حاصلخیزی خاک، موجودات زنده آبی و تمامیت اکوسیستم‌ها می‌گذارد [۳]. پساب صنایع نساجی به عنوان آلوده‌ترین در میان صنایع ارزیابی شده است. صنایع نساجی مقدار آب زیادی مصرف می‌کنند و حجم زیادی پساب در مراحل مختلف در رنگرزی و فرآیندهای تکمیلی تولید می‌کنند که اغلب رنگی هستند. حضور مقدار خیلی کم از رنگ (کمتر از ۱ ppm)، به خاطر درخشندگی آن در پساب نمایان است. در حدود ۱۰۰۰۰ رنگ تجاری در واحدهای صنعتی با تولید سالیانه  $7 \times 10^6$  تن در جهان در حال استفاده است. داده دقیقی از مقدار رنگ تخلیه شده در محیط زیست در دسترس نمی‌باشد اما تقریب زده می‌شود که در

حدود ۲٪ از رنگ تولید شده به صورت مستقیم در خروجی فاضلاب تخلیه شود و تقریباً ۱۰٪ نیز در ادامه در مدت فرآیند از دست برود [۴-۵]. رنگ‌ها باعث به وجود آمدن مسائل زیادی در محیط زیست می‌شوند. آنها می‌توانند به دلیل داشتن استحکام گرمایی و نوری بالا برای مدت زمان طولانی در طبیعت باقی بمانند. بیشترین نگرانی زیست محیطی که در رابطه با رنگ‌ها وجود دارد، جذب و انعکاس نور ورودی به آب (رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و غیره) می‌باشد که باعث کاهش فعالیت فتوسنتز جلبک‌ها و تاثیرات جدی بر زنجیره غذایی و زندگی آبزیان می‌شود [۶].

از آنجایی که رنگ‌ها زیست تجزیه‌پذیری پایینی دارند، فرآیندهای تصفیه بیولوژیکی متداول در تصفیه پساب رنگی خیلی مؤثر نیستند. فرآیندهای تصفیه متداول دیگر مانند روش‌های فیزیکی و شیمیایی از قبیل انعقاد، لخته‌سازی، فیلتراسیون غشایی، الکتروشیمیایی و تابش‌دهی و غیره می‌باشند که بازده رنگ‌زدایی خوبی دارند اما دو محدودیت عمده دارند: هزینه بالا و تولید مقدار قابل ملاحظه‌ای از لجن که نیاز به دفع دوباره دارد. از میان همه روش‌ها، جذب سطحی یکی از مؤثرترین روش‌های حذف رنگ از پساب می‌باشد. برتری فرآیند جذب سطحی بر روش‌های دیگر ناشی از عملیات ساده و فاقد تولید لجن و حذف کامل رنگ حتی از محلول‌های رقیق می‌باشد [۳ و ۷-۸].

آلژینات به عنوان یک بیوپلیمر طبیعی ارزان، در دسترس و غیر سمی و مؤثر در حذف آلاینده‌ها از محیط آبی می‌باشد که از جلبک قهوه‌ای بدست می‌آید. آلژینات به دلیل وجود عامل‌های کربوکسیلات در زنجیره‌های آن، جاذب زیستی مؤثری می‌باشد [۹-۱۰]. امروزه استفاده از مواد مغناطیسی در مهره‌های آلژینات توجهات زیادی را به خود جلب کرده است و استفاده از نانو ذرات آهن  $Fe_3O_4$  کپسوله شده توسط آلژینات کارایی جذب را بالا می‌برد [۱۱]. روش جداسازی مغناطیسی به دلیل هزینه پایین، سادگی و سرعت بالا در جداسازی و بازده بالا به طور گسترده در حال استفاده می‌باشد [۱۲].

## ۱-۲- معرفی پروژه حاضر

هدف از این پژوهش، بررسی تجربی استفاده از نانو ذرات  $Fe_3O_4$  کپسوله شده توسط مهره‌های آلژینات در فرآیند جذب رنگ متیلن بلو از پساب ساختگی در حضور میدان مغناطیسی می‌باشد. در این پروژه برای بررسی عامل‌های مؤثر بر روی جذب رنگ توسط جاذب (غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب، زمان تماس، اثر pH، مقدار نانو ذره به کار برده شده در جاذب و بزرگی میدان مغناطیسی)، از طراحی آزمایش به روش تاگوچی و نرم‌افزار Minitab 16 استفاده شد. آزمایش‌های جذب به صورت پیوسته و ناپیوسته در برج مجهز به میدان مغناطیسی صورت پذیرفت و همچنین سینتیک و ایزوترم جذب در حالت پیوسته بررسی شد.

در این پژوهش برای اولین بار از جاذب مغناطیسی در حضور میدان مغناطیسی برای جذب رنگ متیلن بلو استفاده شده است. همچنین شرایط بهینه جذب رنگ در دو حالت پیوسته و ناپیوسته با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی به دست آورده شد.

در این پایان‌نامه ابتدا در فصل اول مقدمه‌ای در ارتباط با ضرورت تصفیه پساب و روش‌های آن ارائه شده است. در فصل دوم به بررسی انواع رنگینه‌ها و روش‌های حذف آنها پرداخته شده و مزایا و معایب روش‌های حذف به طور جداگانه بررسی شده است. در فصل سوم به روش جذب اشاره شده و انواع جاذب‌ها و ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب مورد

بررسی قرار گرفته‌اند و مروری بر پژوهش‌های انجام شده در این زمینه ارائه شده است. در فصل چهارم مطالبی پیرامون تجهیزات آزمایشگاهی و همچنین مواد و روش‌های به کار برده شده در این پروژه ارائه شده است و همچنین در مورد روش طراحی آزمایش به روش تاگوچی که در این پروژه از آن بهره برده شد توضیحاتی آورده شده است. در فصل پنجم نتایج حاصل از این پژوهش ارائه گردیده و در نهایت در فصل ششم نتیجه‌گیری و پیشنهادات برای ادامه کار ارائه شده است.



## فصل دوم

### رنگینه‌ها و روش‌های حذف آن

#### ۲-۱- مقدمه

رنگینه‌ها از روزگاران قدیم به طور گسترده در صنایع نساجی، کاغذ، چرم، پلاستیک، مواد آرایشی و غذایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اما به دلیل ماهیت خطرناک رنگینه‌ها، فاضلاب حاصل از این صنایع و تخلیه آن در منابع آبی، مشکلات جدی را به همراه دارد. حضور رنگینه‌ها در منابع آبی نه تنها از جنبه زیبایی شناسی خوشایند نیست بلکه به دلیل تجزیه ناپذیری، تعادل اکوسیستم را نیز بر هم می‌زند. همچنین این مواد علاوه بر ایجاد بیماری‌های پوستی جدی برای انسان، مانع فعالیت فتوسنتزی گیاهان با کاهش نفوذ نور خورشید به آب و کاهش میزان انحلال اکسیژن در آب جدا از تأثیر مستقیم سمیت مزمن و حاد آنها روی آبزیان می‌شوند [۱۳].

حذف رنگینه‌ها که از مهمترین آلاینده‌های زیست محیطی به شمار می‌آیند، امروزه به دلیل مشکلات ذکر شده و همچنین وضع قوانین سختگیرانه توسط سازمان‌های محیط زیستی در خصوص فاضلاب‌های حاوی رنگینه از اهمیت خاصی برخوردار است. بدین منظور در این فصل ابتدا به شناسایی این مواد، انواع و کاربرد آنها پرداخته می‌شود و سپس روش‌های حذف آنها از محیط‌های آبی معرفی می‌گردد.

#### ۲-۲- مواد رنگزا

به موادی که اشیاء بدون رنگ را دارای صفت رنگ می‌کنند و یا سبب اصلاح رنگ مشاهده شده از یک شی می‌شوند، مواد رنگزا گفته می‌شود. مواد رنگزا بر اساس ساختار شیمیایی و یا روش مصرف و کاربردشان طبقه‌بندی می‌شوند. بر خلاف اکثر ترکیبات آلی، مواد رنگزا به دلیل خصوصاتی که در ذیل ذکر می‌گردد، دارای رنگ می‌باشند [۱۴]:

۱. نور را در محدوده طیف مرئی جذب می‌کنند.

۲. شامل حداقل یک گروه رنگ ساز<sup>۱</sup> هستند.
۳. دارای حداقل یک سیستم مزدوج<sup>۲</sup> هستند. برای مثال یک ساختار که در آن جایگاه یک پیوند دوگانه و یگانه به طور متناوب جابجا می شوند.
۴. دارای رزونانس الکترونی هستند که این یک نیروی پایدار کننده در ترکیبات آلی است.

فقدان هر یک از شاخصه‌های ذکر شده در بالا، سبب از دست دادن رنگ در آن مولکول می گردد. علاوه بر گروه-های رنگ ساز، اکثر رنگینه‌ها شامل گروه‌هایی به نام اگزوکروم (کمک رنگی)<sup>۳</sup> از جمله اسید کربوکسیلیک، اسید سولفونیک، گروه‌های هیدروکسیل و آمین هستند. با اینکه این گروه‌ها به خودی خود باعث تولید رنگ نمی شوند، ولی حضور آنها در ترکیب رنگ سبب تغییر رنگ شده و بر حلالیت رنگ تاثیر گذار است [۱۵].

## ۲-۲-۱- طبقه بندی و کاربرد مواد رنگزا

مواد رنگزا از دو منظر متفاوت طبقه بندی می شوند [۱۶ و ۱۷]:

۱. بر اساس ساختار شیمیایی مواد رنگزا: در این طبقه بندی مواد رنگزا را از نظر گروه‌های رنگ ساز مورد بررسی قرار می دهند و طبقه بندی می کنند. این روش طبقه بندی به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرد، چون با مشخص شدن نوع ساختار رنگ ساز موجود، بسیاری از خصوصیات ماده رنگزا مشخص می گردد.
۲. بر اساس کاربرد مواد رنگزا: در این نوع دسته بندی شیوه رنگرزی و موارد کاربرد، اساس طبقه بندی مواد رنگزا می باشند و تنها از این جنبه تجزیه و تحلیل می شود. در فهرست راهنمای رنگ<sup>۴</sup>، مواد رنگزا بر حسب روش مصرف شان طبقه بندی می شوند و توسط یک شماره کاربردی مشخص می شوند برای مثال C.I. Acid Blue 113 و یا C.I. Direct Red 80. از آنجایی که استفاده کنندگان از فهرست راهنمای رنگ معمولاً به خواص کاربردی مواد رنگزا علاقه مند می باشند، لذا این نوع طبقه بندی بسیار مفید می باشد.

در این نوع طبقه بندی، مواد رنگزا بر اساس دسته بندی متداول دیگری (بر اساس حلالیت در آب) نیز به دو دسته زیر طبقه بندی می شوند [۱۸]:

۱. رنگدانه‌ها: موادی هستند نامحلول در آب که در محیطی که باید رنگدهی کنند پخش می شوند. رنگدانه‌ها اساساً با رنگینه‌ها تفاوت دارند. محلول آنها شفاف نیست و هیچ تمایلی به نفوذ در الیاف را از خود نشان نمی دهند. به همین دلیل باید توسط یک ماده واسطه چسبنده<sup>۵</sup> به محیط رنگ شونده متصل شوند. از این نوع ماده رنگزا جهت رنگرزی الیاف مصنوعی استفاده می شود.

<sup>1</sup> Chromophore

<sup>2</sup> Conjugated System

<sup>3</sup> Auxochrome

<sup>4</sup> Color Index

<sup>5</sup> Binder

۲. رنگینه‌ها: موادی هستند محلول که جهت رنگرزی در محیط آبی استفاده می‌گردند. رنگینه‌ها بر اساس حلالیت، به دو دسته محلول در آب مانند رنگینه‌های اسیدی، بازی، دندانه‌ای<sup>۱</sup>، مستقیم<sup>۲</sup> و واکنش پذیر<sup>۳</sup> و نامحلول در آب از قبیل آزوئیک، خمی<sup>۴</sup>، پاشیده<sup>۵</sup>، و سولفوروی تقسیم می‌شوند [۱۹-۲۱].

### ۲-۳- پساب صنایع نساجی

صنعت نساجی یکی از آلوده‌ترین صنایع می‌باشد. فرآیندهای مختلف زیادی در آن استفاده می‌شود و تقریباً در همه مراحل پساب تولید می‌شود. پساب بخش نساجی شامل آب شستشو، آب فرآیندی، آب خنک کننده و فاضلاب سطحی می‌باشد. پساب صنایع نساجی معمولاً با مواد آلاینده خطرناک از قبیل رنگ‌ها، سورفکتانت‌ها، فلزات، نمک‌ها و همچنین آلوده کننده‌های آلی مقاوم، آلوده شده‌اند. بیشتر پساب تولید شده در مدت فرآیند مواد نساجی، رنگی می‌باشند. منبع اصلی رنگ در پساب خروجی نساجی ناشی از رنگ‌ها و رنگدانه‌های مورد استفاده در عملیات رنگرزی و چاپ می‌باشد. داده دقیقی از مقدار رنگ‌های تخلیه شده در محیط در دسترس نمی‌باشد ولی تقریب زده می‌شود که ۲٪ از رنگ تولید شده به صورت مستقیم در خروجی فاضلاب تخلیه می‌گردد. رنگ‌ها برای یک مدت زمان طولانی طولانی در طبیعت باقی می‌مانند و بسته به غلظت و زمان تماس، می‌توانند اثرات حاد و مزمنی را بر روی ارگانیسم‌های در معرض آن بگذارند [۶]. بنابراین تصفیه پساب‌های رنگی امری ضروری می‌باشد.

### ۲-۴- روش‌های تصفیه

روش‌های تصفیه پساب در ۳ دسته کلی تقسیم بندی می‌شوند [۲۲]:

۱. فیزیکی
۲. شیمیایی
۳. بیولوژیکی

### ۲-۴-۱- تصفیه فیزیکی

در تصفیه فیزیکی از نیروهای فیزیکی برای حذف ناخالصی‌های آب استفاده می‌شود. واحدهای تصفیه فیزیکی قادر به جذب مواد درشت آشغال، مواد شناور و مواد معلق می‌باشند [۲۳-۲۴]. مهمترین واحدهای تصفیه فیزیکی عبارتند از:

<sup>1</sup> Mordant Dye

<sup>2</sup> Direct Dye

<sup>3</sup> Reactive Dye

<sup>4</sup> Vat Dye

<sup>5</sup> Disperse Dye

۱. آشغال‌گیری: فاضلاب صنایع نساجی عموماً دارای مقدار قابل توجهی از جامدات درشت، الیاف شناور قطعات پارچه و یا ناخالصی‌های مواد اولیه بصورت شناور است که در صورت ورود به واحدهای تصفیه پساب و به ویژه وسایل مکانیکی و پمپ‌ها باعث اختلال در کارشان می‌شود. از این رو باید فاضلاب در اولین مرحله آشغال‌گیری شود.
۲. متعادل‌سازی جریان فاضلاب: با متعادل‌سازی کیفیت و کمیت پساب نساجی، عملیات تصفیه آن با سهولت بیشتر انجام خواهد شد. مهمترین علل استفاده از حوض تعادل در تصفیه‌خانه‌ها عبارتند از:
  - ✓ کاهش نوسانات بار آلودگی و کیفیت شیمیایی فاضلاب ورودی به تصفیه‌خانه
  - ✓ تعدیل تغییرات درجه حرارت
  - ✓ اختلاط فاضلاب‌های اسیدی و قلیایی در حوض تعادل به منظور کاهش مصرف مواد شیمیایی برای تنظیم pH
۳. ته‌نشین‌سازی: بنا بر نوع فاضلاب و عملیات ممکن است یک مرحله ته‌نشینی مورد نیاز باشد. به دلیل اینکه مواد جامد قابل ته‌نشینی که از مواد مورد استفاده در فرآیند تولید و در اثر عملیات خنثی‌سازی یا مخلوط کردن ایجاد شده‌اند امکان انسداد لوله‌ها را به وجود می‌آورند، انجام این مرحله مورد نیاز می‌باشد.

#### ۲-۴-۲- تصفیه شیمیایی

برای تخلیه فاضلاب به مجاری آب‌های سطحی یا چاه‌ها، انجام عملیاتی برای رساندن سطح آلودگی‌ها به محدوده‌ای که برای محیط زیست خطری ایجاد نگردد، الزامی است. از این رو تصفیه شیمیایی روی فاضلاب انجام می‌گیرد. مهمترین فرآیند در این مرحله، فرآیند انعقاد و لخته‌سازی است که در زیر به آن پرداخته شده است:

انعقاد و لخته‌سازی: فاضلاب نساجی ممکن است حاوی موادی باشد که به راحتی ته‌نشین نمی‌شوند. برای بهبود جداسازی مواد قابل ته‌نشینی و برخی ترکیبات کلوئیدی باید عمل انعقاد انجام شود. به وسیله عمل انعقاد می‌توان رنگ، COD، BOD و سایر ترکیبات موجود در فاضلاب را به میزان قابل توجهی کاهش داد. با استفاده از مواد خاص می‌توان بار الکتریکی ذرات را خنثی کرد که این عمل را انعقاد<sup>۱</sup> می‌نامند. بار الکتریکی یکسان ذرات کلوئیدی، باعث پایداری آنها در محیط آبی می‌شود. چنانچه این بار به طریقی خنثی یا کاهش یابد، آنگاه ذرات همدیگر را دفع نمی‌کنند. در مرحله انعقاد فاضلاب و مواد شیمیایی منعقدکننده به شدت با هم مخلوط می‌شوند. در مرحله بعدی که به آن مرحله لخته‌سازی<sup>۲</sup> گویند، کلوئیدهای ناپایدار و خنثی شده به یکدیگر متصل شده و به ذرات درشت‌تری که به سرعت قابل ته‌نشینی هستند تبدیل می‌شوند. مهمترین مواد منعقدکننده مصرفی عبارتند از: آهک، نمک‌های آلومینیم، نمک‌های آهن، سولفات مس و هیدروکسید منیزیم. همچنین برای بهبود عمل انعقاد از کمک منعقدکننده‌ها استفاده می‌شود که مهمترین آنها عبارتند از: اسیدها، بازها، کلر، خاک بنتونیت و پلیمرهای آلی مصنوعی.

<sup>۱</sup> Coagulation

<sup>۲</sup> Flocculation