



۱۳۹/۰۲



دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران
دانشکده بهداشت

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط
گروه مهندسی بهداشت محیط

عنوان:

بررسی کارایی بنتونیت اصلاح شده در حذف کروم شش ظرفیتی از فاضلاب سنتتیک

استاد راهنما:

جناب آقای دکتر احمد عامری

استادان مشاور:

سرکار خانم دکتر روشنگ رضایی

جناب آقای دکتر مهدی فرزادکیا

جناب آقای دکتر حسن ایزانلو

نگارش:

علی اکبر ده پهلوان

۱۳۸۹/۴/۲۵

تأیید استاد راهنما
تسبیح بزرگ

زمستان

۱۳۸۸

۱۳۹۱۰۲

تقدیم به :

پدر و مادر عزیز و مهربانم که در راه تحصیل علم و سعادت‌مندی اینجانب رنج فراوان کشیده‌اند و همیشه مشوق و راهنمای من در علم آموزی بوده‌اند.

تقدیم به :

همسر مهربان و فداکار که با تحمل سختی فراوان، امکان ادامه تحصیل را برایم فراهم نمود و قوت قلب ایشان پویایی در تحصیل را مهیا می‌کرد.

تقدیم به :

به فرزند دل‌بندم ، محمد یاسین که به تلاش هایم معنی می بخشد.

تقدیم به :

پویندگان راه علم و دانش

تقدیر و تشکر:

با تشکر فراوان از :

استاد گرانمایه جناب آقای دکتر احمد عامری که راهنمایی اینجانب را در انجام کار تحقیق برعهده داشتند و با درایت و صبر وصف ناپذیر خویش ، از هیچ کوشش و تلاشی در این راه فروگذار نمودند.

و با تشکر و سپاس فراوان از زحمات سرکار خانم دکتر روشک رضایی که به عنوان مشاور از نظرات ایشان بهره مند شده ام و در تنظیم این رساله کمک شایانی به اینجانب نمودند .

همچنین تشکر و سپاس فراوان از جناب آقای دکتر مهدی فرزاد کیا که به عنوان مشاور از رهنمودهای ایشان بهره برده ام تشکر فراوان از جناب آقای دکتر حسن ایزانلو دانشیار دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی قم که در جهت انجام کار تحقیق اینجانب را از راهنمایی خویش بهره مند نمودند .

همچنین تشکر و سپاس فراوان از سرکار خانم دکتر میترا غلامی مدیریت محترم گروه بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران به جهت حمایت های ایشان در امر تحصیل .

و با تشکر از استاد محترم گروه بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران:
جناب آقای دکتر احمد جنیدی

و با تشکر از آقای مهندس اسرافیلی که در امور آزمایشگاهی اینجانب را یاری نموده است .
و تشکر از همکلاسیهای عزیز و دوستانی که با اینجانب همکاری کرده اند.

چکیده :

حذف کروم شش ظرفیتی به عنوان یک فلز سمی با خطر بالقوه برای سلامتی انسان، اهمیت ویژه ای دارد. استفاده از فرایندهای مختلف فیزیکی و شیمیایی از جمله جذب به عنوان یکی از موثرترین و متداولترین روشهای حذف این آلاینده از پسابها است. همچنین استفاده از جاذب های ارزان قیمت و اصلاح آنها به منظور توسعه فرایند جذب از نکات مورد توجه پژوهشگران است. در این تحقیق، امکان استفاده از بنتونیت خام و اصلاح شده با اسید سولفوریک و کلرور فریک به عنوان جاذب بر ای جذب کروم شش ظرفیتی از فاضلاب سنتیک و تاثیر پارامتر های جذب مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به قابلیت اصلاح پذیری بنتونیت از اسید سولفوریک و کلرور فریک برای اصلاح بنتونیت استفاده شد. بنابراین هدف از تحقیق، بررسی عملکرد بنتونیت خام در جذب کروم شش ظرفیتی و مقایسه با بنتونیت اصلاح شده با اسید و کلرور فریک است.

پارامتر های موثر در جذب مانند pH ، زمان تماس، دز جاذب و غلظت اولیه فلز به عنوان متغیر های مستقل و غلظت نهایی کروم شش ظرفیتی به عنوان متغیر وابسته بررسی گردید. آزمایش به روش سیستم ناپیوسته انجام گردید جاذب به ظرف حاوی محلول کروم شش ظرفیتی اضافه شده و در مدت زمان مورد نیاز به کمک شیکر هم زده شد با عمل صاف سازی جامدات از محلول جدا سازی شد و مقدار باقیمانده کروم شش ظرفیتی در محلول با کمک جذب اتمی اندازه گیری گردید. اساس هر آزمایش بر ثابت نگه داشتن چند عامل و تغییر یک عامل جهت بررسی اثر آن عامل بوده است. نتایج حاصل از هر مرحله پایه و مبنای آزمایشهای مرحله بعد را تشکیل می داد. ماکزیم راندمان جذب در مورد بنتونیت خام در pH برابر ۲ و بنتونیت اصلاح شده با کلرور فریک و اسید سولفوریک در pH برابر ۵ حاصل شد. دز بهینه برای بنتونیت خام ۱۰ گرم در لیتر و برای بنتونیت اصلاح شده با کلرور فریک و اسید سولفوریک ۵ گرم در لیتر بدست آمد. در هر سه جاذب زمان بهینه ۴۰ دقیقه گزارش گردید. ایزوترم های جذب با استفاده از معادلات فرندلیخ و لانگمیر و سینتیک آن بر اساس واکنش با استفاده از معادلات درجه اول و دوم مورد بررسی قرار گرفت.

بر اساس ایزوترم جذب فرندلیخ در مورد بنتونیت خام حداکثر ظرفیت جذب معادل $11,25 \text{ mg/g}$ و مقادیر n ، k_f و R^2 به ترتیب $1,02$ ، $1,93 \text{ mg/g}$ و $0,9842$ می باشد. در بنتونیت اصلاح شده با کلرور فریک حداکثر ظرفیت جذب معادل 30 mg/g و مقادیر n ، k_f و R^2 به ترتیب $2,37 \text{ mg/g}$ ، $1,75$ و $0,995$ می باشد و در مورد بنتونیت اصلاح شده با اسید سولفوریک حداکثر ظرفیت جذب معادل 27 mg/g و مقادیر n ، k_f و R^2 به ترتیب $3,12$ ، $1,16 \text{ mg/g}$ و $0,9602$ می باشد. بر اساس ایزوترم جذب لانگمیر مقادیر Q_0 ، b و R^2 به ترتیب معادل $9,52 \text{ mg/g}$ ، $0,104 \text{ l/mg}^{-1}$ و $0,995$ می باشد. در بنتونیت اصلاح شده با کلرور فریک مقادیر Q_0 ، b و R^2 به ترتیب معادل $23,7 \text{ mg/g}$ ، $0,123 \text{ l/mg}^{-1}$ و $0,9961$ می باشد. و در مورد بنتونیت اصلاح شده با اسید سولفوریک مقادیر Q_0 ، b و R^2 به ترتیب معادل $20,5 \text{ mg/g}$ ، $0,2 \text{ l/mg}^{-1}$ و $0,9964$ می باشد.

با توجه به مقادیر بدست آمده برای R^2 می توان نتیجه گیری کرد که در هر سه جاذب فرایند جذب هم از مدل فرندلیخ و هم لانگمیر پیروی می کند و در این میان با مدل لانگمیر همخوانی بیشتری دارد. با توجه به مقادیر n جذب مطلوب می باشد بنابراین خاک بنتونیت به عنوان یک جاذب ارزان قیمت که به وفور در طبیعت یافت می شود شناخته می شود.

کلمات کلیدی:

جذب سطحی، بنتونیت، بنتونیت اصلاح شده، کروم شش ظرفیتی، لانگمیر

فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه
۱- فصل اول	
۱-۱- مقدمه.....	۲
۱-۲- بیان مسئله.....	۲
۱-۳- اهمیت پژوهش.....	۳
۱-۴- وجوه ممیزه پژوهش.....	۴
۱-۵- اهداف پژوهش.....	۴
۱-۵-۱- اهداف کلی طرح.....	۴
۱-۵-۲- اهداف ویژه.....	۴
۱-۶- سؤال های پژوهش.....	۴
۲- فصل دوم	
۲-۱- فلزات سنگین.....	۷
۲-۱-۱- مقدم.....	۷
۲-۱-۲- فلزات سنگین در محیط زیست.....	۷
۲-۱-۲-۱- فلزات در آب.....	۱۰
۲-۱-۲-۲- فلزات در خاک.....	۱۰
۲-۱-۲-۳- روشهای کلی حذف فلزات سنگین.....	۱۰
۲-۱-۲-۴- کروم.....	۱۱
۲-۱-۲-۵- ویژگی های عمومی.....	۱۱
۲-۱-۲-۵-۱- مصارف عمده کروم.....	۱۲
۲-۱-۲-۵-۲- منابع ورود به محیط زیست.....	۱۳
۲-۱-۲-۵-۳- سینتیک و متابولیسم.....	۱۴
۲-۱-۲-۵-۴- اثرات بر انسان و سایر موجودات.....	۱۵
۲-۱-۲-۵-۵- روشهای حذف کروم.....	۱۶
۲-۱-۲-۵-۶- تبادل یونی.....	۱۶
۲-۱-۲-۵-۶-۱- اسمز معکوس.....	۱۶
۲-۱-۲-۵-۶-۲- ترسیب شیمیایی.....	۱۷
۲-۱-۲-۵-۶-۳- جذب سطحی.....	۱۷
۲-۱-۲-۵-۶-۴- الکتروشیمیایی.....	۱۷
۲-۲- فرایند جذب سطحی.....	۱۸
۲-۲-۱- جذب سطحی.....	۱۸
۲-۲-۲- مکانیسم جذب سطحی.....	۱۸
۲-۲-۲-۱- جذب فیزیکی.....	۱۸

عنوان.....	صفحه
۲-۲-۲- جذب شیمیایی.....	۱۸
۲-۲-۴- تعادل جذب.....	۱۹
۲-۲-۵- معادلات ایزوترم.....	۱۹
۲-۲-۱-۵- ایزوترم لانگمایر.....	۱۹
۲-۲-۵-۲- ایزوترم فرند لیخ.....	۲۱
۲-۲-۳-۵- ایزوترم (B.E.T Brunauer-Emmett-Teller).....	۲۳
۲-۲-۶- سینتیک جذب.....	۲۳
۲-۲-۷- عوامل موثر بر تعادل جذب.....	۲۴
۲-۲-۱-۷- خصوصیات جاذب.....	۲۴
۲-۲-۲-۷- خصوصیات مواد جذب شونده.....	۲۴
۲-۲-۳-۷- pH	۲۴
۲-۲-۴-۷- دما.....	۲۵
۲-۲-۵-۷- سرعت هم زدن.....	۲۵
۲-۲-۶-۷- زمان تماس.....	۲۵
۲-۲-۸- انواع جاذبها.....	۲۵
۲-۲-۱-۸- طبیعی.....	۲۶
۲-۲-۱-۱-۸- جاذبهای طبیعی با منشاء آلی.....	۲۶
۲-۲-۱-۸-۲- جاذبهای طبیعی با منشاء معدنی.....	۲۶
۲-۲-۲-۸- مصنوعی.....	۲۶
۲-۲-۲-۸-۲- جاذبهای مصنوعی با منشاء معدنی.....	۲۶
۲-۲-۱-۲-۸- جاذبهای مصنوعی با منشاء آلی.....	۲۶
۲-۲-۹- جذب شونده ها.....	۲۶
۲-۲-۱۰- روشهای انجام عمل جذب.....	۲۷
۲-۲-۱۰-۱- سیستم ناپیوسته.....	۲۷
۲-۲-۱۰-۲- سیستم ستونی (پیوسته).....	۲۷
۲-۳- بنتونیت.....	۲۸
۲-۳-۱- ویژگیهای عمومی بنتونیت.....	۲۸
۲-۳-۲- ساختار شیمیایی بنتونیت.....	۲۸
۲-۳-۱-۲- رسها.....	۲۸
۲-۳-۲-۲- رسهای سیلیکاتی.....	۲۸
۲-۳-۲-۳- رس های بنتونیتی.....	۲۹
۲-۳-۲-۴- انواع بنتونیت صنعتی.....	۲۹
۲-۳-۳- بعضی خواص رس.....	۲۹
۲-۳-۴- خواص فیزیکو شیمیایی بنتونیت.....	۳۰
۲-۳-۴-۱- منشاء بار الکتریکی.....	۳۰

عنوان	صفحه
۲-۳-۴-۲ - وکنش تبادل کاتیونی	۳۰
۲-۳-۵-۲ - تهیه بنتونیت	۳۰
۲-۳-۶-۲ - فعال سازی بنتونیت	۳۱
۲-۳-۷-۲ - بنتونیت در ایران	۳۶
۲-۳-۷-۱-۲ - کانی شناسی	۳۶
۲-۳-۷-۲ - ترکیب شیمیایی	۳۶
۲-۳-۷-۳ - تولید بنتونیت در ایران	۳۶
۲-۴-۴ - مطالعات انجام شده	۳۷
۳- فصل سوم	
۳-۱-۱ - جامعه پژوهش	۴۶
۳-۲-۲ - نمونه پژوهش	۴۶
۳-۳-۳ - نوع پژوهش	۴۶
۳-۴-۳ - روش پژوهش	۴۶
۳-۴-۱-۳ - مواد مورد استفاده شامل	۴۶
۳-۴-۲-۳ - ابزار و لوازم آزمایشگاهی مورد نیاز	۴۶
۳-۴-۳-۳ - روش تهیه جاذب	۴۶
۳-۴-۳-۱-۳ - روش تهیه بنتونیت خام	۴۶
۳-۴-۳-۲-۳ - روش تهیه بنتونیت اصلاح شده با اسید سولفوریک	۴۶
۳-۴-۳-۳-۳ - روش تهیه بنتونیت اصلاح شده با کلرور فریک	۴۷
۳-۴-۳-۴-۳ - روش تهیه محلول کروم	۴۷
۴۷	
۳-۴-۵-۳ - روش اندازه گیری pH	۴۷
۳-۴-۶-۳ - روش اندازه گیری کروم	۴۷
۳-۴-۷-۳ - روش تعیین تعداد نمونه	۴۷
۳-۴-۸-۳ - روش انجام آزمایش	۴۷
۳-۴-۸-۱-۳ - روش سنجش pH بهینه	۴۸
۳-۴-۸-۲-۳ - روش سنجش زمان تماس بهینه	۴۸
۳-۴-۸-۳-۳ - روش سنجش دز بهینه	۴۸
۳-۴-۸-۴-۳ - روش سنجش غلظت بهینه کروم شش ظرفیتی	۴۸
۳-۵-۳ - آزمایشات تعیین ایزوترم های جذب	۴۸
۴- فصل چهارم	
۴-۱-۱-۱ - تاثیر مقدار pH در جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت خام و اصلاح شده با کلرور فریک و اسید سولفوریک از فاضلاب سنتتیک	۵۰
۴-۱-۲-۲ - تاثیر زمان تماس جاذب در حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت خام و اصلاح شده با کلرور فریک و اسید سولفوریک از فاضلاب سنتتیک	۵۲

عنوان.....	صفحه
۳-۱-۴- تاثیر میزان جاذب در جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت خام و اصلاح شده با کلرور فریک و اسید سولفوریک از فاضلاب سنتتیک.....	۵۴
۴-۱-۴- تاثیر غلظت اولیه کروم در میزان جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت خام و اصلاح شده با کلرور فریک و اسید سولفوریک از فاضلاب سنتتیک.....	۵۶
۵- فصل پنجم	
۱-۵- بحث.....	۵۹
۱-۱-۵- اثر pH روی جذب کروم شش ظرفیتی.....	۵۹
۲-۱-۵- اثر زمان تماس بر روی جذب کروم شش ظرفیتی.....	۶۰
۳-۱-۵- اثر میزان دز جاذب در جذب کروم شش ظرفیتی.....	۶۰
۴-۱-۵- اثر غلظت اولیه فلز بر جذب کروم شش ظرفیتی.....	۶۱
۲-۵- سینتیک جذب.....	۶۱
۳-۵- ایزوترم جذب.....	۶۴
۴-۵- نتیجه گیری.....	۷۴
۵-۵- پیشنهادات.....	۷۴
منابع.....	۷۵

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۲) فلزات سنگین در فاضلاب صنایع مختلف	۹
جدول (۲-۲) تکنولوژیهای حذف فلزات سنگین، مزایا و معایب	۱۱
جدول (۳-۲) خواص فیزیکوشیمیایی کروم و ترکیبات آن	۱۲
جدول (۴-۲) منابع مختلف کروم در صنایع	۱۳
جدول (۵-۲) نیاز گروه های سنی مختلف به کروم سه ظرفیتی	۱۵
جدول (۶-۲) ارتباط مقادیر مختلف RL با کیفیت جذب	۲۱
جدول (۷-۲) ارتباط مقدار n و شکل ایزوترم جذب فرندلیخ	۲۲
جدول (۸-۲) فلزات قابل جذب بوسیله فرایند جذب سطحی توسط کربن فعال	۲۶
جدول (۹-۲) ترکیب شیمیایی چند نوع بنتونیت در جدول مشاهده می شود	۳۰
جدول (۱۰-۲) مصارف بنتونیت	۳۵
جدول (۱۱-۲) میزان مصرف بنتونیت در کاربریهای مختلف	۳۵
جدول (۱۲-۲) ترکیب شیمیایی بنتونیت معادن ایران	۳۶
جدول (۱۳-۲) مشخصات فعالیت‌های انجام شد	۴۲
جدول (۱-۴) تاثیر میزان pH در جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت خام از فاضلاب سنتتیک	۵۰
جدول (۲-۴) تاثیر pH بر روی میزان جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت اصلاح شده به وسیله کلرور فریک از فاضلاب سنتتیک	۵۰
جدول (۳-۴) تاثیر pH بر روی میزان جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با اسید سولفوریک از فاضلاب سنتتیک	۵۱
جدول (۴-۴) تاثیر زمان تماس در جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت خام از فاضلاب سنتتیک	۵۲
جدول (۵-۴) تاثیر زمان تماس جاذب بر روی جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت اصلاح شده به وسیله کلرور فریک از فاضلاب سنتتیک	۵۲
جدول (۶-۴) تاثیر زمان تماس بر روی میزان جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با اسید سولفوریک از فاضلاب سنتتیک	۵۳
جدول (۷-۴) تاثیر میزان دز بر روی جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت خام از فاضلاب سنتتیک	۵۴
جدول (۸-۴) تاثیر میزان دز بنتونیت اصلاح شده با کلرور فریک بر روی میزان جذب کروم شش ظرفیتی از فاضلاب سنتتیک	۵۴
جدول (۹-۴) تاثیر دز جاذب بر روی میزان جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با اسید سولفوریک از فاضلاب سنتتیک	۵۵
جدول (۱۰-۴) تاثیر غلظت اولیه کروم بر روی میزان جذب کروم شش ظرفیتی ظرفیتی با استفاده از بنتونیت خام از فاضلاب سنتتیک	۵۶
جدول (۱۱-۴) تاثیر غلظت اولیه فلز روی جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با کلرور فریک از فاضلاب سنتتیک	۵۶

عنوان	صفحه
جدول (۴-۱۲) تاثیر غلظت اولیه فلزبر روی میزان جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت اصلاح شده	۵۷
با اسید سولفوریک از فاضلاب سنتتیک.....	۵۷
جدول (۵-۱) یافته های مربوط به تعیین مدل ایزوترم جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت	۶۵
خام از فاضلاب سنتتیک	۶۵
جدول (۵-۲) پارمترهای های موثر در جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت خام از فاضلاب	۶۷
سنتتیک	۶۷
جدول (۵-۳) یافته های مربوط به تعیین مدل ایزوترم جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت	۶۸
اصلاح بوسیله کلرور فریک از فاضلاب سنتتیک.....	۶۸
جدول (۵-۴) پارمترهای های موثر در جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت اصلاح بوسیله کلرور	۶۹
فریک از فاضلاب سنتتیک.....	۶۹
جدول (۵-۵) یافته های مربوط به تعیین مدل ایزوترم جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت	۷۰
اصلاح شده به وسیله اسید سولفوریک از فاضلاب سنتتیک	۷۰
جدول (۵-۶) پارمترهای های موثر در جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت اصلاح شده به وسیله	۷۲
اسید سولفوریک از فاضلاب سنتتیک.....	۷۲
جدول (۵-۷) مقایسه پارامتر های جذب در جاذب های مختلف.....	۷۳

فهرست اشکال و نمودار ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۲) ایزوترم جذب بر اساس مدل لانگمیر	۲۰
شکل (۲-۲) نمودار خطی ایزوترم جذب فرندلیخ	۲۲
شکل (۳-۲) ایزوترم تعادلی جذب <i>B.E.T</i>	۲۳
شکل (۴-۲) اسکن میکروسکپ الکترونی بنتونیت خام با بزرگنمایی ۵۰۰۰	۳۲
شکل (۵-۲) اسکن میکروسکپ الکترونی بنتونیت اصلاح شده با اسید سولفوریک بزرگنمایی ۵۰۰۰	۳۳
شکل (۶-۲) اسکن میکروسکپ الکترونی بنتونیت اصلاح شده با کلرور فریک با بزرگنمایی ۵۰۰۰	۳۴
نمودار (۱-۵) سینتیک جذب مدل pseudo-second-order برای جذب کروم با کمک بنتونیت خام	۶۲
نمودار (۲-۵) سینتیک جذب مدل pseudo-second-order برای جذب کروم با کمک بنتونیت اصلاح شده با کلرور فریک	۶۳
نمودار (۳-۵) سینتیک مدل pseudo-second-order برای جذب کروم با کمک بنتونیت اصلاح شده با اسید سولفوریک	۶۵
نمودار (۴-۵) رابطه بین میزان ظرفیت جذب و غلظت اولیه فلز با استفاده از جاذب بنتونیت خام	۶۴
نمودار (۵-۵) ایزوترم جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت خام از فاضلاب سنتتیک براساس مدل فرندلیخ	۶۶
نمودار (۶-۵) ایزوترم جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت خام از فاضلاب سنتتیک براساس مدل لانگمیر	۶۶
نمودار (۷-۵) رابطه بین میزان ظرفیت جذب کروم شش ظرفیتی و غلظت اولیه فلز با استفاده از بنتونیت اصلاح بوسیله کلرور فریک	۶۷
نمودار (۸-۵) ایزوترم جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت اصلاح بوسیله کلرور فریک از فاضلاب سنتتیک براساس مدل فرندلیخ	۶۸
نمودار (۹-۵) ایزوترم جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت اصلاح بوسیله کلرور فریک از فاضلاب سنتتیک براساس مدل لانگمیر	۶۹
نمودار (۱۰-۵) رابطه بین میزان ظرفیت جذب کروم شش ظرفیتی و غلظت اولیه فلز با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با اسید سولفوریک از فاضلاب سنتتیک براساس مدل فرندلیخ	۷۰
نمودار (۱۱-۵) ایزوترم جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت اصلاح شده به وسیله اسید سولفوریک از فاضلاب سنتتیک براساس مدل فرندلیخ	۷۱
نمودار (۱۲-۵) ایزوترم جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت اصلاح شده به وسیله اسید سولفوریک از فاضلاب سنتتیک براساس مدل لانگمیر	۷۱

فصل اول

۱-۱- مقدمه:

با آگاهی از این حقیقت که آب، تنها و مهم‌ترین ماده حیاتی است که جایگزینی آن به هیچ صورت دیگری امکان پذیر نمی باشد، لذا باید از آن در برابر آلودگی های صنعتی حفاظت شود. و از طرفی در قرن حاضر از دیر باز عناصر و مواد شیمیایی معدنی و آلی از جمله مواد نفتی، شوینده ها، سموم دفع آفات، مواد صنعتی از قبیل عناصر سنگین و غیره از طریق فاضلاب به محیط زیست از جمله آب وارد شده اند. طبق مواد قانونی، صنایع مختلف موظف هستند که فاضلاب تولیدی را به اشکال مختلف پیش از ورود به آب های پذیرنده و محیط زیست تصفیه نمایند. امروزه کروم به علت استفاده وسیع در صنعت به یک معضل جدی برای محیط زیست، گیاهان، حیوانات و انسان تبدیل شده است. املاح کروم سه ظرفیتی مشکلات بهداشتی کمتری نسبت به کروم شش ظرفیتی دارد. کرومات ها و بی کرومات ها به عنوان رسوب دهنده های پروتئین شناخته شده و دارای خواص محرک و التهاب آور می باشند. مطالعات نشان داده که کرومات ها سبب آسیب شدید به کلیه و ایجاد آلبرومین می شود. همچنین تحقیقات نشان داده هر زمان زخمی در انسان با اسید کرومیک آلوده شود و یا بسوزد، امکان اینکه منجر به مرگ شود زیاد است. کرومات ها می توانند از طریق پوست جذب شده، ایجاد مسمومیت کنند. استنشاق گرد و غبار اسید کرومیک سبب ایجاد تورم و عوارض ریوی می گردد. در این پژوهش اثر احتمالی کاربرد بنتونیت در حذف کروم از فاضلاب سنتتیک مورد بررسی قرار گرفته است. اگرچه در مورد خواص و رفتار بنتونیت در جذب آلاینده های معدنی و آلی مطالعات زیادی صورت گرفته است اما مطالعه روی جذب فلزات سنگین در کشور به تعداد اندک انجام گردیده است. اساس حذف فلزات سنگین توسط بنتونیت فرایند جذب سطحی است. این فرایند به صورت گسترده در تصفیه آب و فاضلاب مورد استفاده قرار می گیرد. بنتونیت یک خاک رس از گروه مونتوریلونیت (کلسیم، سدیم، منیزیم و آلومینیم سیلیکات) است که طی تغییر طبیعی صخره های آتشفشانی غنی از سیلیس با مواد معدنی مافیک و غیره تشکیل شده است. بنتونیت در آب به صورت کلوئید حل شده و دارای ویژگی جذب است و در نتیجه دارای خاصیت منبسط شونده است. این ماده در تجارت به شکل گرانولی و پودری فروخته می شود. دارای رنگ طوسی روشن متمایل به قرمز است. بنتونیت دارای بار سطحی منفی می باشد. مونت موریلونیت یک کانی رسی سه لایه متشکل از سیلیکا و آلومینا می باشد که دو لایه چهار وجهی سیلیکا با به اشتراک گرفتن اتم های اکسیژن از یک لایه آلومینا آن را در بر گرفته اند.

سهولت دسترسی و خواص ویژه متعدد بنتونیت به آن ارزش تجاری داده است که از آن جمله می توان به کاربرد در حفاری، صنایع شیمیایی، رنگبری و... اشاره نمود. فراوانی خاک بنتونیت در ایران و ارزان بودن قیمت آن نسبت به سایر جاذب ها و اثرات سوء کروم عوامل انتخاب این موضوع تحقیقی بوده است.

۱-۲- بیان مسئله:

کروم بطور طبیعی در خاک، صخره ها، گرد و غبار آتشفشان و موجودات زنده وجود دارد (۱). کروم در فاضلاب صنایع آبکاری، دباغی، رنگ، فلز کاری و مواد شیمیایی موجود است. این فلز به صورت محلول در آب و خاک وارد شده و باعث آلودگی آبهای سطحی و زیرزمینی و خاک می گردد. همچنین سبب برهم خوردن اکوسیستمهایی که به آن وارد می شود، می گردد. انسان و جانوران با مصرف آب آلوده به این فلز یا با مصرف مواد غذایی، ناشی از رشد گیاهان یا آبزیان در آب آلوده به این فلز، مبتلا به بیماریهای ناشی از وجود این فلز می شوند. بیماریهای مثل سرطان، آسیب به کلیه ها و جهش زایی از جمله مواردی است که کروم بوجود می آورد. بنابراین باید نسبت به حذف آن از فاضلاب قبل از ورود به آبهای پذیرنده یا آب های زیر زمینی اقدام گردد (۲). حد مجاز آن در آب آشامیدنی مطابق دستورالعمل WHO برابر ۰٫۰۵ میلی گرم در هر لیتر است (۳). کروم با ظرفیت های ۲ تا ۶ وجود دارد اما فقط به دوشکل ۳ و ۶ ظرفیتی در محیط زیست اهمیت دارد. کروم ۳ ظرفیتی نسبتا سمی نیست و حتی برای انسان به عنوان یک ریز مغذی، لازم است. اما کروم ۶ ظرفیتی فوق العاده سمی است و برای انسان مشکلاتی مثل سرطان زایی و جهش زایی ایجاد می کند و سبب آسیب به کلیه می شود (۴). کروم

۳ ظرفیتی پایداری کمی دارد و در حضور اکسیژن تبدیل به کروم ۶ ظرفیتی می شود (۵). روشهای مختلفی برای حذف کروم مورد استفاده قرار می گیرد که عبارتند از: الکترودیالیز (۶) روش ترسیب شیمیایی (سانگ^۱ ۲۰۰۳) (۷)، تبادل یونی (رنگاراج^۲ ۲۰۰۱) (۸)، اسمز معکوس (حافظ^۳ ۲۰۰۲) (۹) و جذب سطحی (سانگ لی^۴ ۲۰۰۳) (۱۰) که در حذف کروم از فاضلاب مورد استفاده قرار می گیرند. جذب سطحی فرایندی است که به تکنیک ساده و هزینه اولیه کم نیاز دارد بنابراین بیش از سایر روشهای فیزیکی و شیمیایی مورد توجه است. جاذب های مختلف طبیعی و مصنوعی برای انجام فرایند جذب مورد استفاده قرار گرفته اند که در بین آنها خاک بنتونیت به عنوان یک جاذب خوب مطرح است. مطالعات مختلف نشان می دهد که خاک بنتونیت می تواند به عنوان یک جاذب خوب عمل نماید. بنتونیت هم به صورت اصلاح نشده (خام) و هم اصلاح شده استفاده می شود. با توجه به خصوصیات بنتونیت، اصلاح آن می تواند در افزایش کارایی آن موثر باشد، که در این میان از مواد مختلف از جمله اسید ها استفاده گردیده است. ترکیبات آهن به عنوان جاذب آبیونهای مانند کرومات، آرسنات ها و فسفات ها شناخته شده اند و واضح است که کاربرد ترکیبات آهن به عنوان منعقد کننده یا ترسیب کننده، مشکلات فیلتراسیون به همراه دارد، بنابراین اصلاح بنتونیت با کلرور فریک یک جاذب ترکیبی بوجود می آورد که ممکن است از مشکل فیلتراسیون جلوگیری کند. بنابراین در این تحقیق مقایسه ای بین عملکرد بنتونیت اصلاح شده با اسید و کلرور فریک با بنتونیت خام انجام می گیرد. با توجه به فراوانی بنتونیت در ایران و ارزان بودن آن، تحقیق به مطالعه بر روی جذب کروم از فاضلاب سنتتیک توسط بنتونیت می پردازد تا چنانچه نتایج مطلوب بود، با کاربرد یک ماده جاذب ارزان و فراوان بتوان یک آلاینده با عوارض سوء برای انسان و محیط زیست را حذف نمود.

۱-۳- اهمیت پژوهش:

روشهای مانند ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، اسمز معکوس، استفاده از غشاء ها و الکترودیالیز که برای حذف ترکیبات کروم از محیط زیست مورد استفاده قرار می گیرند دارای معایبی از جمله، ناکافی بودن حذف کروم، نیاز به وسایل گران، صرف انرژی زیاد، نیاز به مواد شیمیایی، ایجاد لجن سمی، بالا بودن هزینه اولیه، صرف زمان زیاد و مقرون به صرفه نبودن برای واحد های صنعتی کوچک است (۱۱-۱۲-۱۳). استفاده از روش جذب سطحی با استفاده از جاذب کربن فعال دارای راندمان بالای حذف کروم می باشد، اما هزینه کربن فعال بسیار بالا و احیاء آن مشکل و پرهزینه است (۱۴) برای حل این مشکل باید از جاذب های ارزان تر استفاده نمود، برای این منظور می توان از زائدات کشاورزی و صنعتی استفاده کرد. مزایای استفاده از این جاذب ها، داشتن تکنیک ساده، نیاز به فرایند کم، هزینه اولیه پایین، احیاء ساده و بهره برداری آسان است (۱۵). بنتونیت به عنوان یک جاذب معدنی ارزشمند، در کشور ما به وفور یافت می شود. این ماده به عنوان جاذب، دارای سطح ویژه زیادی می باشد. ظرفیت بالایی در جذب فلزات سنگین دارد. بنابراین استفاده از بنتونیت، از نظر بهره برداری نیاز به تکنیک بالایی نداشته و بطور کلی از نظر اقتصادی مفید می باشد. کاترینا استپوا^۵ (۲۰۰۸) در مطالعه خود نشان داد، اصلاح بنتونیت با کلرور فریک، سبب افزایش سطح ویژه بنتونیت شده که در نتیجه، حذف گاز سولفید هیدروژن افزایش یافت. بنابراین امکان افزایش راندمان حذف کروم با بنتونیت اصلاح شده با کلرید فریک بررسی می گردد (۱۶)

^۱- Z.Song

^۲- S.Rengaraj

^۳- A.I.Hafez

^۴- Sang Eun Lee

^۵- Kateryna V. Stepova

۱-۴- وجوه ممیزه پژوهش:

از جمله مزایای این روش، توجه به جنبه های اقتصادی در فرایند حذف، نیاز به تکنیک های ساده و ارزان جهت راهبری فرایند حذف، عدم تولید مواد غیر آلوده کننده یا موادم با آلودگی بسیار کمتر در طی فرایند حذف است.

۱-۵- اهداف پژوهش:

۱-۵-۱- اهداف کلی طرح

تعیین کارایی بنتونیت اصلاح شده در حذف کروم شش ظرفیتی از فاضلاب سنتتیک

۱-۵-۲- اهداف ویژه:

- ۱- تعیین pH بهینه جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح نشده
- ۲- تعیین زمان بهینه جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح نشده.
- ۳- تعیین دز بهینه بنتونیت اصلاح نشده در حذف کروم در pH و زمان بهینه.
- ۴- تعیین میزان باقیمانده کروم در غلظت های مختلف با استفاده از بنتونیت اصلاح نشده در pH و زمان بهینه.
- ۵- تعیین pH بهینه جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با اسید اسید سولفوریک
- ۶- تعیین زمان بهینه جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با اسید اسید سولفوریک
- ۷- تعیین دز بهینه بنتونیت اصلاح شده با اسید اسید سولفوریک در حذف کروم در pH و زمان بهینه .
- ۸- تعیین میزان باقیمانده کروم در غلظت های مختلف با استفاده از بنتونیت سدیم اصلاح شده با اسید اسید سولفوریک در pH و زمان بهینه.
- ۹- تعیین pH بهینه جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با کلرید فریک.
- ۱۰- تعیین زمان بهینه جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با کلرید فریک.
- ۱۱- تعیین دز بهینه جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با کلرید فریک در pH و زمان بهینه.
- ۱۲- تعیین میزان باقیمانده کروم در غلظت های مختلف با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با کلرید فریک در pH و زمان بهینه.

۱-۶- سؤال های پژوهش:

- ۱- pH مناسب در جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح نشده چه قدر است؟
- ۲- زمان مناسب در جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح نشده چه قدر است؟
- ۳- غلظت مناسب جاذب در جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح نشده چه قدر است؟
- ۴- درصد جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح نشده اسید چه قدر است؟
- ۵- pH مناسب در جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با اسید اسید سولفوریک چه قدر است؟
- ۶- زمان مناسب در جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با اسید اسید سولفوریک چه قدر است؟
- ۷- غلظت مناسب جاذب در جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با اسید اسید سولفوریک چه قدر است؟
- ۸- درصد جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با اسید اسید سولفوریک چه قدر است؟
- ۹- pH مناسب در جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با کلرید فریک چه قدر است؟
- ۱۰- زمان مناسب در جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با کلرید فریک چه قدر است؟
- ۱۱- درصد جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با کلرید فریک چه قدر است؟
- ۱۲- غلظت مناسب جاذب در جذب با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با کلرید فریک چه قدر است؟

- ۱۳- آیا بنتونیت اصلاح شده با اسید اسید سولفوریک و کلرید فریک راندمان خوبی در حذف کروم دارند؟
- ۱۴- کدام یک از بنتونیت اصلاح شده با اسید اسید سولفوریک و کلرید فریک کارایی بهتری در حذف کروم از فاضلاب دارند؟

فصل دوم

۲-۱- فلزات سنگین :

۲-۱-۱- مقدمه :

فلزات سنگین به علت رشد صنایع، به صورت گسترده ای در محیط زیست وارد شده اند. واکنون به یک معضل جهانی تبدیل گردید است. کادمیوم، روی، سرب، جیوه، نیکل، کروم و کبالت از جمله فلزات سنگین موجود در فاضلاب صنایع هستند. برخلاف زائدات آلی که می توانند در محیط زیست تجزیه شوند، فلزات سنگین قابلیت تجزیه پذیری زیستی را ندارند. از سوی دیگر تمایل به تجمع پذیری در بافت های بدن را دارند، که همین امر موجبات توجه بیشتر به این آلاینده ها را فراهم می کند (۱۵). طیف وسیعی از آلاینده های شیمیایی از صنعت و کشاورزی به منابع آبی و محیط زیست راه می یابند، که فلزات سنگین از جمله، مهمترین آنها هستند. وجود فلزات سنگین، در فاضلاب صنایع و فاضلاب خانگی با غلظت های زیاد، موجب آسیب به محیط زیست و به مخاطره انداختن سلامتی انسان می شود (۱۷). این فلزات که از فعالیت های مختلف صنعتی تولید می شوند، سموم خطرناکی هستند که حیات انسان، حیوانات، موجودات آبی مانند ماهی ها و گیاهان را به شدت به خطر می اندازد. بسیاری از این آلاینده ها از جمله فلزات سنگین و آفت کش ها با ایجاد تداخل در انجام وظایف اعضاء بدن، اثرات بهداشتی و فیزیولوژیکی متعددی را ایجاد می کنند (۱۸).

۲-۱-۲- فلزات سنگین در محیط زیست:

گروهی از فلزات به نام فلزات سنگین، بطور گسترده در صنایع مختلف استفاده می شوند. تعاریف مختلفی برای فلزات سنگین شده است که عبارتند از :

- ۱- هر کاتیون که دارای وزن اتمی بیش از ۲۳ گرم (وزن اتمی سدیم) باشد، فلز سنگین خوانده می شود
- ۲- فلز سنگین، یک واژه مبهم است که معمولاً شامل عناصر فلزی است که عدد اتمی بیش از ۴۰ دارند. در این تعریف فلزات قلیایی خاکی، لاتتانیدها و اکتینیدها مستثنی هستند.
- ۳- فلزات سنگین، دارای دانسیته بیش از ۳ گرم در سانتی متر مکعب هستند. یا بزرگتر از ۶ گرم در سانتی متر مکعب (۱۸).
- ۴- فلزات، با وزن مخصوص ۵ گرم در سانتی متر مکعب یا بیشتر را فلزات سنگین می نامند
- ۵- فلزات سنگین، نزدیک به انتهای جدول تناوبی قرار دارند و در مقایسه با سایر مواد دانسیته بیشتری دارند.
- ۶- عناصر فلزی، که در پایین جدول تناوبی قرار دارند و دارای وزن اتمی بالا (بیش از ۱۰۰ گرم) می باشند یا دانسیته نسبی بیشتر از ۵ دارند.

به هر حال در مورد فلزات سنگین، موارد مبهم وجود دارد. آلومینیوم که به عنوان فلز سنگین مطرح است، تنها دارای عدد اتمی ۱۳ می باشد. سلنیم که اغلب به عنوان فلز سنگین بیان می شود و مشابهت های با فلزات سنگین، در رفتار های زیست محیطی دارد، در هیچ یک از تعاریف فلزات سنگین قرار ندارد. فلزاتی مانند آرسنیک، سلنیم و آنتیموان خصوصیات شیمیایی هر دو گروه فلزات و غیر فلزات را دارند. بنابراین آرسنیک گرچه یک فلز نیست اما از نظر سم شناسی با فلزات سنگین مرتبط است.

به همین دلیل، واژه دیگری را با عنوان عناصر سنگین استفاده نموده اند، تا فلزات سنگین و عناصر مربوطه را شامل گردد. در میان عناصر، ۳۸ عنصر دانسیته بزرگتر از ۵ گرم در سانتی متر مکعب دارند که بسیاری از آنها به مقدار زیاد در پوسته زمین یافت می شوند و در زندگی انسان مورد استفاده قرار می گیرند. امروزه عناصری، مانند آهن، منگنز، مس، روی و مولیبدن عناصر ضروری هستند و بقیه عناصر که بطور معمول در غلظت های کمی وجود دارند، مانند نقره، کادمیوم، جیوه و سرب بسیار سمی هستند. فلزات، آرسنیک، کادمیوم، کبالت، کروم، جیوه، نیکل، وانادیم، آهن و غیره با غلظت های متفاوتی در پوسته زمین وجود دارند (۱۹).

آلودگی فلزات سنگین، یک پدیده جهانی است. و در این میان فلزات جیوه، مس، کادمیوم، کروم، روی، آرسنیک و سرب از اهمیت بالاتری برخوردار هستند. فلزات سنگین، به علت مصارف زیاد در خاک، آب، هوا، مواد زائد و فاضلاب پراکنده شده اند. مدل سازی کمی جایجایی فلزات سنگین در محیط زیست، نشاندهنده این است که تجمع این فلزات، در آب، خاک و زنجیره غذایی، در سراسر جهان در حال تشدید است. بطور کلی، منابع اصلی فلزات سنگین در محیط زیست عبارتند از: منابع ژئوشیمیایی، فلزات سنگین موجود در اتمسفر و هیدروسفر و منابع انسان ساخت (۲۰)

فلزات سنگین، به ندرت به شکل خالص در محیط زیست یافت می شوند و معمولاً به صورت اکسید ها، کربناتها، سولفیدها، سولفاتها و کلریدها هستند. گاهی هم به صورت چیلیت^۱ (کلیت^۲) و چسبیده به مواد آلی خاک وجود دارند. این املاح فلزی دانسیته کمتری نسبت به فلز خالص دارند و در محدوده ۲٫۵ تا ۴٫۵ گرم در سانتی متر مکعب است. فلزات، عناصری هستند که به سادگی الکترون از دست می دهند، تا به صورت یونهای مثبت در آیند. معمولاً فلزات به حالت آزاد، جریان الکتریسیته را به آسانی هدایت می کنند. اغلب فلزات، قسمت کاتیونی نمک های اکسیژن دار مانند نیترا تها و سولفاتها را تشکیل می دهند. فلزات، حداقل یک اکسید با خصوصیات بازی نسبتاً قوی ایجاد می کنند. بعلاوه فلزات هدایت گرمایی بالایی دارند. چکش خوار و مفتول شدنی هستند. معمولاً دانسیته بالایی دارند. فلزات، در طبیعت به صورت آزاد، اکسید، کربنات، سولفید و سولفات یافت

می شوند (۲۱).

برخی فلزات مانند کبالت، آهن، کروم، سلنیم، منگنز، منیزیم، روی، مولیبدن و مس از نظر بیولوژیکی اهمیت دارند. اما سایر فلزات نقش بیولوژیکی ندارند. برخی فلزات، سمی و بعضی با توجه به غلظت سودمند، سمی هستند. فرایندهای صنعتی، بخصوص استخراج معادن، فرایندهای مربوط به سنگهای معدنی فلزات، پرداخت، آبکاری و ساخت اشیاء فلزی منابع اصلی انتشار آلاینده های فلزی هستند. بعلاوه صنایعی مانند تولید رنگ، چرم، لاستیک، منسوجات، کاغذ، الکترونیک و نفت نیز در این زمینه موثر هستند. فاضلاب های صنعتی معادن، مواد زائد جامد، لجن فاضلاب و شیرابه اماکن دفن زباله از مهمترین منابع انتشار دهنده آلاینده های فلزی هستند (۲۲). در جدول ۲-۱ کاربرد های فلزات در صنایع مختلف ذکر شده است.

۱- cheleat

۲- celeat