بسم الله الرحمن الرحیم
الحمد لله رب العالمین الرحمن الرحیم مالک یوم الدین
اهدنا الصراط المستقیم صراط الذین انعمت علیهم غیر المغضوب علیهم ولا الضالین

دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

کاربرد نانو جاذبهای ارزان قیمت بنتونیت و بنتونیت فرآوری شده برای جذب فلزات سنگین از پسابهای صنعتی و بهینه سازی شرایط جذب توسط طراحی فاکتوریال

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

سمیه عزیزی

استاد راهنما

دکتر سید حسن قاضی عسکر

۱۳۸۹

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه خانم سمیه عزیزی

تحت عنوان

کاربرد نانو جاذبهای ارزان قیمت بنتونیت و بنتونیت فرآوری شده برای جذب فلزات سنگین از پسابهای صنعتی و بهینه سازی شرایط جذب توسط طراحی فاکتوریال

در تاریخ ۱۸ /۷/ ۱۳۸۹ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای پایان نامه	دکتر سید حسن قاضی عسکر
۲- استاد مشاوره پایان نامه	دکتر مجید افیونی
۳- استاد مشاور پایان نامه	دکتر احمد ساعتچی
۴- استاد داور	دکتر مهدی امیر نصر
۵- استاد داور	دکتر تقی خیامیان
سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده	دکتر بیژن نجفی

الهی ای کامکاری که دل دوستان در کنف توحید توست، ای ارگذاری که جان بندگان در صدف تقدیر توست، ای قهاری که کس را به تو حیلت نیست، ای جباری که گردنکشان را با تو روی مقاومت نیست، ای کریمی که بندگان را غیر از تو دست آویز نیست، نگاه دار تا پریشان نشویم و در راه آر تا سرگردان نشویم.

حمد و ستایش خالقی که همه چیز را دید قدرت اوست و با نظر لطفش به حقیر امکان ادامه تحصیل فراهم شد و در سایه عنایت وی توانستم مرحله دیگری از زندگی تحصیلی‌ام را به پایان رسانم. به رسم ادب بر خود لازم می دانم از عزیزانی که مرا در این مسیر یاری رساندند تشکر و قدردانی نمایم.

سپاس بی کران از خانواده گرامی و عزیزم که همواره مشوق و مایه دلگرمی‌ام بوده‌اند به خصوص پدر و مادر مهربان و همسر عزیزم که گرمای امید بخش وجودشان لطفی عظیم برای من است.

سپاس بی دریغ از برادر و خواهر مهربانم که همواره یاری رسان من بوده‌اند.

سپاس فراوان از استاد راهنمای فرزانه‌ام، جناب آقای دکتر قاضی عسکر که از محضرشان کسب فیض نمودم و شاگردی ایشان برایم افتخاری بس بزرگ است.

سپاس فراوان از جناب آقای دکتر افیونی و جناب آقای دکتر ساعچی که از مشاورت ایشان بهره بردم.

سپاس صمیمانه از جناب آقای دکتر امیر نصر و جناب آقای دکتر خیامیان که زحمت مطالعه، داوری و تصحیح این پایان نامه را متقبل شدند.

کمال تشکر از تمام معلمان و اساتیدی که چگونه زیستن را از آنها آموختم.

قدردانی و سپاس بی حد از دوستان و همکاران عزیزم در آزمایشگاه تحقیقاتی، به ویژه آقایان رحمانیان و حاج ابراهیمی و خانم هاترکی، رستگاری، مظاهری، بدیعی، خدامی، مهرافزا و سایر دوستان مهربانم که در انجام این پروژه مرا یاری رساندند.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،

ابتکارات و نو آوریهای ناشی از تحقیق موضوع

این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به مادر عزیزم به پاس ایثار و از خودگذشتگی و عاطفه سرشار

تقدیم به پدر بزرگوارم به پاس حمایتهای بی دریغ

تقدیم به همسر گرامی ام به پاس فداکاری

تقدیم به برادر و خواهر مهربانم

فهرست مطالب

عنوان ..... صفحه

فهرست مطالب ..... هشت

فهرست شکل‌ها ..... دوازده

فهرست جدول‌ها ..... شانزده

چکیده ۱

فصل اول: مقدمه و بررسی منابع ۲

مقدمه ۲

انواع پساب ۳

۱-۲-۱ پسابهای خانگی ۳

۱-۲-۲ پسابهای صنعتی ٤

۱-۲-۳ پسابهای سطحی ٥

۱-۳ عمده ترین صنایع آلوده کننده منابع آبی کشور ٥

۱-۳-۱ صنایع مواد غذایی، آشامیدنی و دخانیات ٥

۱-۳-۲ صنایع تولید فلزات اساسی ٦

۱-۳-۳ صنایع شیمیایی، دارویی، نفت و زغالسنگ ٦

۱-۳-٤ صنایع نساجی و چرم ۷

۱-۳-٥ صنایع محصولات کانی غیر فلزی ۷

۱-۳-٦ صنایع سلولزی، چوب و کاغذ ۷

۱-٤ فلزات سمی ۷

۱-٥ آلودگی فلزات ۸

۱-٦ عناصر کمیاب ضروری ۱۰

۱-۷ اهمیت آلوده کننده‌های فلزی ۱۱

۱-۸ روشهای مختلف برای حذف فلزات سنگین از آبهای صنعتی ۱۳

۱-۸-۱ رسوب دهی شیمیایی ۱۳

۱-۸-۲ انعقاد و ته نشینی ۱۳

۱-۸-۳ انعقاد الکترودی ۱۴

۱-۸-٤ کاربرد رزین‌های تبادل یون ۱٤

۱-۸-٥ جدا سازی مغناطیسی ۱٤

۱-۸-٦ جذب سطحی ۱٥

۱-۸-۷ جدا سازی غشایی ۱٥

۱-۹ فلزات سنگین ۱٥

۱-۹-۱ کادمیم ۱٦

۱-۹-۲ سرب ۱۷
۱-۹-۳ روی ۱۸
۱-۹-٤ نیکل ۱۹
۱-۹-۵ کروم ۲۰
۱-۱۰ پارامترهای تاثیر گذار بر قابلیت جذب سطحی ۲۱
۱-۱۰-۱ pH ۲۱
۱-۱۰-۲ مدت زمان تماس محلول یونی فلز سنگین با جاذب ۲۱
۱-۱۰-۳ غلظت یون فلزی ۲۱
۱-۱۰-۴ غلظت جاذب ۲۲
۱-۱۰-۵ درجه حرارت ۲۲
۱-۱۰-۶ نوع جاذب و ماده جذب شونده ۲۲
۱-۱۰-۷ دانه بندی ۲۲
۱-۱۰-۸ شوری و سختی ۲۲
۱-۱۰-۹ وجود یونهای رقیب ۲۲
۱-۱۰-۱۰ تاثیر ساختار مولکولی و سایر فاکتورها بر قابلیت جذب سطحی ۲۲
۱-۱۰-۱۱ گروههای جایگزین موثر بر قابلیت جذب سطحی ۲۳
۱-۱۱ بنتونیت ۲۳
۱-۱۲ همدماهای جذب ۲۷
۱-۱۲-۱ معادله فرندلیچ ۲۷
۱-۱۲-۲ معادله لانگموئیر ۲۷
۱-۱۳ طراحی آزمایش و بهینه سازی ۲۸
۱-۱۳-۱ طراحی فاکتوریال ۲۹
۱-۱۳-۲ رویه جواب و ساخت مدل ۳۰
۱-۱۳-۳ بهینه سازی ۳۱
۱-۱۳-۴ طراحی فاکتوریال جزئی ۳۲
۱-۱۳-۵ آزمون T ۳۳
۱-۱۳-۶ آزمون F ۳۴
۱-۱۳-۷ آنالیز واریانس ۳۵
۱-۱۳-۸ سنجش برازش مدل و قدرت پیشگویی آن ۳۶
۱-۱۳-۹ آنالیز اثر متغیرها ۳۶
۱-۱۳-۱۰ نمودارهای سطح پاسخ سه بعدی ۳۶
۱-۱۳-۱۱ نمودارهای باقی مانده ۳۷
فصل دوم: بخش تجربی ۳۸
۲-۱ مواد و دستگاه‌های مورد استفاده ۳۸

۲-۱-۱ بنتونیت ۳۸
۲-۱-۲ دستگاه‌های مورد استفاده ۳۸
۲-۱-۳ اندازه گیری یون‌های فلزی در محلول ۳۹
۲-۲ نحوه آماده سازی جاذبها ۳۹
۲-۳ تعیین خصوصیات جاذبها ۳۹
۲-۳-۱ اندازه گیری ظرفیت تبادل کاتیونی بنتونیت و متاژل ۳۹
۲-۳-۲ اندازه گیری pH جاذبها ۴۰
۲-۴ تهیه محلولهای آزمایشگاهی حاوی فلزات سنگین ۴۰
۲-۵ پارامترهای تاثیر گذار بر قابلیت جذب سطحی ۴۰
۲-۵-۱ pH ۴۰
۲-۵-۲ مدت زمان تماس محلول یونی فلز سنگین با جاذب ۴۰
۲-۵-۳ غلظت یون فلزی ۴۱
۲-۵-۴ غلظت جاذب ۴۱
۲-۶ تستهای مقدماتی ۴۱
۲-۶-۱ تعیین درصد جذب یونهای فلزی متفاوت در محلول سنتزی ۴۱
۲-۷ بهینه سازی پارامترها ۴۱
۲-۸ منحنی‌های همدمای جذب سطحی ۴۱
۲-۹ جذب کاتیونها از نمونه‌های حقیقی ۴۲
۲-۱۰ محاسبات ۴۲
فصل سوم: بحث و نتیجه گیری ۴۳
۳-۱ خصوصیات بنتونیت و بنتونیت اصلاح شده به عنوان مواد جاذب ۴۳
۳-۲ تست‌های مقدماتی ۴۵
۳-۲-۱ بررسی تاثیر غلظت یون فلزی بر میزان جذب ۴۵
۳-۲-۲ بررسی تاثیر غلظت جاذب بر میزان جذب ۴۶
۳-۲-۳ تعیین درصد جذب یونهای فلزی متفاوت در محلول سنتزی ۴۶
۳-۳ بهینه سازی پارامترهای موثر بر جذب سطحی یونهای فلزی سنگین با استفاده از طراحی فاکتوریال ۴۸
۳-۴ بررسی صحت مدلهای انتخاب شده ۵۴
۳-۵ بررسی نحوه تاثیر و برهمکنش پارامترها بر یکدیگر ۶۱
۳-۶ نمونه‌های حقیقی ۶۶
۳-۷ همدماهای جذب سطحی ۶۶
نتیجه گیری ۷۰
آینده نگری ۷۱
پیوست ۱ ..... ۷۲
پیوست ۲ ..... ۷۶

پیوست ۳ ..... ۷۹
پیوست ۴ ..... ۸۲
پیوست ۵ ..... ۸۵
پیوست ۶ ..... ۸۸
پیوست ۷ ..... ۹۷
مراجع ۱۰۳

فهرست شکل‌ها

عنوان ..... صفحه
شکل ۱-۱ ساختار لایه‌ای مونت موریلونیت ۲۳
شکل ۱-۲ ساختار فضایی بنتونیت ۲٤
شکل ۳-۱ نمودار محدوده سایز ذرات جاذب بنتونیت ٤٤
شکل ۳-۲ نمودار محدوده سایز ذرات جاذب متاژل ٤٥
شکل ۳-۳ تصویر سه بعدی سطح جاذب بنتونیت ٤٥
شکل ۳-٤ تصویر سه بعدی سطح جاذب متاژل ٤٥
شکل ۳-۵ نمودار تاثیر غلظت یون فلزی سرب بر درصد جذب ٤٦
شکل ۳-٦ نمودار تاثیر غلظت جاذب متاژل بر درصد جذب سرب ٤٦
شکل ۳-۷ درصد جذب یونهای فلزی توسط جاذب بنتونیت از محلول سنتزی حاوی ۵ عنصر ٤٧
شکل۳-۸ درصد جذب یونهای فلزی توسط جاذب متاژل از محلول سنتزی حاوی ۵ عنصر ٤٧
شکل ۳-۹ درصد جذب یونهای فلزی توسط کاغذ صافی واتمن ٤۲ از محلول سنتزی حاوی ۵ عنصر ٤٧
شکل ۳-۱۰ نمودار داده‌های پیش بینی شده بر حسب داده‌های تجربی برای میلی گرم سرب جذب شده بر گرم جاذب متاژل ٤۹
شکل ۳-۱۱ نمودار داده‌های پیش بینی شده بر حسب داده‌های تجربی برای میلی گرم سرب جذب شده بر گرم جاذب بنتونیت ۵۱
شکل ۳-۲۰ نمودار مجموع مربعات باقی مانده نسبت به داده‌های آزمایش جذب سرب برروی جاذب متاژل ٦۰
شکل ۳-۲۱ نمودار مجموع مربعات باقی مانده نسبت به داده‌های آزمایش جذب سرب برروی جاذب بنتونیت ٦۰
شکل ۳-۳۰ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی سرب برجاذب متاژل ($mg.g^{-1}$)، بر حسب زمان تماس (min) و غلظت جاذب متاژل ($g.L^{-1}$) ٦۱
شکل ۳-۳۱ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی سرب برجاذب متاژل ($mg.g^{-1}$)، بر حسب pH و زمان تماس (min) ٦۱
شکل ۳-۳۲ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی سرب برجاذب متاژل ($mg.g^{-1}$)، بر حسب غلظت اولیه سرب ($mg.L^{-1}$) و غلظت جاذب متاژل ($g.L^{-1}$) ٦۲
شکل ۳-۳۳ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی سرب برجاذب بنتونیت ($mg.g^{-1}$)، بر حسب غلظت جاذب بنتونیت ($g.L^{-1}$) و زمان تماس (min) ٦۲
شکل ۳-۳٤ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی سرب برجاذب بنتونیت ($mg.g^{-1}$)، بر حسب pH و زمان تماس (min) ٦۳
شکل ۳-۳۵ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی سرب برجاذب بنتونیت ($mg.g^{-1}$)، بر حسب غلظت اولیه سرب ($mg.L^{-1}$) و غلظت جاذب بنتونیت ($g.L^{-1}$) ٦۳
شکل ۳-۵۹ منحنی همدمای جذبی فرندلیچ سرب بر روی جاذب متاژل ٦۷
شکل ۳-٦۰ منحنی همدمای جذبی لانگموئیر سرب بر روی جاذب متاژل ٦۷
شکل ۳-٦۱ منحنی همدمای جذبی فرندلیچ سرب بر روی جاذب بنتونیت ٦۸

شکل ۳-۶۲ منحنی همدمای جذبی لانگموئیر سرب بر روی جاذب بنتونیت. ۶۸
شکل ۳-۱۲ نمودار داده‌های پیش بینی شده بر حسب داده‌های تجربی برای میلی گرم کادمیم جذب شده بر گرم جاذب متاژل..... ۷۶
شکل ۳-۱۳ نمودار داده‌های پیش بینی شده بر حسب داده‌های تجربی برای میلی گرم کادمیم جذب شده بر گرم جاذب بنتونیت..... ۷۶
شکل ۳-۱۴ نمودار داده‌های پیش بینی شده بر حسب داده‌های تجربی برای میلی گرم روی جذب شده بر گرم جاذب متاژل..... ۷۶
شکل ۳-۱۵ نمودار داده‌های پیش بینی شده بر حسب داده‌های تجربی برای میلی گرم روی جذب شده بر گرم جاذب بنتونیت..... ۷۷
شکل ۳-۱۶ نمودار داده‌های پیش بینی شده بر حسب داده‌های تجربی برای میلی گرم کروم جذب شده بر گرم جاذب متاژل..... ۷۷
شکل ۴-۱۷ نمودار داده‌های پیش بینی شده بر حسب داده‌های تجربی برای میلی گرم کروم جذب شده بر گرم جاذب بنتونیت..... ۷۷
شکل ۳-۱۸ نمودار داده‌های پیش بینی شده بر حسب داده‌های تجربی برای میلی گرم نیکل جذب شده بر گرم جاذب متاژل. ۷۸
شکل ۳-۱۹ نمودار داده‌های پیش بینی شده بر حسب داده‌های تجربی برای میلی گرم نیکل جذب شده بر گرم جاذب بنتونیت..... ۷۸
شکل ۳-۲۲ نمودار مجموع مربعات باقی مانده نسبت به داده‌های آزمایش جذب کادمیم بر روی جاذب متاژل. ۸۵
شکل ۳-۲۳ نمودار مجموع مربعات باقی مانده نسبت به داده‌های آزمایش جذب کادمیم بر روی جاذب بنتونیت. ۸۵
شکل ۳-۲۴ نمودار مجموع مربعات باقی مانده نسبت به داده‌های آزمایش جذب روی بر روی جاذب متاژل..... ۸۵
شکل ۳-۲۵ نمودار مجموع مربعات باقی مانده نسبت به داده‌های آزمایش جذب روی بر روی جاذب بنتونیت..... ۸۶
شکل ۳-۲۶ نمودار مجموع مربعات باقی مانده نسبت به داده‌های آزمایش جذب نیکل بر روی جاذب متاژل ۸۶
شکل ۳-۲۷ نمودار مجموع مربعات باقی مانده نسبت به داده‌های جذب نیکل بر روی جاذب بنتونیت ۸۶
شکل ۳-۲۸ نمودار مجموع مربعات باقی مانده نسبت به داده‌های جذب کروم بر روی جاذب متاژل. ۸۷
شکل ۳-۲۹ نمودار مجموع مربعات باقی مانده نسبت به داده‌های جذب کروم بر روی جاذب بنتونیت..... ۸۷
شکل ۳-۳۶ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی کادمیم برجاذب متاژل ($mg.g^{-1}$)، بر حسب pH و غلظت جاذب متاژل ($g.L^{-1}$). ۸۸
شکل ۳-۳۷ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی کادمیم برجاذب متاژل (mg.g-1)، بر حسب pH و زمان تماس (min). ۸۸
شکل ۳-۳۸ نمودار رویه پاسخ جذب سطحی کادمیم برجاذب متاژل ($mg.g^{-1}$)، بر حسب غلظت اولیه کادمیم ($mg.L^{-1}$) و غلظت جاذب متاژل ($g.L^{-1}$)..... ۸۸
شکل ۳-۳۹ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی کادمیم برجاذب بنتونیت ($mg.g^{-1}$)، بر حسب غلظت اولیه کادمیم ($mg.L^{-1}$) و غلظت بنتونیت ($g.L^{-1}$)..... ۸۹
شکل ۳-۴۰ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی کادمیم برجاذب بنتونیت ($mg.g^{-1}$)، بر حسب pH و زمان

تماس (min). ۸۹
شکل ۳-٤۱ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی روی برجاذب متاژل ($mg.g^{-1}$)، بر حسب pH و زمان تماس (min). ۸۹
شکل ۳-٤۲ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی روی برجاذب متاژل ($mg.g^{-1}$)، بر حسب غلظت جاذب ($g.L^{-1}$) و زمان تماس (min). ۹۰
شکل ۳-٤۳ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی روی برجاذب متاژل ($mg.g^{-1}$)، بر حسب غلظت اولیه روی ($mg.L^{-1}$) و غلظت جاذب متاژل ($g.L^{-1}$). ۹۰
شکل ۳-٤٤ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی روی برجاذب بنتونیت ($mg.g^{-1}$)، بر حسب pH و زمان تماس (min). ۹۰
شکل ۳-٤٥ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی روی برجاذب بنتونیت ($mg.g^{-1}$)، بر حسب غلظت اولیه روی ($mg.L^{-1}$) و زمان تماس (min). ۹۱
شکل ۳-٤٦ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی روی بر جاذب بنتونیت ($mg.g^{-1}$)، بر حسب غلظت اولیه روی ($mg.L^{-1}$) و غلظت ($g.L^{-1}$). ۹۱
شکل ۳-٤۷ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی روی برجاذب بنتونیت ($mg.g^{-1}$)، بر حسب غلظت جاذب ($g.L^{-1}$) و زمان تماس (min). ۹۱
شکل ۳-٤۸ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی نیکل برجاذب متاژل ($mg.g^{-1}$)، بر حسب غلظت اولیه نیکل ($mg.L^{-1}$) و زمان تماس (min). ۹۲
شکل ۳-٤۹ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی نیکل برجاذب متاژل ($mg.g^{-1}$)، بر حسب غلظت جاذب ($g.L^{-1}$) و زمان تماس (min). ۹۲
شکل ۳-٥۰ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی نیکل برجاذب متاژل ($mg.g^{-1}$)، بر حسب pH و زمان تماس (min). ۹۲
شکل ۳-٥۱ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی نیکل برجاذب بنتونیت ($mg.g^{-1}$)، بر حسب غلظت اولیه نیکل ($mg.L^{-1}$) و زمان تماس (min). ۹۳
شکل ۳-٥۲ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی نیکل برجاذب بنتونیت ($mg.g^{-1}$)، بر حسب غلظت اولیه نیکل ($mg.L^{-1}$) و غلظت جاذب ($g.L^{-1}$). ۹۳
شکل ۳-٥۳ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی نیکل برجاذب بنتونیت ($mg.g^{-1}$)، بر حسب pH و غلظت جاذب ($g.L^{-1}$). ۹۳
شکل ۳-٥٤ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی نیکل برجاذب بنتونیت ($mg.g^{-1}$)، بر حسب pH و زمان تماس (min). ۹٤
شکل ۳-٥٥ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی نیکل برجاذب بنتونیت ($mg.g^{-1}$)، بر حسب pH و غلظت اولیه نیکل ($mg.L^{-1}$). ۹٤
شکل ۳-٥٦ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی کروم برجاذب متاژل ($mg.g^{-1}$)، بر حسب pH و زمان تماس (min). ۹٤
شکل ۳-٥۷ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی کروم برجاذب متاژل ($mg.g^{-1}$)، بر حسب غلظت جاذب

($g.L^{-1}$) و زمان تماس (min)..... ۹۵
شکل ۳-۵۸ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی کروم برجاذب متاژل ($mg.g^{-1}$)، بر حسب pH و غلظت جاذب ($g.L^{-1}$)..... ۹۵
شکل ۳-۵۹ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی کروم برجاذب متاژل ($mg.g^{-1}$)، بر حسب غلظت اولیه کروم ($mg.L^{-1}$) و غلظت جاذب ($g.L^{-1}$)..... ۹۵
شکل ۳-۶۰ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی کروم برجاذب بنتونیت ($mg.g^{-1}$)، بر حسب غلظت جاذب ($g.L^{-1}$) و زمان تماس (min)..... ۹۶
شکل ۳-۶۱ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی کروم برجاذب بنتونیت ($mg.g^{-1}$)، بر حسب pH و زمان تماس (min)..... ۹۶
شکل ۳-۶۲ نمودار رویه پاسخ میزان جذب سطحی کروم برجاذب بنتونیت ($mg.g^{-1}$)، بر حسب pH و غلظت جاذب ($g.L^{-1}$)..... ۹۶
شکل ۳-۶۳ منحنی همدمای جذبی فرندلیچ کادمیم بر روی جاذب متاژل..... ۹۷
شکل ۳-۶۴ منحنی همدمای جذبی لانگموئیر کادمیم بر روی جاذب متاژل..... ۹۷
شکل ۳-۶۵ منحنی همدمای جذبی فرندلیچ کادمیم بر روی جاذب بنتونیت..... ۹۷
شکل ۳-۶۶ منحنی همدمای جذبی لانگموئیر کادمیم بر روی جاذب بنتونیت..... ۹۸
شکل ۳-۶۷ منحنی همدمای جذبی فرندلیچ روی بر روی جاذب متاژل..... ۹۸
شکل ۳-۶۸ منحنی همدمای جذبی لانگموئیر روی بر روی جاذب متاژل..... ۹۸
شکل ۳-۶۹ منحنی همدمای جذبی فرندلیچ روی بر روی جاذب بنتونیت..... ۹۹
شکل ۳-۷۰ منحنی همدمای جذبی لانگموئیر روی بر روی جاذب بنتونیت..... ۹۹
شکل ۳-۷۱ منحنی همدمای جذبی فرندلیچ نیکل بر روی جاذب متاژل..... ۹۹
شکل ۳-۷۲ منحنی همدمای جذبی لانگموئیر نیکل بر روی جاذب متاژل..... ۱۰۰
شکل ۳-۷۳ منحنی همدمای جذبی فرندلیچ نیکل بر روی جاذب بنتونیت..... ۱۰۰
شکل ۳-۷۴ منحنی همدمای جذبی لانگموئیر نیکل بر روی جاذب بنتونیت..... ۱۰۰
شکل ۳-۷۵ منحنی همدمای جذبی فرندلیچ کروم بر روی جاذب متاژل..... ۱۰۱
شکل ۳-۷۶ منحنی همدمای جذبی لانگموئیر کروم بر روی جاذب متاژل..... ۱۰۱
شکل ۳-۷۷ منحنی همدمای جذبی فرندلیچ کروم بر روی جاذب بنتونیت..... ۱۰۱
شکل ۳-۷۸ منحنی همدمای جذبی کروم بر روی جاذب بنتونیت..... ۱۰۲

فهرست جداول

عنوان ..... صفحه
جدول ۱-۱ فراوانی فلزات کمیاب در پوسته زمین ۸
جدول ۱-۲ کارخانجاتی که در پساب آنها یون فلزی یافت می‌شود ۹
جدول ۱-۳ فلزات قابل ذخیره در بدن انسان ۹
جدول ۱-٤ فلزات ضروری و نقش آنها در بدن موجودات ۱۰
جدول ۱-۵ حد مجاز آلاینده‌ها بر حسب میلی گرم بر لیتر در پسابهای شهری و صنعتی برای تخلیه در پذیرنده‌های گوناگون ۱۱
جدول ۱-٦ حدود مجاز عناصر شیمیایی بر حسب میلی گرم بر لیتر در پسابهای تصفیه شده فاضلابها برای آبیاری به روش سطحی ۱۳
جدول ۱-۷ پسابهای صنعتی حاوی سرب و غلظت تقریبی آن ۱٤
جدول ۱-۸ پسابهای صنعتی حاوی کادمیم و غلظت تقریبی آن ۱٤
جدول ۱-۹ تکنولوژی‌های تصفیه فلزات سنگین از فاضلابها و مزایا و معایب مربوط به آن ۱٦
جدول ۲-۱ دستگاه‌های استفاده شده ۳۹
جدول ۲-۲ شرایط کارکرد اسپکترومتر جذب اتمی ۳۹
جدول ۲-۳ درصد سایز ذرات دو جاذب بنتونیت و متاژل ٤۰
جدول ۲-٤ مشخصات نمکهای فلزات سنگین استفاده شده ٤۰
جدول ۳-۱ آنالیز شیمیایی بنتونیت و متاژل ٤٤
جدول ۳-۲ خصوصیات فیزیکی بنتونیت و متاژل ٤٤
جدول ۳-۳ ثابت حاصلضرب حلالیت هیدروکسید فلزات سنگین و pH شروع رسوب گذاری در دو غلظت یون ۵ و ۱۲۵ میلی‌گرم بر لیتر ٤۸
جدول ۳-٤ پارامترها و محدوده مناسب از هر پارامتر، برای کاتیون‌های سرب، کادمیم و نیکل ٤۸
جدول ۳-۵ پارامترها و محدوده مناسب از هر پارامتر، برای کاتیون روی ٤۹
جدول ۳-٦ پارامترها و محدوده مناسب از هر پارامتر، برای کاتیون کروم ٤۹
جدول ۳-۷ مقادیر تجربی و پیش بینی شده میزان جذب سرب بر گرم جاذب‌های بنتونیت و متاژل ۵۰
جدول ۳-۱۲ ضریب‌های همگرایی، مقدارهای t و p کاتیون سرب، برای مدل تخمین زده شده توسط نرم افزار Minitab ۵۱
جدول ۳-۱۳ ضریب‌های همگرایی، مقدارهای t و p کاتیون کادمیم، برای مدل تخمین زده شده توسط نرم افزار Minitab ۵۲
جدول ۳-۱٤ ضریب‌های همگرایی، مقدارهای t و p کاتیون روی، برای مدل تخمین زده شده توسط نرم افزار Minitab ۵۲
جدول ۳-۱۵ ضریب‌های همگرایی، مقدارهای t و p کاتیون نیکل، برای مدل تخمین زده شده توسط نرم افزار Minitab ۵۳
جدول ۳-۱٦ ضریب‌های همگرایی، مقدارهای t و p کاتیون کروم، برای مدل تخمین زده شده توسط نرم افزار

Minitab ٥٤
جدول ۳-۱۷ مدل‌های ریاضی کسب شده برای جذب سطحی کاتیون‌های مختلف بر روی دو جاذب بنتونیت ومتاژل ٥٥
جدول ۳-۱۸ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده برای جذب سطحی سرب بر روی جاذب متاژل. ٥٦
جدول ۳-۱۹ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده برای جذب سطحی سرب بر روی جاذب بنتونیت..... ٥٦
جدول ۳-۲۸ ضریب‌های همگرایی، مقدارهای t و p کاتیون سرب، برای مدل تخمین زده شده جدید توسط نرم افزار Minitab.. ..... ٥٧
جدول ۳-۲۹ ضریب‌های همگرایی، مقدارهای t و p کاتیون کادمیم، برای مدل تخمین زده شده جدید توسط نرم افزار Minitab.. ..... ٥٧
جدول ۳-۳۰ ضریب‌های همگرایی، مقدارهای t و p کاتیون کروم، برای مدل تخمین زده شده جدید توسط نرم افزار Minitab..... ٥٧
جدول ۳-۳۱ ضریب‌های همگرایی، مقدارهای t و p کاتیون روی، برای مدل تخمین زده شده جدید توسط نرم افزار Minitab. ٥٨
جدول ۳-۳۲ ضریب‌های همگرایی، مقدارهای t و p کاتیون نیکل، برای مدل تخمین زده شده جدید توسط نرم افزار Minitab..... ٥٨
جدول ۳-۳۳ مدل‌های ریاضی جدید کسب شده برای جذب سطحی کاتیون‌های مختلف بر روی دو جاذب بنتونیت ومتاژل ٥٩
جدول ۳-۳٤ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده جدید برای جذب سطحی سرب بر روی جاذب متاژل..... ٥٩
جدول ۳-۳٥ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده جدید برای جذب سطحی سرب بر روی جاذب بنتونیت ٦٠
جدول ۳-٤٤ بهینه سازی پارامترهای موثر بر جذب سطحی یون‌های فلزی بر روی بنتونیت و متاژل..... ٦٣
جدول۳-٤٥ پاسخ بهینه پیش بینی شده توسط نرم افزار و پاسخ تجربی کسب شده..... ٦٤
جدول ۳-٤٦ مقایسه بین درصد جذب یونهای فلزی مختلف بر روی جاذبهای متفاوت..... ٦٥
جدول ۳-٤۷ شعاع یون فلزی و آبپوشیده کاتیونها و انرژی آبپوشی مربوطه..... ٦٦
جدول ۳-٤۸ جذب یونهای فلزی سنگین از پسابهای صنعتی..... ٦۷
جدول ۳-٤۹ اطلاعات مربوط به منحنی‌های ایزوترم جذبی کاتیون‌ها بر روی دو جاذب بنتونیت و متاژل ٦۹
جدول ۳-۸ مقادیر تجربی و پیش بینی شده میزان جذب کادمیم بر گرم جاذب‌های بنتونیت و متاژل..... ۷۲
جدول ۳-۹ مقادیر تجربی و پیش بینی شده میزان جذب روی بر گرم جاذبهای بنتونیت و متاژل..... ۷۳
جدول ۳-۱۰ مقادیر تجربی و پیش بینی شده میزان جذب نیکل بر گرم جاذبهای بنتونیت و متاژل. ۷٤
جدول ۳-۱۱ مقادیر تجربی و پیش بینی شده میزان جذب کروم بر گرم جاذبهای بنتونیت و هیدروژل..... ۷٥
جدول ۳-۲۰ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده برای جذب سطحی کادمیم بر روی جاذب متاژل..... ۷۹
جدول ۳-۲۱ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده برای جذب سطحی کادمیم بر روی جاذب بنتونیت. ۷۹
جدول ۳-۲۲ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده برای جذب سطحی روی بر روی جاذب متاژل..... ۷۹
جدول ۳-۲۳ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده برای جذب سطحی روی بر روی جاذب بنتونیت..... ۸۰
جدول ۳-۲٤ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده برای جذب سطحی نیکل برروی جاذب متاژل ۸۰

جدول ۳-۲۵ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده برای جذب سطحی نیکل بر روی جاذب بنتونیت ۸۰
جدول ۳-۲۶ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده برای جذب سطحی کروم بر روی جاذب متاژل. ۸۱
جدول ۳-۲۷ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده برای جذب سطحی کروم بر روی جاذب بنتونیت..... ۸۱
جدول ۳-۳۶ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده جدید برای جذب سطحی کادمیم بر روی جاذب متاژل ۸۲
جدول ۳-۳۷ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده جدید برای جذب سطحی کادمیم بر روی جاذب بنتونیت. ۸۲
جدول ۳-۳۸ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده جدید برای جذب سطحی روی بر روی جاذب متاژل..... ۸۲
جدول ۳-۳۹ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده جدید برای جذب سطحی روی بر روی جاذب بنتونیت..... ۸۳
جدول ۳-۴۰ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده جدید برای جذب سطحی نیکل بر روی جاذب متاژل. ۸۳
جدول ۳-۴۱ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده جدید برای جذب سطحی نیکل بر روی جاذب بنتونیت. ۸۳
جدول ۳-۴۲ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده جدید برای جذب سطحی کروم بر روی جاذب متاژل..... ۸۴
جدول ۳-۴۳ آنالیز واریانس داده‌های مدل ارائه شده جدید برای جذب سطحی کروم بر روی جاذب بنتونیت..... ۸۴

چکیده

حضور یونهای فلزی سنگین در پسابهای صنعتی اختلالات عدیده و جبران ناپذیری برای حیات موجودات زنده ایجاد کرده است. پساب صنایع آبکاری، گالوانیزاسیون، متالورژی، الکترونیک، باطری سازی، جواهر سازی، صنایع شیمیایی و استخراج معادن حاوی مقادیر بالاتر از حد مجاز آلاینده‌هایی نظیر سرب،کادمیم، کروم، نیکل و روی می‌باشد. روشهای متعددی از جمله ترسیب شیمیایی، انعقاد الکترودی، تبادل یون و غیره به منظور تصفیه پساب این صنایع به کار رفته است اما یکی از کارآمدترین و ارزان ترین روشها استفاده از روش جذب سطحی به کمک جاذبهای ارزان قیمت است. در این پژوهش با استفاده از دو نانو جاذب ارزان قیمت بنتونیت و بنتونیت اصلاح شده (متاژل) می‌توان با درصد جذب بسیار بالا پسابها را از یونهای فلزی سمی تصفیه نمود. غلظت اولیه یون فلزی (میلی گرم بر لیتر)، غلظت جاذب (گرم بر لیتر)، pH و زمان تماس جذب شونده و جاذب از جمله پارامترهای تاثیر گذار بر قابلیت جذب سطحی هستند. بهینه سازی پارامترهای مزبور توسط طراحی فاکتوریال و با مدلسازی رویه پاسخ با استفاده از نرم افزار Minitab انجام شد. غلظت اولیه یون فلزی درمحدوده ۵ تا ۱۲۵ میلی گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۱ تا ۸ گرم بر لیتر، pH ۳ تا ۷ و زمان تماس ۱۰ تا ۲۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد و برای طراحی آزمایش به نرم افزار داده شد. پس از انجام تستهای طراحی شده، مقادیر بهینه بدست آمد و این مقادیر بر روی نمونه‌های فاضلابهای صنعتی اعمال شد. برای جذب هر کدام از فلزات سنگین بر روی جاذب یک مدل ساخته و صحت مدل توسط ANOVA بررسی شد. مقدار جذب یون کادمیم بر روی دو جاذب بنتونیت و متاژل در شرایط بهینه به ترتیب ۶۹/۴ و ۷۵ میلی گرم بر گرم جاذب بدست آمد که در بین تمام یونهای فلزی بیشترین مقدار را داراست. جاذب متاژل توانایی بسیار بیشتری در جذب یون‌های فلزی سنگین در مقایسه با بنتونیت، بویژه برای نیکل، روی و کروم دارد به نحوی که این سه یون فلزی را به ترتیب ۳۹/۱، ۲۷/۵ و ۲۹/۸ میلی گرم بر گرم بیشتر از بنتونیت جذب می‌کند. اختلاف اندک موجود در ترتیب جذب سطحی یون‌های فلزی بر روی جاذبهای متفاوت عمدتا" به دلیل ساختار کریستالی جاذب (سایز حفرات)، گروه‌های عاملی موجود در ساختار جاذب، انرژی آزاد آبپوشی و شعاع یون فلزی آبپوشیده می‌باشد. جذب روی بر جاذب بنتونیت، نیکل بر متاژل، سرب و کادمیم بر هر دو جاذب از مدل فرندلیچ تبعیت کرد، این در حالی است که جذب روی بر جاذب متاژل، نیکل بر بنتونیت و کروم بر هر دو جاذب بنتونیت و متاژل بر مدل لانگموئیر برازش یافت.

کلمات کلیدی

فلزات سنگین، صنایع آبکاری، نانو جاذب، جذب سطحی، طراحی فاکتوریال، فرندلیچ، لانگموئیر

فصل اول
مقدمه و بررسی منابع

۱-۱ مقدمه

آب یک سرمایه ملی است، تا چند دهه پیش مهم ترین سرمایه کشورها، انرژی بود. اما در آینده نه چندان دور آب را با نفت معاوضه خواهند کرد. برای اینکه تصور از آینده، چندان دور از ذهن نباشد کافی است به این نکته توجه شود که برای سایر انرژی‌ها، جایگزین‌هایی در دسترس بشر است لیکن جایگزینی برای آب وجود ندارد و امروزه تاکید بر صرفه جویی و استفاده بهینه از منابع آبی است [۱].

منابع آب موجود در کره زمین حدود ۳۶۰ میلیون کیلومتر مکعب است که از این مقدار بیش از ۹۷ درصد، در اقیانوس‌ها بوده و ۲ درصد نیز به صورت منجمد در یخچال‌ها قرار دارد [۲]. بدین ترتیب مجموع آب موجود بر روی خشکی‌های کره زمین اعم از آب‌های زیر زمینی، رودخانه‌ها، دریاچه‌ها، شهرها و منابع معمولی آب جوامع شهری، صنعتی و کشاورزی کمتر از ۱ درصد کل آب‌های موجود بر روی کره زمین را تشکیل می‌دهند.

با این تقسیم بندی اجمالی بهتر می‌توان محدودیت منابع آب شیرین تجدید شونده را درک کرد. موضوع اهمیت و تاثیر آب در حیات اقتصادی، اجتماعی و فرهنگی ملت‌ها بر همه کس واضح است. با این حال کم توجهی به این نعمت الهی، منابع آب کره زمین را در معرض نابودی و تخریب قرار داده، به طوری که بسیاری از کشورها با بحران جدی آب روبرو شده اند [۳]. در مقیاس جهانی، آمار نشان می‌دهد که طی سال‌های ۱۹۴۰ تا ۱۹۹۰ میلادی

جمعیت دنیا از ۲/۳ به ۵/۳ میلیارد نفر، یعنی به بیش از دو برابر رسیده و به دنبال آن در همین مدت مصرف سرانه آب (مصارف صنعتی، شهری و کشاورزی) نیز دو برابر شده یعنی از ۴۰۰ به ۸۰۰ متر مکعب به ازای هر نفر در سال افزایش یافته است[۲ و ٤]. نتیجه عملی این دو وضعیت این است که طی نیم قرن، مصرف آب در سطح جهان به بیش از ۴ برابر بالغ گردیده است [۴].

کشور ایران نیز از نقطه نظر منابع آب به علت‌هایی شامل عرض جغرافیایی، دوری از دریاها و نحوه قرار گیری پستی‌ها و بلندی‌های خاص خود در زمره کشورهای کم آب جهان شناخته شده است. به علاوه، در ایران توزیع زمانی و مکانی بارش‌ها غیر یکنواخت است و عمده بارندگی در فصل زمستان صورت می‌گیرد. در نتیجه محدودیت منابع آب قابل استفاده در کشاورزی، می‌توان با تصفیه فاضلاب‌ها و پساب‌های شهری و صنعتی ۸۰ درصد آب مصرف شده را مجدداً برای مصارف کشاورزی مورد استفاده قرار داد و از هزینه‌های سنگین برای تامین آب و انتقال آن جلوگیری کرد [۴ و ۵].

از طرفی به علت رشد جمعیت و گسترش برنامه‌های توسعه صنعتی، نه تنها میزان تقاضا برای آب روز به روز در کشور افزایش می‌یابد بلکه حجم وسیعی فاضلاب نیز تولید و به طرق مختلف وارد محیط زیست می‌شود. با توجه به اینکه ۹۹ درصد وزن فاضلاب را آب تشکیل می دهد، لذا بازیافت این آب از فاضلاب، تا حد ممکن و کاهش آلودگی آن، در کشورهایی مانند ایران که با کمبود آب مواجه می‌باشد به خصوص در دوره‌های خشکسالی نقش مهمی ایفا می‌کند. با پاکسازی آب از آلاینده‌ها و عوامل بیماری زا و استفاده آن در کشاورزی می‌توان تا حد چشمگیری بحران کمبود آب را کاهش داد [۲ و ۳].

یکی از راه‌های کاهش و یا حذف میزان آلودگی فاضلاب‌ها و پساب‌ها، روش تبادل یونی[1] می‌باشد که توسط رزین‌های کاتیونی یا آنیونی انجام می شود. سنتز مصنوعی این گونه رزین‌ها و عملیات تصفیه مقدماتی روی آنها به منظور افزایش راندمان حذف، هزینه فوق العاده بالایی را برای استفاده از این مواد فراهم می‌کند. به علاوه کارخانجات تولید این رزین‌ها خود عامل آلوده کننده هوا به شمار می‌روند. در همین زمینه مطالعات زیادی در خصوص جایگزینی رزین‌ها با مواد ارزان تر انجام شده است [۵ و ٦]. یکی از این مواد، کانی‌های زئولیتی[2] می‌باشد به نظر می‌رسد با توجه به فراوانی معادن این کانی در ایران، بازدهی بالا در حذف عناصر سنگین و قیمت بسیار پایین، استفاده از کانی‌های زئولیت برای حذف عناصر سنگین از فاضلاب‌ها مفید باشد [۷].

۱-۲ انواع پساب

۱-۲-۱ پساب‌های خانگی[3]

پساب‌های خانگی خالص از فاضلاب‌های دستگاه‌های بهداشتی خانه‌ها مانند: توالت‌ها، دستشویی‌ها، حمام‌ها، ماشین‌های لباسشویی و ظرفشویی، پساب آشپزخانه و غیره تشکیل شده اند. خواص پساب‌های خانگی در تمام سطح کشور تقریباً یکسان است و تنها غلظت آن بسته به مقدار مصرف سرانه آب در شهرها تغییر می‌کند. آن چه در شبکه-های جمع آوری پساب شهری به نام پساب خانگی جریان دارد علاوه بر پساب خانگی خالص دارای مقداری پساب

1 - Ion Exchange Method
2 - Zeolitic Minerals
3 - Indoor Sewage