INTERNATIONAL CONFERENCE ON
SCIENCE AND ENGINEERING
1st December 2015 DUBAI - UAE
کنفرانس بین المللی علوم و مهندسی
۱۰ آذرماه ۱۳۹۴ دبی - امارات

جداسازی کادمیوم به روش جذب سطحی با جاذب نانوگرافن از پساب وترسیم ایزوترم های جذب

حمیدرضا مهمیدی
کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر
دانشگاه آزاد اسلامی ، واحد ماهشهر ، گروه مهندسی شیمی ، ماهشهر ، ایران
hamidreza.mohmedi@yahoo.com

چکیده

در هر واحد صنعتی و یا حتی در مصارف خانگی نیز که درآن از آب استفاده می‌گردد، مطمئنا بخشی از آن بعد از مصرف بایستی از چرخه مورد نظر خارج گرددکه آن را تحت عنوان پساب می‌شناسند. پساب‌ها به طور کلی به دو دسته پساب‌های شهری و پساب‌های صنعتی تقسیم می‌گردند. آنچه که حاصل از فرایندهای حیاتی از جمله پساب‌های خانگی است را در قالب پساب‌های شهری دسته‌بندی نموده‌اند که تفاوت‌های بسیاری با پساب‌های صنعتی دارد و این مساله نیز به این جهت است که پساب‌های صنعتی دارای ترکیبات پیچیده‌ای هستند که در بعضی موارد ناشناخته نیز می‌باشند. اما آنچه که مورد سئوال می‌شود، این است که آیا این پساب‌ها هیچ استفاده‌ای نداشته و باید از چرخه فرایندها خارج شده و دور ریخته شوند؟ مطمئنا خیر.در این تحقیق به بررسی جذب سطحی فلز کادمیم از پساب صنعتی با استفاده از گرافن پرداخته شده است.

جهت بررسی رفتار جاذب در حذف آلاینده ها و ترسیم ایزوترم های جذب طبق بررسی های انجام شده در مقاله های گوناگون، از شیوه های آزمایشگاهی گوناگونی استفاده میشود. اکثر این شیوه ها، شامل آزمایش در حالت Batch می باشد. یکی ازاین روش ها شامل استفاده از محلول با غلظت اولیه ثابت استفاده از مقدار جاذب متغیّر (m) می باشد. روش دیگر شامل استفاده از مقدار جاذب ثابت (m) و محلول با غلظت اولیه متغیّر می باشد. لذا بدلیل اینکه شرایط ما با روش دوّم سازگارتر بود, جهت ترسیم ایزوترم های جذب از روش دوم استفاده کردیم. در این بخش، جهت بررسی رفتار جاذب و تعیین الگوی پیش بینی جذب ، از ایزوترم های Freundlich، Langmuir استفاده شد.

برای اندازه گیری میزان کادمیم در محلول از دستگاه جذب اتمیک استفاده شد.نتایج نشان داد که محیط بازی بهینه برای جاذب برابر ۱۰ بوده است.در بررسی اثر گرم جاذب بر درصد جذب مشاهده شد که نانو گرافن استفاده شده قدرت جذب فوق العاده بالایی در حذف آلاینده ها دارد.. نتایج نشان داد که فرآیند حذف کادمیم از محلول آبی از معادله شبه درجه دوم با دقت بسیار بالایی تبعیت دارد.

واژه های کلیدی
گرافن ، کادمیوم ، پساب ، جذب سطحی

مقدمه

کربن یکی از مهم ترین عناصر موجود در طبیعت و از پایه‌های اولیه تشکیل حیات در روی زمین است. این ماده در تمامی موجودات زنده و در باقیمانده اجسام آنها به وفور یافت می‌شود.

Archive of SID
www.SID.ir

کربن فعال عضوی از خانواده کربن ها به حساب می آید، خانواده ای که از یک سو از کربن های سیاه (دوده) آغاز شده و تا گرافیت های هسته ای ادامه می یابد، و از سوی دیگرگستره ای از الیاف و کمپوزیت های کربنی تا گرافیت های الکترودی و بسیاری دیگر را در بر می گیرد. تمام این محصولات از منابع اولیه آلی، اما با فرایند های ساخت و کربونیزاسیون متفاوت بدست می آیند [۱].

کادمیوم عنصری فلزی و نرم به رنگ سفید مایل به آبی است. این عنصر بعنوان محصول فرعی از تصفیه روی بدست می آید و بیشتر خصوصیات آن شبیه روی است . کادمیوم و ترکیبات آن بسیار سمی است که بطور طبیعی سالیانه حدود ۲۵۰۰۰ تن کادمیوم وارد محیط زیست می شود.

بسیاری از کشورها برای حذف این آلاینده ، قوانین سخت گیرانه ای را اتخاذ کرده اند . سازمان WHO حداکثر مجاز کادمیوم در آب آشامیدنی را، بر مبنای متوسط مصرف روزانه آب آشامیدنی معادل با ۲/۵ لیتر برای انسانی به وزن ۷۰ کیلو گرم ۰،۰۰۵میلی گرم بر لیتر اعلام کرده است.

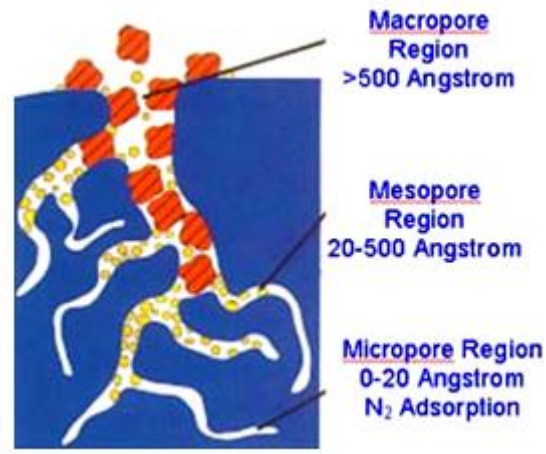
واما نوع دیگری از خانواده کربن بنام کربن فعال ، در کربن فعال سه گروه عمده حفره وجود دارد؛

الف- میکروحفرات با ۲nm > قطر حفرات (micropores).

ب- مزوحفرات با ۵۰nm > قطر حفرات > ۲nm (mesopores).

ج- ماکروحفرات با قطر حفرات > ۵۰nm (macropores).

به طور متوسط۴۰٪ حجم کل حفرات مربوط به حفره‌های بزرگ، ۴۰٪ مربوط به حفره‌های ریز و ۲۰٪ مربوط به حفره‌های متوسط است. توزیع قطر حفرات بستگی به‌ماده خام اولیه و روش تولید کربن فعال دارد.



شکل ۱-دسته بندی حفرات کربن فعال براساس ابعاد آنها

به طور کلی کربن های فعال جاذب های سطحی هستند با زمینه های کاربردی متنوع در صنعت، که بیشتر این کاربردها در حذف گونه های نامطلوب از گازها یا مایعات از طریق جذب سطحی آنها به منظور تصفیه، خالص سازی و یا بازیابی سازنده های شیمیایی می باشد. این ماده همچنین در بعضی موارد به عنوان کاتالیست یا پایه کاتالیستی مورد استفاده قرار می گیرد. موقعیت تجاری خاصی که جاذب های کربنی در بازار بدست آورده اند، به طور عمده مرهون خواص منحصر به فرد و نیز قیمت ارزان ترشان در مقایسه بادیگرجاذب های احتمالی دررقابت با آنها مثل زئولیت ها است [۲و۳و۴].

معرفی گرافن

گرافن ،دارای ساختار دو بعدی از یک لایه منفرد شبکه لانه زنبوری کربنی می‌باشد. گرافن به علت داشتن خواص فوق العاده در رسانندگی

Archive of SID

www.SID.ir

الکتریکی و رسانندگی گرمایی، چگالی بالا و تحرک پذیری حامل‌های بار، رسانندگی اپتیکی و خواص مکانیکی به ماده‌ای منحصربفرد تبدیل شده است. این سامانه جدید حالت جامد به واسطه این خواص فوق العاده به عنوان کاندید بسیار مناسب برای جایگزینی سیلیکان در نسل بعدی قطعه‌های فوتونیکی و الکترونیکی در نظر گرفته شده است و از این رو توجه کم سابقه‌ای را در تحقیقات بنیادی و کاربردی به خود جلب کرده است. طول پیوند کربن ـ کربن در گرافن در حدود ۰،۱۴۲ نانومتر است. ساختار زیر بنایی برای ساخت نانو ساختارهای کربنی، تک لایه گرافن است که اگر بر روی هم قرار بگیرند توده سه بعدی گرافیت را تشکیل می‌دهند که بر هم کنش بین این صفحات از نوع واندروالسی با فاصله بین صفحه‌ای ۰،۳۳۵ نانومتر می‌باشد. اگر تک لایه گرافیتی حول محوری لوله شود نانو لوله کربنی شبه یک بعدی واگر به صورت کروی پیچانده شود فلورین شبه صفر بعدی را شکل می‌دهد. لایه‌های گرافنی از ۵ تا ۱۰ لایه را به نام *گرافن کم لایه* و بین ۲۰ تا ۳۰ لایه را به نام *گرافن چند لایه*، *گرافن ضخیم* و یا *نانو بلورهای نازک گرافیتی*، می‌نامند. [۵و۶و۷و۸]

روشهای ساخت گرافن

امروزه روش‌های بسیار متنوعی برای ساخت گرافن بکار برده می‌شود که از متداول‌ترین آنها می‌توان به روش‌های لایه برداری مکانیکی، لایه برداری شیمیایی، سنتزشیمیایی و رسوب بخار شیمیایی (CVD) را نام برد. برخی روش‌های دیگری همانند شکافتن نانو لوله‌های کربنی و ساخت باامواج ماکرویو نیز اخیرا بکاربرده شده‌اند. یک نمای کلی از روش‌های ساخت گرافن در زیر آمده است:

- روش‌های ساخت گرافن
  - از پایین به بالا
    - رشد برآیایی
    - شکافت گرمایی
    - CVD.
    - پلاسما
    - گرمایی
  - از بالا به پایین
    - لایه برداری مکانیکی
    - چسب نواری
    - لایه برداری شیمیایی
    - سیالات فوق بحرانی
    - سنتز شیمیایی
    - با امواج فرا صوتی
    - روش شیمیایی

جیمز هون، استاد مهندسی مکانیک دانشگاه کلمبیا : «پژوهش‌های ما گرافن را به عنوان مستحکم‌ترین ماده شناخته شده تاکنون ثبت کرده است. گرافن ۲۰۰ برابر قوی‌تر از فولاد است و برای این که یک مداد بتواند یک ورقه نازک گرافن را سوراخ کند، باید وزن یک فیل را به آن اعمال کرد.

گرافن سخت‌ترین و نازک‌ترین ماده‌ای است و از اکسید گرافیت ساخته می شود که بشر تاکنون به‌آن دست یافته‌است.این ماده توانایی های زیادی داردومی تواند درخدمت بشرامروزقرار گیرد.

کاربردهای بالقوه گرافن را به‌طور خلاصه می‌توان چنین عنوان کرد:

ساخت ترانزیستورهای بسیار کوچک وبسیار سریع با استفاده از گرافن:

گروه تحقیقاتی دانشگاه منچستر یک ترانزیستور گرافنی یک نانومتری ساخت که ضخامت آن یک اتم و قطرش برابر ده اتم

Archive of SID

بود. عده ای پیش بینی کرده بودند که ترانزیستورهای مذکور که از مشتقات گرافن بودند روزی جای سیلیکون را به عنوان پایه ی محاسبات آینده بگیرد.

به مدت چهل سال، یک قانون کلی به نام قانون مور بر محاسبات حکمفرما بوده است این قانون پیش بینی که تقریباً هر دو سال، تعداد ترانزیستورهای مورد استفاده روی تراشه ها دو برابر خواهد شد.با این وجود، سیلیکون که تا به حال پا به پای قانون مور آمده است، در ابعاد زیر ده نانومتر ساختارهای پایداری ندارد. جدیدترین تراشه های امروز تنها چهل و پنج نانومتر ابعاد دارند. بنابراین وجود جایگزینی برای سیلیکون احساس می شود.

گرافن ها از خواص رسانشی فوق العاده‌ای برخوردارند و به همین دلیل نامزد نسل آینده ی ترانزیستورهای سرعت بالا هستند.

شرکت‌هایی مانند آی‌بی‌ام و نوکیا هم به آینده گرافن امید بسته‌اند. آی‌بی‌ام یک ترانزیستو ۱۵۰ گیگاهرتزی تولید کرده است؛ در حالی که سریع‌ترین ترانزیستور سیلیکونی قابل قیاس با این ترانزیستور، در فرکانس ۴۰ گیگاهرتز کار می‌کند.

به گفته دکتر یو مینگ لین از آی‌بی‌ام، "در مورد سرعت ترانزیستورها، در حال حاضر هیچ مرزی برای حد نهایی سرعت آنها وجود ندارد. هرچند به مشکلاتی برخورده‌ایم که باید برطرف شوند، ولی فکر نمی‌کنم که مشکلی با خواص گرافن داشته باشیم. "

- ذخیره بسیار متراکم داده‌ها

گروهی از پژوهشگران دانشگاه **Rise** یک نمونه حافظه شبیه حافظه‌های فلش کنونی ساختند که مبتنی بر گرافن طراحی شده‌بود و علاوه بر این‌که از چگالی و تراکم بیشتری برخوردار بود، اتلاف حافظه کمتری داشت.

- ذخیره انرژی

کاربرد گرافن در بخش انرژی نیز قابل توجه است. تلاش‌ها برای استفاده از این ماده جهت ساخت خازن‌های پرقدرت با قابلیت ذخیره و انتقال جریان الکتریسیته آغاز شده‌است. هم‌اکنون نیز بعضی از شرکت‌هایی که در ساخت محصولات الکترونیکی ویژه از نانولوله‌های کربنی استفاده می‌کنند،در حال روی آوردن به گرافن هستند. نمونه‌ای از این محصولات الکترونیکی ویژه، لباس‌هایی هستند که می‌توان آن‌ها را پوشید و در صورت نیاز تجهیزات الکتریکی را با آن‌ها شارژ کرد. همچنین از ترکیب گرافن و آب برای ذخیره انرژی استفاده می کنند. آب،سبب خیس نگهداشتن گرافن (به شکل ژل) می شود ویک نیروی دافعه میان ورقه‌های منفرد ایجاد کرده و با جلوگیری از اتصال دوباره این ورقه‌ها به یکدیگر، امکان استفاده از این ماده را در کاربردهای واقعی ایجاد می‌کند. کارایی ژل گرافنی در ابزارهای ذخیره انرژی هم از نظر میزان بار قابل ذخیره‌سازی و هم از نظر زمان رهایش این بار بسیار بهتر از فناوری دیگرِ مبتنی بر کربن بود.

دکتر دان لی، استاد دانشکده مهندسی مواد دانشگاه موناش به همراه همکارانش روی گرافن کار کرده‌اند؛ این ماده می‌تواند مبنایی برای تولید نسل بعدی سامانه‌های بسیار سریع ذخیره انرژی باشد.وی می‌گوید: «اگر

Archive of SID

www.SID.ir

بتوانیم این ماده را به‌درستی دستکاری کنیم، به‌طور مثال آیفون شما می‌تواند در عرض چند ثانیه و یا حتی کمتر شارژ شود."

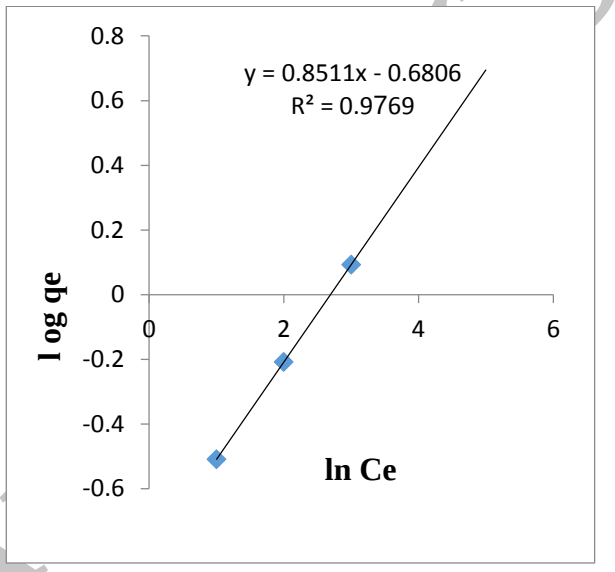
- تجهیزات نوری، سلول‌های خورشیدی و نمایشگرهای لمسی انعطاف‌پذیر

گروهی از پژوهشگران دانشگاه کمبریج اظهار داشتند مزیت اصلی گرافن در این است که می‌تواند نور و الکتریسیته را از خود عبور دهد. این ویژگی‌ها در کنار مزایایی مانند استحکام و انعطاف‌پذیری باعث می‌شود تا استفاده از آن به افزایش بازده سلول‌های خورشیدی و لامپ‌های **LED** بیانجامد، مضاف بر این‌که در ساخت تجهیزات نسل جدید از جمله نمایشگرهای لمسی، نوریاب‌ها و لیزرهای فوق سریع نیز سودمند خواهد بود. [۹و۱۰و۱۱]

بحث و نتایج آزمایشات

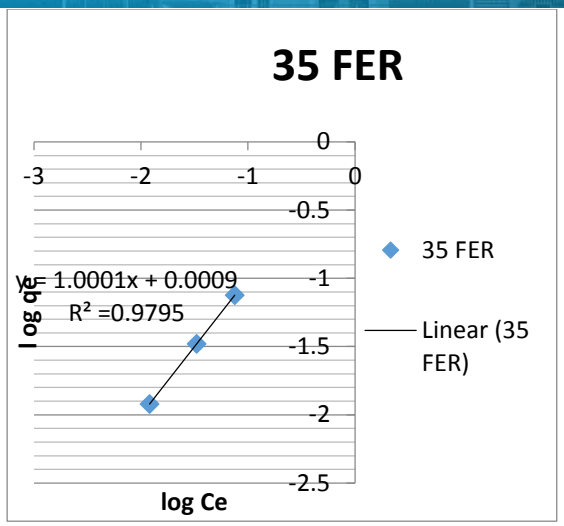
ایزو ترم های جذب

۱. ایزوترم فرندلیچ

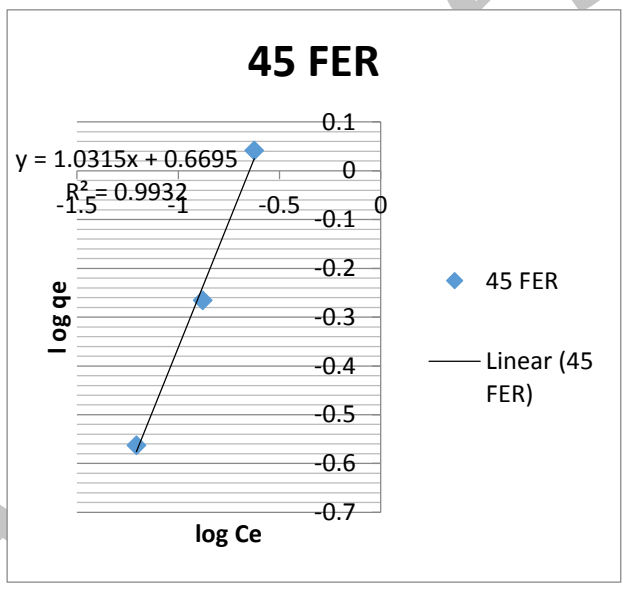


نمودار (۱): ایزوترم فروندلیچ در دمای ۲۵

www.SID.ir



نمودار (۲): ایزوترم فرندلیچ برای دمای ۳۵

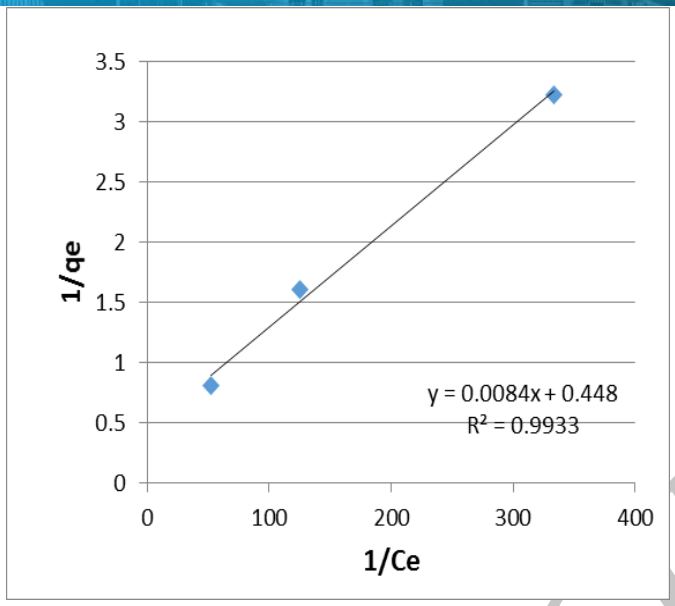


نمودار ۳): ایزوترم فرندلیچ برای دمای۴۵

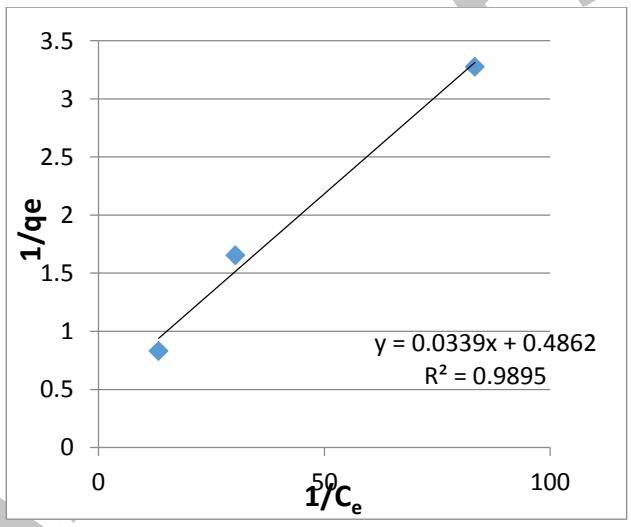
۲-ایزوترم لانگمویر

Archive of SID

www.SID.ir



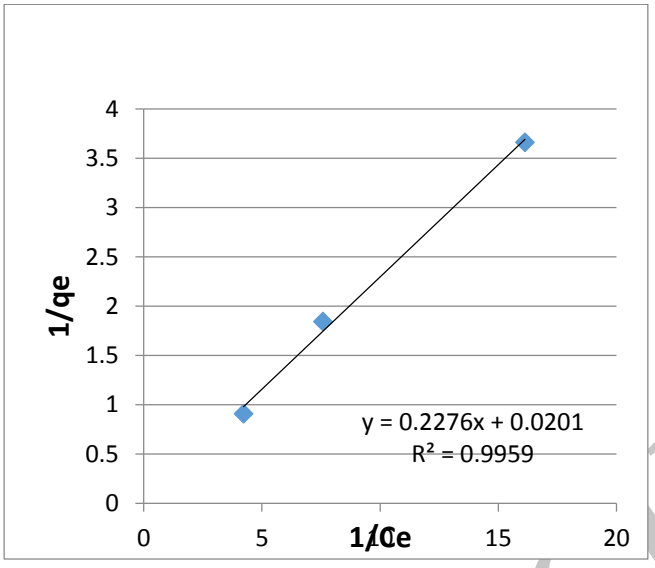
نمودار (۴): ایزوترم لانگمویر برای دمای ۲۵



نمودار (۵): ایزوترم لانگمویر برای دمای۳۵

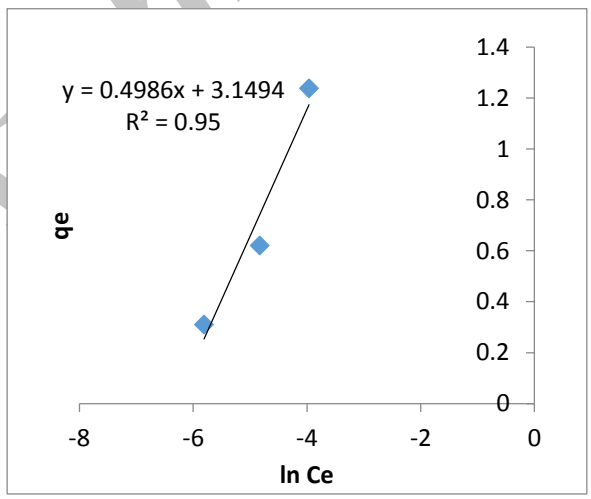
Archive of SID

www.SID.ir



نمودار (۶): ایزوترم لانگمویر برای دمای۴۵

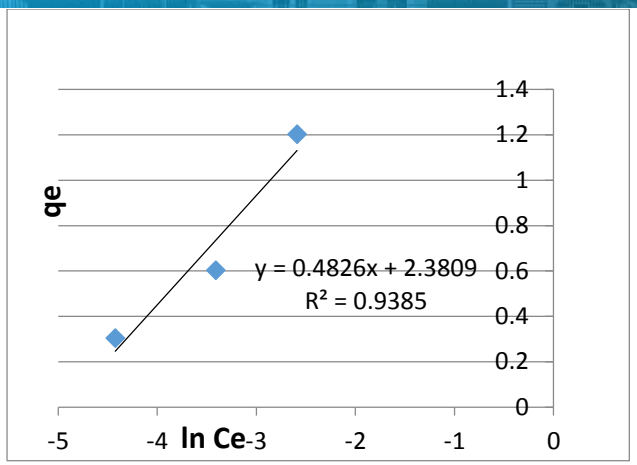
۳.ایزوترم تمکین (Tempkin)



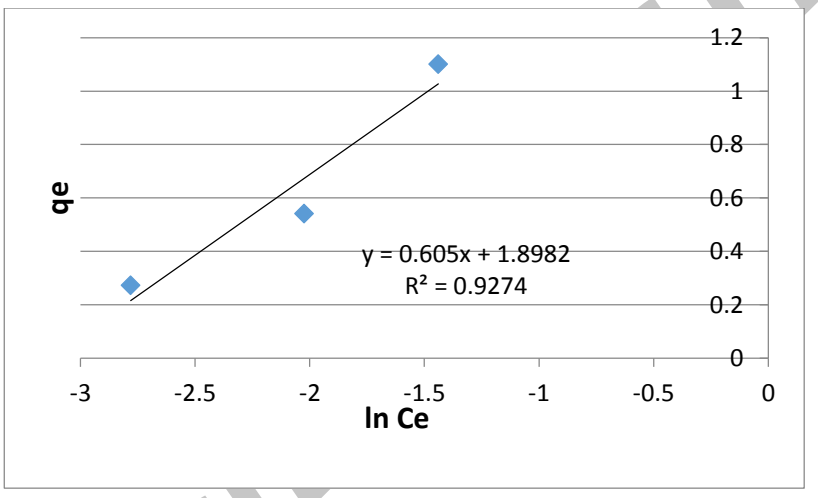
نمودار (۷): ایزوترم تمکین برای دمای۲۵

Archive of SID

www.SID.ir



نمودار (۸): ایزوترم تمکین برای دمای ۳۵



نمودار (۹): ایزوترم تمکین برای دمای ۴۵

Archive of SID

www.SID.ir

جدول (۳) : پارامتر هاي مدل هاي ايزوترم در دماي ٤٥

@ ٣٥°C						
C_0 (mg/lit)	C_e (mg/lit)	q_e (mg/g)	$\log(C_e)$	$\log(q_e)$	C_e/q_e	$\mathrm{Ln}(C_e)$
٠,٥	٠,٠١٢	٠,٣٠٥	-١,٩٢٠	-٠,٥١٥	٠,٠٣٩	-٤,٤٢٢
١	٠,٠٣٣	٠,٦٠٤	-١,٤٨١	-٠,٢١٨	٠,٠٥٤	-٣,٤١١
٢	٠,٠٧٥	١,٢٠٣	-١,١٢٤	٠,٠٨٠	٠,٠٦٢	-٢,٥٩٠

جدول (۲) : پارامتر هاي مدل هاي ايزوترم در دماي ٣٥

@ ٤٥°C						
C_0 (mg/lit)	C_e (mg/lit)	q_e (mg/g)	$\log(C_e)$	$\log(q_e)$	C_e/q_e	$\mathrm{Ln}(C_e)$
٠,٥	٠,٠٦٢	٠,٢٧٣	-١,٢٠٧	-٠,٥٦٣	٠,٢٢٧	-٢,٧٨٠

Archive of SID

www.SID.ir

۱	۰,۱۳۲	۰,٥٤۲	-۰,۸۷۹	-۰,۲٦٦	۰,۲٤۳	-۲,۰۲٤
۲	۰,۲۳۷	۱,۱۰۱	-۰,٦۲٥	۰,۰٤۱	۰,۲۱٥	-۱,٤۳۹

Archive of SID

www.SID.ir

نتیجه گیری

با انجام آزمایشات متعدد، اثر پارامتر های موثر بر جـذب ماننـد pH اولیـه، زمان تماس، غلظت اولیه و وزن گرافن مطالعه شـد.نتایج نشـان داد گـرافن عملکرد بسیار خوبی در حـذف فلزکـادمیم از پسـاب دارد. در واقـع هرچـه وسعت سطح و منافذ جاذب بیشتر باشد میزان جذب نیز افزایش می یابد و همچنین گرافن در pH اسیدی تمایل کمتری برای جـذب کـادمیم دارد و هرچه pH به سمت محیط بازی افزایش یابد میـزان جـذب نیز افزایش می یابد که بدلیل نگه داشتن ترکیب ذرات آلاینده در فضای خلل و فرج جاذب می‌باشد. با افزایش غلظت اولیه کادمیم، درصد جذب آن کاهش مـی یابـد ولی ظرفیت جذب کادمیم افزایش می یابد که بـدلیل اشـباع شـدن سـطح جاذب می باشد با افزایش وزن جاذب میزان جذب نیز افزایش می یابد.

معادلات سینیتیک شبه درجه دوم برای جاذب از انطبـاق خـوبی برخـوردار بود. مطالعات ایزوترم های جذب نشان داد که فرآیند جذب کادمیم توسـط گرافن مورد بررسی ، تطابق خوبی با معادلات فرندلیچ، لانگمـویر و تمکـین دارد.

مراجع

[۱]. Manocha, Satish M. “Porous carbons”. Sadhana. Vol. ۲۸, Parts ۱ & ۲, February/April ۲۰۰۳, ۳۳۵–۳٤۸.

[۲]. Patrick, John W. Porosity in Carbons: Characterization and Applications. First published in Great Britain, ۱۹۹۵.

[۳]. Bansal, R.C. et al. Active Carbon. ۱۹۸۸.

[٤]. Marsh, Harry. Rodriguez-Reinoso, Francisco. Graphene. ۲۰۰٦.

[٥]. Nair, R. R. , P. Blake, A. N. Grigorenko, et al. ۲۰۰۸. Fine structure constant *defines visualtransparency of graphene*. Science ۳۲۰ (٥۸۸۱):۱۳۰۸.

[٦]. Geim, A. K. , and P. Kim. ۲۰۰۸. *Carbon wonderland*. Scientific American ۲۹۸ (٤):۹۰–۹۷. Geim, A. K. , and K. S. Novoselov. ۲۰۰۷.

[۷].Novoselov,K. S. , A. K. Geim, S. V. Morozov, et al. ۲۰۰٥. Two-dimensional gas of massless *Dirac fermions in graphene*. Nature ٤۳۸ (۷۰٦٥):۱۹۷–۲۰۰.

[۸].]Novoselov, K. S. , D. Jiang, F. Schedin, et al. ۲۰۰٥. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* ۱۰۲ (۳۰):۱۰٤٥۱–۱۰٤٥۳.

[۹]. Allen, M. J. , V. C. Tung, and R. B. Kaner. ۲۰۱۰. Honeycomb carbon: A review of graphene.Chemical Reviews ۱۱۰ (۱):۱۳۲–۱٤٥.

[۱۰۱]. Park, S. , and R. S. Ruoff. ۲۰۰۹. Chemical methods for the production of graphenes. Nature Nanotechnology ٤ (٤):۲۱۷–۲۲٤.

[۱۱]. Lang, B. ۱۹۷٥. A LEED study of the deposition of carbon on platinum crystal surfaces. *Surface Science* ٥۳ (۱):۳۱۷–۳۲۹.

Archive of SID

www.SID.ir