



دانشکده‌ی فنی و مهندسی  
گروه آموزشی مهندسی شیمی

پایان‌نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد  
در رشته‌ی مهندسی شیمی گرایش پیشرفته

**عنوان:**

**استفاده‌ی مجدد از خاک رنگبر مستعمل کارخانه‌ی روغن نباتی در کاش  
آلاینده‌ی از محیط‌های آبی**

استاد راهنما:

دکتر امیر حیدری

اساتید مشاور:

دکتر حبیب‌اله اسکندری

مهندس محرم غمین

پژوهشگر:

آرزو مریخی سالانقوچ

پاییز 1395

نام خانوادگی دانشجو: مریخی سالانقوج	نام: آرزو
عنوان پایان نامه:	
استفاده‌ی مجدد از خاک رنگبر مستعمل کارخانه‌ی روغن نباتی در کاهش آلاینده‌ی از محیط‌های آبی	
استاد راهنما: دکتر امیر حیدری	
اساتید مشاور: دکتر حبیب‌اله اسکندری و مهندس محرم غمین	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: مهندسی شیمی
گرایش: پیشرفته	دانشگاه: محقق اردبیلی
دانشکده: فنی و مهندسی	تاریخ دفاع: 1395/07/12
	تعداد صفحات: 134
چکیده:	
<p>در این پژوهش احیای خاک رنگبر مستعمل (پسماند کارخانه‌ی پالایش روغن نباتی)، جهت کاهش مضرات زیست-محیطی آن، به دو روش حرارتی و استخراج توسط حلال آلی انجام گرفت. در روش احیای حرارتی، بهینه‌سازی دما و زمان در مرحله‌ی کربنیزاسیون با استفاده از چیدمان آزمایشات بر مبنای طرح فول فاکتوریل و همچنین آنالیز و بهینه‌سازی داده‌ها بر اساس روش سطح پاسخ، انجام گرفت. در روش استخراج توسط حلال، از دو حلال آلی نرمال هگزان به عنوان حلال غیر قطبی و استون به عنوان حلال قطبی به ترتیب جهت انحلال مواد آلی غیر قطبی و قطبی موجود در خاک رنگبر مستعمل استفاده شد. سپس خصوصیات ساختاری جاذب‌های احیا شده از جمله مورفولوژی سطح، آنالیز عناصر و ساختار شیمیایی به ترتیب توسط آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف-سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) و طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، در مقایسه با خاک رنگبر اولیه، مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله‌ی بعدی رنگ متیلن بلو به عنوان آلاینده‌ی آبی انتخاب شده و حذف آن توسط جاذب‌های احیا شده و خاک رنگبر اولیه در سیستم ناپیوسته مورد آزمایش قرار گرفت. در آزمایشات این بخش اثر pH، مدت زمان تماس، مقدار جاذب مصرفی و غلظت اولیه‌ی متیلن بلو بر جذب متیلن بلو توسط جاذب‌های احیا شده و همچنین مطالعات سینتیکی و ایزوترمی فرآیند جذب مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت.</p> <p>نتایج نشان داد که روش سطح پاسخ می‌تواند جایگزین مناسب و مقرون به صرفه‌ای نسبت به روش متداول به کار رفته جهت بهینه‌سازی دما و زمان در مرحله‌ی کربنیزاسیون باشد. در روش متداول، ابتدا نمونه‌هایی در دماها و زمان‌های مختلف احیا شده، سپس با به کارگیری انواع آزمون‌های ساختاری برای هر یک از نمونه‌ها، دما و زمان بهینه‌ی احیا به دست می‌آید. از طرفی مشاهده شد که خاک رنگبر مستعمل احیا شده با استفاده از روش استخراج متوالی توسط حلال‌های آلی نرمال هگزان و استون بیشترین شباهت را به خاک رنگبر اولیه داشته و همچنین در استفاده‌ی جداگانه از حلال‌های نرمال هگزان و استون، مشاهده شد که استفاده از حلال استون به تنهایی نتایج بهتری را نسبت به استفاده از حلال نرمال هگزان ارائه می‌دهد. نتایج آزمایشات جذب متیلن بلو نشان داد که با استفاده از روش‌های احیای به کار رفته، می‌توان با تبدیل این پسماند به جاذبی مفید در صنعت تصفیه‌ی آب و پساب مشکلات حاصل از دفن پسماند صنعتی خاک رنگبر مستعمل را رفع کرد. بیشینه‌ی ظرفیت جذب متیلن بلو به دست آمده در <math>pH=0\pm 5/1</math> برای خاک رنگبر 138/7، خاک رنگبر مستعمل احیا شده توسط نرمال هگزان و استون 108/6، خاک رنگبر مستعمل احیا شده توسط استون 88/96، خاک رنگبر مستعمل احیا شده توسط نرمال هگزان 72/07 و خاک رنگبر مستعمل احیا شده توسط روش حرارتی 53/34 میلی‌گرم بر گرم می‌باشد.</p>	
کلید واژه‌ها: خاک رنگبر مستعمل، متیلن بلو، احیای حرارتی، احیا توسط استخراج با حلال‌های آلی، روش سطح پاسخ.	

## فهرست مطالب

شماره و عنوان مطالب	صفحه
---------------------	------

### فصل اول: کلیات پژوهش

۱-۱- مقدمه	۲
۱-۲- خاک رنگبر	۲
1-2-1- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک رنگبر	5
1-2-2- فعال سازی خاک رنگبر	8
1-2-3- موارد استفاده از خاک رنگبر	9
۱-۳- استفاده از خاک رنگبر در صنایع پالایش روغن گیاهی	۱۰
۱-۴- خاک رنگبر مستعمل (SBE) کارخانه‌ی روغن گیاهی	۱۲
۱-۵- ضرورت انجام تحقیق	۱۳
۱-۶- هدف انجام تحقیق	۱۳

### فصل دوم: پیشینه‌ی پژوهش

۲-۱- مقدمه	۱۱۹
۲-۲- موارد استفاده از SBE	۱۱۹
۲-۳- روش‌های احیای SBE جهت تهیه‌ی جاذب آلاینده‌ها از محیط‌های آبی	۱۲۰
2-3-1- روش احیاء حرارتی	Error! Bookmark not defined.
2-3-2- روش استخراج	Error! Bookmark not defined.
۲-۴- مروری بر مطالعات پیشین	Error! Bookmark not defined.

### فصل سوم: مبانی نظری پژوهش

۳-۱- مقدمه	Error! Bookmark not defined.
۳-۲- روش سطح پاسخ	Error! Bookmark not defined.
3-2-1- طراحی آزمایشات	Error! Bookmark not defined.
3-2-2- تجزیه و تحلیل داده‌ها و مدل سازی	Error! Bookmark not defined.

Error! Bookmark not defined..... 3-2-3- بهینه‌سازی

Error! Bookmark not defined..... 3-2-4- اعتبار سنجی

Error! Bookmark not defined..... 3-3- جذب سطحی

Error! Bookmark not defined..... 3-4- انواع جذب سطحی

Error! Bookmark not defined..... 3-5- عوامل مؤثر بر جذب سطحی

Error! Bookmark not defined..... 3-6- انواع سیستم‌های جذب سطحی

Error! Bookmark not defined..... 3-7- انواع جاذب‌های جامد

Error! Bookmark not defined..... 3-7-1- جاذب‌های طبیعی

Error! Bookmark not defined..... 3-7-2- جاذب‌های مصنوعی

Error! Bookmark not defined..... 3-8- سرعت در جذب سطحی

Error! Bookmark not defined..... 3-8-1- سینتیک شبه درجه‌ی اول

Error! Bookmark not defined..... 3-8-2- سینتیک شبه درجه‌ی دوم

Error! Bookmark not defined..... 3-8-3- سینتیک نفوذ درون ذره‌ای

Error! Bookmark not defined..... 3-9- تعادل در جذب سطحی

Error! Bookmark not defined..... 3-9-1- ایزوترم فروندلیچ

Error! Bookmark not defined..... 3-9-2- ایزوترم لانگمیر

Error! Bookmark not defined..... 3-9-3- ایزوترم ردلیش- پترسون

Error! Bookmark not defined..... 3-9-4- ایزوترم رادکه- پراونیتز

Error! Bookmark not defined..... 3-9-5- ایزوترم سیپس

Error! Bookmark not defined..... 3-9-6- ایزوترم توت

### فصل چهارم: مواد و روش پژوهش

Error! Bookmark not defined..... 4-1- مقدمه

Error! Bookmark not defined..... 4-2- مشخصات دستگاه‌ها

Error! Bookmark not defined..... 4-3- مشخصات مواد

Error! Bookmark not defined..... 4-3-1- رنگ متیلان بلو

Error! Bookmark not defined..... 4-4- احیای SBE به روش حرارتی

- Error! Bookmark not defined.....4-4-1 تعیین محدوده‌های دما و زمان احیا
- Error! Bookmark not defined.....4-4-2 تعیین دما و زمان بهینه‌ی احیا
- Error! Bookmark not defined.....4-5 سبجی SBE به روش استخراج توسط حلال‌های آلی
- Error! Bookmark not defined.....4-5-1 انتخاب نوع حلال‌های مورد استفاده
- Error! Bookmark not defined.....4-5-2 احیا به روش استخراج
- Error! Bookmark not defined.....4-6 بررسی خصوصیات و ویژگی‌های نمونه‌ها
- Error! Bookmark not defined.....4-6-1 میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
- Error! Bookmark not defined.....4-6-2 طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)
- Error! Bookmark not defined.....4-6-3 طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)
- Error! Bookmark not defined.....4-7 تهیه‌ی منحنی استاندارد جذب متیلن بلو
- Error! Bookmark not defined.....4-8 آزمایشات جذب در سیستم ناپیوسته
- Error! Bookmark not defined.....4-8-1 بررسی تأثیر pH
- Error! Bookmark not defined.....4-8-2 بررسی تأثیر مدت زمان تماس
- Error! Bookmark not defined.....4-8-3 بررسی تأثیر میزان جاذب مصرفی
- Error! Bookmark not defined.....4-8-4 بررسی تأثیر غلظت اولیه‌ی متیلن بلو

### فصل پنجم: نتایج و یافته‌های پژوهش

- Error! Bookmark not defined.....5-1 مقدمه
- Error! Bookmark not defined.....5-2 بررسی نتایج احیای SBE به روش حرارتی
- Error! Bookmark not defined.....5-2-1 نتایج تجربی
- Error! Bookmark not defined.....5-2-2 تجزیه و تحلیل تأثیر دما و زمان احیا بر راندمان حذف متیلن بلو
- Error! Bookmark not defined.....5-2-3 آنالیز آماری
- Error! Bookmark not defined.....5-2-4 بهینه‌سازی دما و زمان احیا
- Error! Bookmark not defined.....5-3 تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
- Error! Bookmark not defined.....5-4 نتایج طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)
- Error! Bookmark not defined.....5-5 نتایج طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)
- Error! Bookmark not defined.....5-6 منحنی استاندارد جذب متیلن بلو

Error! Bookmark not defined.....pH تأثیر بررسی ۵-۷

Error! Bookmark not defined.....تأثیر مدت زمان تماس ۵-۸

Error! Bookmark not defined.....تأثیر مقدار جاذب مصرفی ۵-۹

Error! Bookmark not defined.....تأثیر غلظت اولیه‌ی متیلن بلو ۵-۱۰

Error! Bookmark not defined.....ایزوترم جذب ۵-۱۱

Error! Bookmark not defined.....سینتیک جذب ۵-۱۲

### فصل ششم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

Error! Bookmark not defined.....مقدمه ۶-۱

Error! Bookmark not defined.....نتیجه‌گیری ۶-۲

Error! Bookmark not defined.....پیشنهادات ۶-۳

Error! Bookmark not defined.....فهرست منابع و مآخذ

## فهرست جدول‌ها

شماره و عنوان جدول	صفحه
جدول ۱-۱: دسته‌بندی کانی‌های رسی از نظر نوع ساختار.....	۳
جدول ۱-۲: کاربرد SBE در موارد مختلف.....	۱۲۰
جدول ۱-۴: مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده در این پژوهش.....	Error! Bookmark not defined.
جدول ۲-۴: مشخصات مواد مورد استفاده در این پژوهش.....	Error! Bookmark not defined.
جدول ۱-۵: سطوح متغیرهای دما و زمان جهت بهینه‌سازی دما و زمان احیای حرارتی.....	Error! Bookmark not defined.
جدول ۲-۵: نتایج آنالیز آماری بر اساس روش سطح پاسخ.....	Error! Bookmark not defined.
جدول ۳-۵: فرم غیر خطی معادلات ایزوترم جذب مورد بررسی.....	Error! Bookmark not defined.
جدول ۴-۵: نتایج حاصل از محاسبات ایزوترم جذب.....	Error! Bookmark not defined.
جدول ۵-۵: درصد احیا توسط هر روش در $pH=5 \pm 0.1$ .....	Error! Bookmark not defined.
جدول ۶-۵: فرم غیر خطی معادلات سینتیک جذب مورد بررسی.....	Error! Bookmark not defined.
جدول ۷-۵: نتایج حاصل از محاسبات سینتیک جذب.....	Error! Bookmark not defined.

## فهرست شکل ها

شماره و عنوان شکل	صفحه
شکل ۱-۱: ساختار بلوک و صفحه‌ای کانی‌های رسی: (الف): چهاروجهی، (ب): هشت‌وجهی.....	۴
شکل ۱-۲: ساختار مونت‌موریلونیت.....	۶
شکل ۱-۳: انواع روش‌های فعال‌سازی خاک رنگبر.....	۹
شکل ۱-۴: مراحل پالایش روغن گیاهی.....	۱۱
شکل ۱-۵: تولید خاک رنگبر مستعمل در مرحله‌ی رنگبری روغن گیاهی.....	۱۲
شکل ۱-۲: اجزای سیستم سوکسله.....	Error! Bookmark not defined.
شکل ۱-۳: طرح شماتیک و تعداد آزمایشات به دست آمده توسط روش یک فاکتور در یک زمان ...	Error! Bookmark not defined.
شکل ۲-۳: مدل عمومی یک فرآیند یا سیستم.....	Error! Bookmark not defined.
شکل ۳-۳: طرح شماتیک و تعداد آزمایشات به دست آمده توسط روش فول فاکتوریل.....	Error! Bookmark not defined.
شکل ۳-۴: شماتیک و ماتریس تعداد آزمایشات طرح CCD در سیستمی دارای سه فاکتور ( $X_1$ ، $X_2$ و $X_3$ ).....	Error! Bookmark not defined.
شکل ۳-۵: شماتیک CCD نوع: (الف) چرخشی، (ب) محاطی و (ج) رو به مرکز.....	Error! Bookmark not defined.
شکل ۳-۶: شماتیک و ماتریس تعداد آزمایشات طرح BBD در سیستمی دارای سه فاکتور ( $X_1$ ، $X_2$ و $X_3$ ).....	Error! Bookmark not defined.
شکل ۳-۷: نمودار اثرات اصلی.....	Error! Bookmark not defined.
شکل ۳-۸: نمودار اغتشاش.....	Error! Bookmark not defined.
شکل ۳-۹: نمودار نرمال اثرات.....	Error! Bookmark not defined.
شکل ۳-۱۰: نمودار اثرات متقابل.....	Error! Bookmark not defined.
شکل ۳-۱۱: نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها.....	Error! Bookmark not defined.
شکل ۳-۱۲: نمودار رویه یا سطح پاسخ.....	Error! Bookmark not defined.
شکل ۳-۱۳: نمودار کانتور یا خطوط هم مقدار.....	Error! Bookmark not defined.
شکل ۳-۱۴: نمودار بر هم نهادن جواب‌ها.....	Error! Bookmark not defined.



Error! Bookmark not defined. .... شکل ۴-۱: ساختار دو بعدی مولکول متیلن بلو.....

Error! ..... شکل ۵-۱: راندمان حذف متیلن بلو توسط نمونه‌های احیا شده به روش حرارتی در دماها و زمان‌های مختلف.....

Bookmark not defined.

Error! Bookmark not ..... شکل ۵-۲: سطح پاسخ راندمان حذف متیلن بلو بر اساس دما و زمان احیای حرارتی .....

defined.

Error! Bookmark not ..... شکل ۵-۳: منحنی‌های تغییرات راندمان حذف متیلن بلو در سطوح ثابت زمان احیای حرارتی .....

defined.

Error! Bookmark not ..... شکل ۵-۴: منحنی‌های تغییرات راندمان حذف متیلن بلو در سطوح ثابت دمای احیای حرارتی .....

defined.

Error! Bookmark ..... شکل ۵-۵: نمودار خطوط هم مقدار راندمان حذف (متیلن بلو) بر حسب دما و زمان احیای حرارتی .

not defined.

Error! Bookmark not ..... شکل ۵-۶: تصاویر SEM مربوط به BE در دو بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ (چپ) و ۵۰۰۰۰ (راست)

defined.

Error! Bookmark ..... شکل ۵-۷: تصاویر SEM مربوط به SBE در دو بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ (چپ) و ۵۰۰۰۰ (راست) .....

not defined.

Error! Bookmark ..... شکل ۵-۸: تصاویر SEM مربوط به HASBE در دو بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ (چپ) و ۵۰۰۰۰ (راست)

not defined.

Error! Bookmark .. شکل ۵-۹: تصاویر SEM مربوط به ASBE در دو بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ (چپ) و ۵۰۰۰۰ (راست) ..

not defined.

Error! Bookmark ..... شکل ۵-۱۰: تصاویر SEM مربوط به HSBE در دو بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ (چپ) و ۵۰۰۰۰ (راست)

not defined.

Error! Bookmark ..... شکل ۵-۱۱: تصاویر SEM مربوط به CSBE در دو بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ (چپ) و ۵۰۰۰۰ (راست)

not defined.

Error! Bookmark not defined. .... شکل ۵-۱۲: طیف EDS مربوط به BE، SBE و HASBE .....

Error! Bookmark not defined. .... شکل ۵-۱۳: طیف EDS مربوط به ASBE، HSBE و CSBE .....

Error! Bookmark not defined. .... شکل ۵-۱۴: طیف FTIR مربوط به BE، SBE و HASBE .....

Error! Bookmark not defined. .... شکل ۵-۱۵: طیف FTIR مربوط به ASBE، HSBE و CSBE .....

Error! Bookmark ..... شکل ۵-۱۶: نمودار جذب UV/Vis متیلن بلو بر حسب غلظت متیلن بلو در pHهای مختلف .....

not defined.

شکل ۵-۱۷: نمودار راندمان حذف متیلن بلو بر حسب pH. Error! Bookmark not defined.

شکل ۵-۱۸: نمودار راندمان حذف متیلن بلو بر حسب مدت زمان تماس. Error! Bookmark not defined.

شکل ۵-۱۹: نمودار راندمان حذف متیلن بلو بر حسب مقدار جاذب مصرفی. Error! Bookmark not defined.

شکل ۵-۲۰: نمودار راندمان حذف متیلن بلو بر حسب غلظت اولیه متیلن بلو. Error! Bookmark not defined.

شکل ۵-۲۱: نمودار ظرفیت جذب تعادلی بر حسب غلظت تعادلی متیلن بلو در محلول. Error! Bookmark not defined.

شکل ۵-۲۲: انطباق نتایج تجربی مربوط به جذب تعادلی متیلن بلو با مدل توت. Error! Bookmark not defined.

شکل ۵-۲۳: نمودار ظرفیت جذب در زمان t بر حسب غلظت متیلن بلو در محلول در زمان t. Error! Bookmark not defined.

شکل ۵-۲۴: انطباق نتایج تجربی مربوط به سینتیک جذب متیلن بلو با مدل شبه درجه‌ی دوم (PSO). Error! Bookmark not defined.

### فهرست علائم اختصاری

علائم اختصاری	واحد	مفهوم یا توضیح
ASBE	-	خاک رنگبر مستعمل احیا شده توسط استون
BE	-	خاک رنگبر
C <sub>0</sub>	میلی گرم بر لیتر (ppm)	غلظت اولیه متیلن بلو در محلول
C <sub>e</sub>	میلی گرم بر لیتر (ppm)	غلظت متیلن بلو در محلول، در زمان تعادل
C <sub>t</sub>	میلی گرم بر لیتر (ppm)	غلظت متیلن بلو در محلول، در زمان t
CSBE	-	خاک رنگبر مستعمل احیا شده توسط روش حرارتی
D	گرم بر لیتر	دوز جاذب مصرفی بر حسب گرم در یک لیتر از محلول
EDS	-	طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس
FTIR	-	طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری
HASBE	-	خاک رنگبر مستعمل احیا شده توسط نرمال هگزان و استون

خاک رنگبر مستعمل احیا شده توسط نرمال هگزان	-	<b>HSBE</b>
ظرفیت جذب در زمان تعادل	میلی گرم بر گرم	<b>q<sub>e</sub></b>
ظرفیت جذب در زمان t	میلی گرم بر گرم	<b>q<sub>t</sub></b>
راندمان (درصد) حذف متیلن بلو	-	<b>R</b>
خاک رنگبر مستعمل	-	<b>SBE</b>
میکروسکوپ الکترونی روبشی	-	<b>SEM</b>
دما	درجه ی سانتی گراد	<b>T</b>
زمان	دقیقه	<b>t</b>

---

فصل اول:

کلیات پژوهش

## ۱-۱- مقدمه

در این فصل ابتدا به تعریف مختصر خاک رنگبر، بیان خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، فعال-سازی و موارد مصرف آن پرداخته شده است. سپس در مورد استفاده از خاک رنگبر در فرآیند پالایش روغن‌های گیاهی، چگونگی تولید خاک رنگبر مستعمل و مشکلات آن و استفاده‌ی مجدد از خاک رنگبر مستعمل در موارد مختلف توضیحاتی ارائه شده است. در ادامه به صورت اختصاصی مطالبی در مورد روش‌های احیاء و استفاده‌ی مجدد از خاک رنگبر مستعمل به عنوان جاذب آلاینده-ها از محیط‌های آبی و مروری بر مطالعات گذشته در این خصوص ارائه شده است و در نهایت ضرورت و اهداف این تحقیق شرح داده شده‌اند.

## ۱-۲- خاک رنگبر

خاک رنگبر، ماده‌ای معدنی از خانواده‌ی خاک‌های رس می‌باشد. خواص منحصر به فرد، قیمت ارزان و دسترسی محلی آسان خاک رس و کانی‌های رسی باعث شده است که این مواد به موادی با ارزش و کاربردی در محدوده‌ی وسیعی از صنعت تبدیل شوند. طبق تعریف کمیته‌ی نام-گذاری<sup>1</sup> AIPEA در سال 2006، «رس» به ماده‌ی معدنی طبیعی گفته می‌شود که عمدتاً از ریزدانه-های معدنی تشکیل شده که در حجم مناسبی از آب به صورت پلاستیک درآمده و در صورت خشک شدن یا سوزاندن در حرارت بالا سخت می‌شود و «کانی‌های رسی» به مواد معدنی فیلسیلیکاتی گفته می‌شود که خاصیت پلاستیسیته را به رس می‌دهند و باعث می‌شوند که در صورت خشک شدن یا سوزاندن، سخت شود (Guggenheim et al., 2006).

کانی‌های رسی از نقطه نظرات مختلف به صورت‌های گوناگون تقسیم‌بندی می‌شوند که متداول‌ترین آن، دسته‌بندی از نظر نوع ساختار می‌باشد (جدول 1-1). کانی‌های رسی از لحاظ ساختاری به دو نوع کریستالی و آمورف تقسیم می‌شوند. کانی‌های رسی کریستالی، سیلیکات‌های هیدراته با شبکه‌ی کریستالی زنجیره‌ای و لایه‌ای هستند. کانی‌های رسی دارای شبکه‌ی کریستالی زنجیره‌ای به دو گروه پالیگورسکیت‌ها و سپیولیت‌ها تقسیم می‌شوند و کانی‌های رسی دارای

---

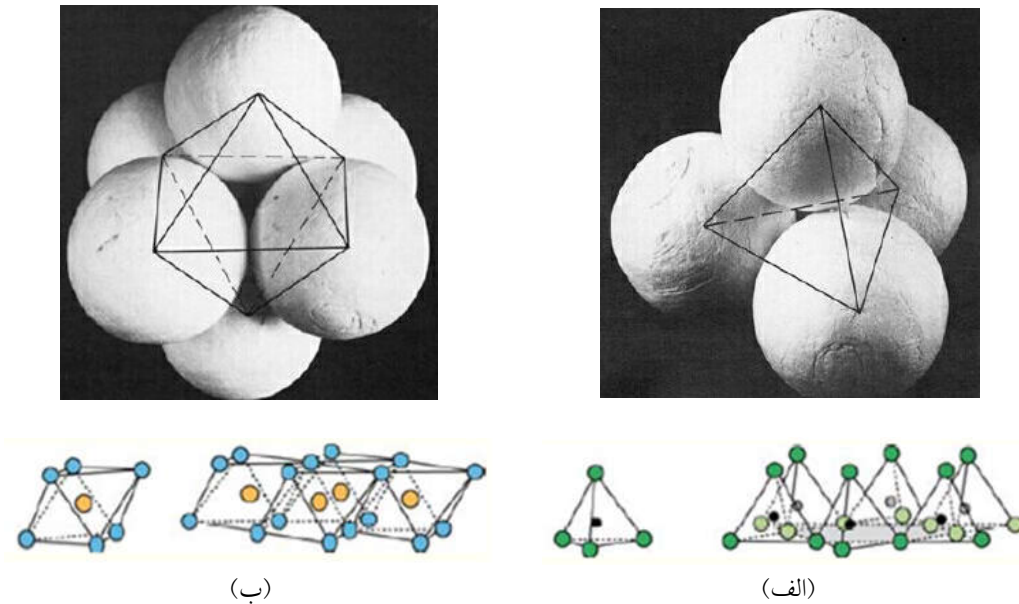
<sup>1</sup> Association Internationale pour l'Etude des Argiles

جدول ۱-۱: دسته‌بندی کانی‌های رسی از نظر نوع ساختار

(Ismadji, Soetaredjo, & Ayucitra, 2015)

ساختار	شبکه‌ی کریستالی	لایه‌بندی	گروه	کانی‌های رسی
آمورف			آلوفین	-
کریستالی	زنجره‌ای			پالیگورسکیت، سپولیت، اتاپالگیت.
		1:1	کائولین	کائولینیت، دیکیت، ناکریت، کرونستدیت، برترین، بریندلایت، فرایونیت، کلیت، نپویت، اودینیت، متاهالوسیت، هیدروهاالوسیت.
	سرپنتین		کریسوتیل، لیزاردیت، آمسیت، آنتیگوریت، بمنیت، کاریوپیلیت، فروپروسمالیت، فریدلایت، گرینالیت، منگانپروسمالیت، مکزیلیت، نلنیت، پیروسمالیت، اسکالریت، پراکرایت.	
	لایه‌ای	2:1	فیروفیلیت	فریپروفیلیت.
			تالک	کرولیت، ویلمسیت، پیملیت.
			اسمکتیت	هکتوریت، استیونسیت، بیدلایت، سائوکونیت، ساپونیت، سوینفوردیت، مونت‌موریلونیت، نونترونیت، والکونسکویت.
		2:1:1	ورمیکولیت	دی اوکتاهدرال و تری اوکتاهدرال ورمیکولیت.
			میکا	آنیت، فلوگوپیت، لپیدولیت، اسپیدولیت، موسکوویت، سالدونیت، پاراگونیت، ایلیت، گلائوکونیت، برامالیت، وونسیت، کلیتونیت، کینوشیتالیت، بیتیت، آناندیت، مارگاریت، چرنیخیت، بیوتیت.
			کلریت	بیلیکلر، نیمیت، پنانتیت، دونباسیت، کوکیت، سودویت، کلینوکلر، کاموسیت.

شبه‌ی کریستالی لایه‌ای به سه گروه دی‌فورمیک (1:1)، تری‌فورمیک (2:1) و تترا‌فورمیک (2:1:1) تقسیم می‌شوند (Mackenzie, 1959). کانی‌های رسی لایه‌ای از صفحات چهاروجهی و هشت‌وجهی متصل به یکدیگر تشکیل شده‌اند (شکل 1-1).



شکل 1-1: ساختار بلوک و صفحه‌ای کانی‌های رسی: (الف): چهاروجهی، (ب): هشت‌وجهی

شکل 1-1-الف ساختار بلوک و صفحه‌ای چهاروجهی کانی‌های رسی را نشان می‌دهد. هر بلوک از یک اتم مرکزی سیلیکا که توسط چهار اتم اکسیژن احاطه شده ( $\text{SiO}_4^{4-}$ )، ساخته شده است. بلوک‌ها از اکسیژن واقع در رأس به یکدیگر متصل شده و تشکیل یک صفحه‌ی چهاروجهی را می‌دهند. شکل 1-1-ب ساختار بلوک و صفحه‌ی هشت‌وجهی را نشان می‌دهد. هر بلوک از یک کاتیون مرکزی مانند  $\text{Al}^{3+}$ ،  $\text{Mg}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{2+}$  که توسط شش اتم اکسیژن یا هیدروکسیل احاطه شده، ساخته شده است. بلوک‌ها از اکسیژن واقع در رأس به یکدیگر متصل شده و تشکیل یک صفحه‌ی هشت‌وجهی را می‌دهند. ساختار 1:1 از اتصال یک صفحه‌ی چهاروجهی به یک صفحه‌ی هشت‌وجهی، ساختار 2:1 از قرار گرفتن یک صفحه‌ی هشت‌وجهی میان دو صفحه‌ی چهاروجهی (ساختار ساندویچی) ساخته شده و ساختار 2:1:1 دارای دو صفحه‌ی هشت‌وجهی می‌باشد (Brigatti, Galan, & Theng, 2006).

در میان تمامی گروه‌های کانی‌های رسی مذکور، اسمکتیت‌ها به دلیل دارا بودن خواصی همچون ساختار لایه‌ای، مقدار سطح ویژه‌ی بالا، ظرفیت جذب بالا، بار لایه‌ای، پایداری مکانیکی و شیمیایی، قدرت تعویض‌پذیری یونی بالا و قابلیت تورم‌پذیری؛ دارای بیشترین استفاده در شاخه‌های مختلف صنعتی هستند (Bilgiç, 2005; Madejová, 2003). در این بین، مونت‌موریلونیت شناخته شده‌ترین گونه‌ی اسمکتیت‌ها می‌باشد. خاک‌های رنگبر که در موارد متعدد مورد استفاده قرار می‌گیرند عمدتاً از نوع بنتونیت فعال شده<sup>2</sup> به روش اسیدی بوده و بنتونیت‌ها نیز در واقع بقایای سنگ‌های آتشفشانی هستند که بخش عمده‌ای از آن‌ها را کانی معدنی مونت‌موریلونیت به همراه مقداری ناخالصی تشکیل می‌دهد (Bergaya & Lagaly, 2006; Kawatra & Ripke, 2001).

### ۱-۲-۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک رنگبر

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی یک کانی رسی به ساختار، ترکیبات سازنده و شیمی سطح آن بستگی دارد.

همان‌طور که بیان شد خاک رنگبر از گروه اسمکتیت‌ها و کانی رسی مونت‌موریلونیت، با نام تجاری بنتونیت بوده که دارای ساختار لایه‌ای نوع 2:1 است، به این معنا که دو صفحه‌ی چهار وجهی یک صفحه‌ی هشت وجهی را در بر گرفته‌اند (Hrachová, Madejová, Billik, Komadel, 2007 & Fajnor) (شکل 1-2). بنتونیت، نوع خاصی از خاک رس به دست آمده از خاکستر آتشفشانی است که عمدتاً شامل مونت‌موریلونیت به همراه مقداری ناخالصی می‌باشد (Mouzon, 2016 & Bhuiyan, & Hedlund). خاک‌های بنتونیت در رنگ‌های سفید یا سفید مایل به خاکستری و سبز هستند.

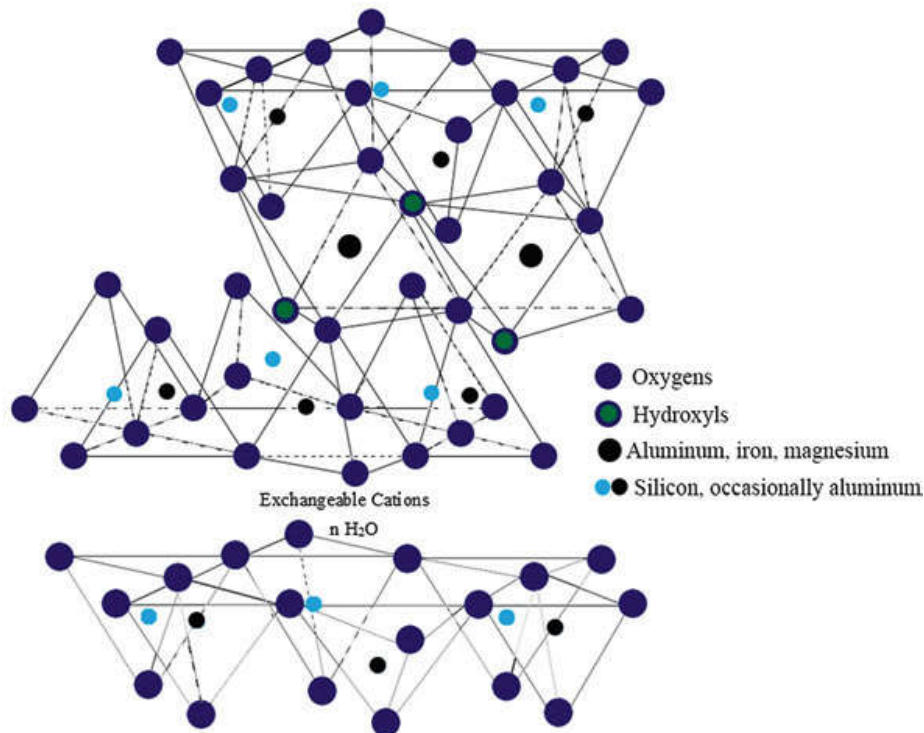
فرمول مولکولی مونت‌موریلونیت به فرم عمومی (1-1) می‌باشد (Emmerich, Wolters, 2009 & Kahr, & Lagaly) که برای اولین بار در مونوموریلون فرانسه نام‌گذاری شد.



در فرمول (1)، M نماد کاتیون‌های تعویض‌پذیر شامل  $\text{Ca}^{2+}$ ،  $\text{K}^+$  و  $\text{Na}^+$  است. بعضاً مونت-موریلونیت‌ها بر حسب نوع کاتیون‌های بین لایه‌ای نیز تقسیم‌بندی می‌شوند مانند آلومینیوم

<sup>2</sup> Activated Bentonite





شکل ۱-۲: ساختار مونت موریلونیت

مونت موریلونیت یا بیدلیت (دارای کاتیون آلومینیوم)، آهن مونت موریلونیت یا نوترینیت، منیزیم مونت موریلونیت یا ساپونیت، لیتیم مونت موریلونیت یا هکتوریت، کلسیم مونت موریلونیت و سدیم مونت موریلونیت (Ismadji et al., 2015). در این میان مونت موریلونیت‌های نوع کلسیمی و سدیمی به دلیل کاربردهای متعدد صنعتی، حائز اهمیت بیشتری هستند. تفاوت عمده‌ی مونت-موریلونیت‌های نوع کلسیک و سدیک در لایه‌ی آب آن‌ها است، به طوری که نوع کلسیک دارای دو لایه‌ی آب و نوع سدیک دارای یک لایه‌ی آب می‌باشد که همین امر باعث شده که این دو ماده تفاوت‌های عمده‌ای داشته باشند. به طور مثال نوع سدیک آب زیادی را به خود جذب کرده و بسیار متورم می‌شود و ویسکوزیته‌ی بالاتری دارد، به همین علت بتونیت تورمی نیز نامیده می‌شود. لذا از این نوع بیشتر در عملیات حفاری (به عنوان نگهدارنده‌ی دیواره)، قالب ریخته‌گری و غیره استفاده می‌شود. در مقابل، نوع کلسیک یا غیر تورمی، قابلیت آگیری ندارد و عموماً به عنوان جاذب به ویژه در محیط‌های مایع (حتی روغن) به کار می‌رود.

در مبحث شیمی سطح کانی‌های رسی، مواردی از جمله جایگاه‌های فعال جذب، کاتیون‌های تعویض‌پذیر بین لایه‌ای و تفاوت صفحات چهاروجهی و هشت‌وجهی از لحاظ پایداری شیمیایی، مورد مطالعه قرار می‌گیرند (Hussin, Aroua, & Daud, 2011).

جایگاه‌های فعال جذب به اتم یا گروهی از اتم‌های متعلق به ماده اتلاق می‌شود که در واکنش-های شیمیایی و همچنین در برهم‌کنش میان جاذب و مولکول‌های جذب شونده موجود در محیط در فرآیند جذب، شرکت می‌کنند. جایگاه‌های حاصل از جانشینی ایزومورفی<sup>۳</sup>، جایگاه‌های لبه شکسته/سطوح هیدروکسیل<sup>۴</sup>، جایگاه‌های آبگریز<sup>۵</sup>، سطح سیلان خنثی<sup>۶</sup>، کاتیون‌های فلزی که جایگاه‌های تبادل کاتیونی را اشغال نموده‌اند و مولکول‌های آب اطراف کاتیون‌های تعویض‌پذیر، شش نوع جایگاه فعال شناخته شده در کانی‌های رسی هستند (Hussin et al., 2011) که در این میان 2 مورد اول به صورت مختصر توضیح داده می‌شوند. جانشینی ایزومورفی به معنی جانشینی یون‌های فلزی تشکیل دهنده‌ی صفحات با کاتیون‌های با بار کمتر می‌باشد که منجر به تولید یک بار منفی دائمی (ذاتی) شده و یک جایگاه فعال می‌شود. بار دائمی تولید شده در نتیجه‌ی جانشینی ایزومورفی، در ساختار کانی رسی رخ می‌دهد و مستقل از محیط پیرامون جاذب می‌باشد. این بار توسط کاتیون‌های تعویض‌پذیر (M) خنثی می‌شود. هنگامی که بنتونیت داخل آب قرار می‌گیرد متورم شده و لایه‌ها از هم فاصله می‌گیرند (Madsen & Müller-Vonmoos, 1989)، در نتیجه کاتیون‌های مذکور به دلیل ماهیت آب دوست خود وارد آب شده، لذا بنتونیت همواره در محیط آبی و مستقل از pH محلول دارای بار سطحی منفی می‌باشد (D.-S. Kim, 2003; Mousavi, 2006). مقدار و نوع جانشینی ایزومورفی بر انتخاب‌پذیری مولکول‌های جذب‌شونده، درجه‌ی تورم و دسترسی به نواحی میان لایه‌ای تأثیر می‌گذارد. جایگاه‌های لبه شکسته/سطوح هیدروکسیل یا گروه‌های هیدروکسیل انتهایی<sup>۷</sup> مانند Si-OH، Al-OH و Mg-OH گونه‌ی دیگری از جایگاه‌های فعال هستند که در لبه‌های شکسته شده<sup>۸</sup> و مناطق پله‌ای<sup>۹</sup> قرار گرفته‌اند. گروه‌های هیدروکسیل با توجه به نوع یون فلزی و pH محلول، حامل یک بار مثبت یا منفی هستند. زمانی که بنتونیت داخل آب قرار می‌گیرد، به دلیل انجام واکنش‌های هیدرولیز، گروه‌های اکسید فلزی سطحی تبدیل به گروه‌های سیلانول (Si-OH) و آلومینول (Al-OH) می‌شوند که

---

<sup>3</sup> Isomorphic substitution sites

<sup>4</sup> Broken edge sites/hydroxyl surface

<sup>5</sup> Hydrophobic sites

<sup>6</sup> Neutral silane surface

<sup>7</sup> Terminal OH groups

<sup>8</sup> Broken edges

<sup>9</sup> Steps

جایگاه‌هایی با بار خنثی هستند. در نقطه‌ی ایزوالکتریک<sup>۱۰</sup>، این جایگاه‌های خنثی، گروه‌های غالب در سطح می‌باشند لذا بار سطحی بتونیت صفر می‌شود. در pHهای بالاتر از نقطه‌ی ایزوالکتریک، این گروه‌ها به ترتیب تبدیل به  $\text{Si}-(\text{OH})_2^-$  و  $\text{Al}-(\text{OH})_2^-$  شده و بتونیت دارای بار سطحی منفی می‌شود. در pHهای پایین‌تر از نقطه ایزوالکتریک، این گروه‌ها تبدیل به  $\text{Si}-(\text{OH})_2^+$  و  $\text{Al}-(\text{OH})_2^+$  شده و بتونیت دارای بار سطحی مثبت می‌شود. تعویض‌پذیری کاتیونی می‌تواند از این جایگاه‌ها نیز صورت پذیرد. سهم این جایگاه‌های لبه‌ای در قدرت تعویض‌پذیری کاتیونی خاک رنگبر، بستگی به اندازه و شکل ذره دارد؛ به طوری که با افزایش اندازه ذره قدرت تعویض‌پذیری کاتیونی این جایگاه‌ها کمتر شده و بالعکس.

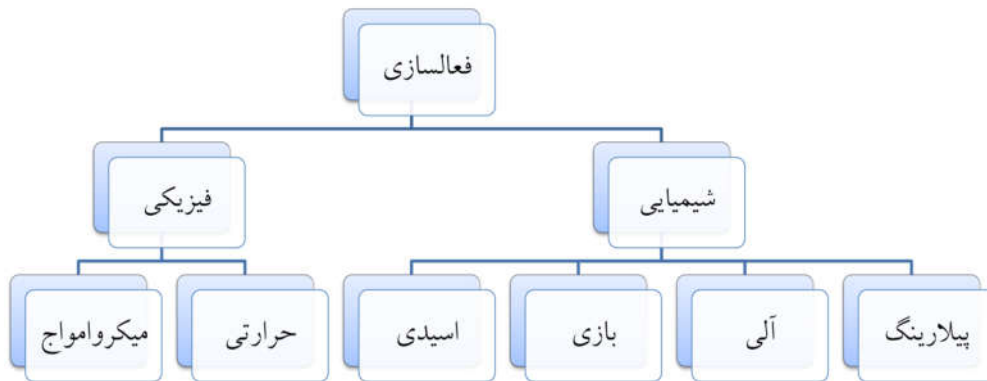
توانایی تبادل کاتیون‌ها یکی از خصوصیات اصلی بتونیت‌ها است. کاتیون‌های تعویض‌پذیر بین لایه‌ای شامل کاتیون‌های سدیم، کلسیم و منیزیم و پتاسیم هستند که قابل تبادل بوده و ظرفیت تبادل یونی بالایی را به مونت‌موریلونیت می‌دهند (Muurinen, 2011).

دو سوم جایگاه‌های موجود در لایه‌ی هشت‌وجهی مونت‌موریلونیت را کاتیون‌های سه ظرفیتی مانند  $\text{Al}^{3+}$  اشغال نموده که بخشی از آن با کاتیون‌هایی همچون  $\text{Fe}^{3+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$  در حال جانشینی یا تعویض است. جایگاه‌های لایه‌ی چهار وجهی مونت‌موریلونیت اغلب دارای کاتیون‌های  $\text{Si}^{4+}$  به عنوان اتم مرکزی هستند که در حال جانشینی با کاتیون‌های  $\text{Al}^{3+}$  می‌باشد (Schoonheydt & Johnston, 2006).

## ۲-۲-۱- فعال‌سازی خاک رنگبر

بتونیت‌ها ممکن است بعضاً به همان صورت اولیه و طبیعی و تنها با خرد کردن و بدون فرآوری بعدی به کار برده شوند؛ اما می‌توان با اصلاح ساختار توسط روش‌های متعددی موسوم به فعال‌سازی، قابلیت‌های این مواد را به صورت قابل توجهی بهبود بخشید. فرآیند فعال‌سازی به دو صورت فیزیکی و شیمیایی انجام می‌شود (شکل 1-3). در این میان، فعال‌سازی اسیدی متداول‌ترین روش فعال‌سازی مورد استفاده می‌باشد و همانطور که بیان شد، خاک‌های رنگبر در واقع بتونیت‌های فعال شده به روش اسیدی هستند (Hussin et al., 2011).

<sup>10</sup> pHی که در آن بار الکتریکی خالص در سطح جاذب صفر باشد، نقطه‌ی ایزوالکتریک نام دارد.



شکل ۱-۳: انواع روش‌های فعال‌سازی خاک رنگبر

فعال‌سازی اسیدی یکی از روش‌های متداول فعال‌سازی شیمیایی خاک رنگبر است. این روش شامل عمل‌آوری رس‌ها با محلول‌های اسیدی مانند اسید کلریدریک یا اسید سولفوریک است. عمل فعال‌سازی اسیدی با جانشینی پروتون‌های اسید مورد استفاده (یون  $H^+$ ) به جای کاتیون‌های تعویض‌پذیر بین لایه‌های  $(Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+)$  در لایه‌ی میانی هشت‌وجهی صورت می‌گیرد. یون‌های خارج شده از ساختار هشت‌وجهی به نوبه‌ی خود جانشین کاتیون‌های فلزی در لایه‌ی میانی صفحه‌ی هشت‌وجهی  $(Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Si^{4+})$  شده و این کاتیون‌ها از محل خود خارج می‌شوند. در اثر این فعل و انفعالات اولاً در لایه میانی حفره‌هایی به وجود می‌آید، ثانیاً اتصالات  $OH^-$  به جای  $O^{2+}$  در ارتباط با  $Si^{4+}$  قرار می‌گیرد. فعال‌سازی اسیدی باعث می‌شود که خصوصیات بافتی مانند سطح ویژه‌ی خاک و حجم خلل و فرج افزایش یافته و حفرات نوع مزو و میکرو در ساختار خاک، که در جذب و فعالیت کاتالیزوری بتونیت‌ها مهم هستند، ایجاد شوند. بتونیت نوع کلسیمی نسبت به نوع سدیمی به مقدار خیلی بیشتری دارای خاصیت تعویض‌پذیری کاتیون‌های خود با  $(H^+)$  است لذا در تهیه‌ی بتونیت فعال استفاده می‌شود. همانطور که بیان شد عمده‌ترین کانی تشکیل دهنده‌ی بتونیت، کانی مونت موریلونیت است و همین کانی است که تحت تأثیر فرآیند فعال‌سازی قرار می‌گیرد (Komadel & Madejová, 2013; Schoonheydt & Johnston, 2006).

### ۳-۲-۱- موارد استفاده از خاک رنگبر

خاک رنگبر دارای کاربردهای متعددی در صنایع مختلف از جمله چسب‌سازی، خوراک دام و طیور، کاتالیست، سرامیک، لوازم آرایشی، بوگیر، سیالات حفاری، دسیکاتورها، مواد پاک‌کننده،

پایدار کننده‌ی امولسیون‌ها، ریخته‌گری، پزشکی، رنگ، کاغذسازی، کشاورزی، صنعت ساختمان، حفاظت محیط زیست، زمین شناسی، داروسازی، صنایع غذایی و غیره (Bongiovanni, Chiarle, Murray, 2006; Ismadji et al., 2015; Pelizzetti, 1993) می‌باشد. مهم‌ترین ویژگی خاک رنگبر، قدرت رنگبری<sup>۱۱</sup> یا جذب آن می‌باشد به طوری که قادر است مواد رنگی مختلف و آلاینده‌ها را به صورت انتخابی به خود جذب کند. به همین علت از سال 1837 میلادی تا کنون به عنوان رنگبر یا جاذب در شاخه‌های مختلف صنعت مورد استفاده قرار گرفته است (Churchman, Gates, Theng, & Yuan, 2006).

### ۳-۱- استفاده از خاک رنگبر در صنایع پالایش روغن گیاهی

چربی‌ها و روغن‌ها مواد غذایی با ارزشی هستند که علاوه بر تأمین انرژی، نقش مهمی در بقای سلامت و ادامه‌ی حیات داشته و در گروه کالاهای مصرفی ضروری جای دارند. روغن‌های خوراکی معمولاً از چربی‌های گیاهی یا حیوانی تهیه می‌شوند که مصرف روغن‌های گیاهی رایج‌تر بوده و بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. روغن‌های گیاهی یا نباتی اغلب از گیاهان، مغز میوه، دانه-ی گیاه و... تهیه می‌شوند. روغن‌های نباتی پس از استخراج از منابع گیاهی، حاوی یک سری ناخالصی‌ها بوده و برای مصرف خوراکی مناسب نیستند. این ناخالصی‌ها طی یک سلسله عملیات، که به طور کلی تصفیه یا پالایش نامیده می‌شود، از روغن جدا می‌شوند. سپس روغن با کیفیت مطلوب به مصرف خوراکی می‌رسد (Swern, 1982). شکل 1-4، نشان‌دهنده‌ی مراحل پالایش روغن‌های گیاهی می‌باشد. فرآیند پالایش، به دو صورت فیزیکی یا شیمیایی، یکی از مراحل اساسی در تولید روغن‌های گیاهی می‌باشد (Rossi, Gianazza, Alamprese, & Stanga, 2003). این فرآیند شامل چهار مرحله‌ی صمغ‌گیری<sup>۱۲</sup>، خنثی‌سازی<sup>۱۳</sup>، رنگبری<sup>۱۴</sup> و بوگیری<sup>۱۵</sup> است (Swern, 1982). در این میان، مرحله‌ی رنگبری به دلیل کمک به بهبود ظاهر، طعم، مزه و پایداری روغن، حساس‌ترین مرحله محسوب می‌شود (Rossi et al., 2003).

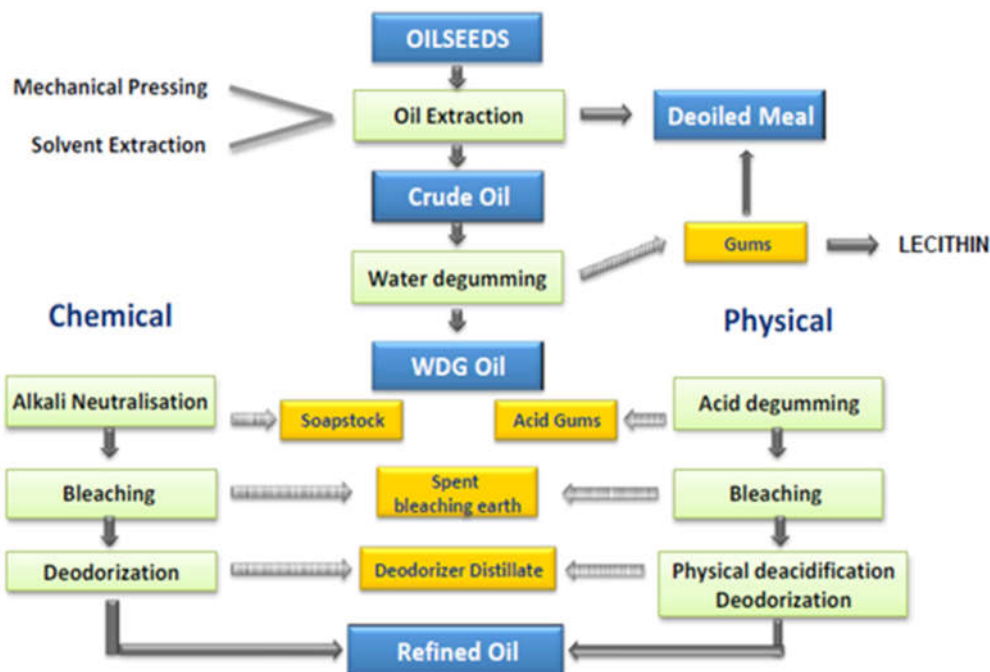
<sup>11</sup> Decolorizing power

<sup>12</sup> Degumming

<sup>13</sup> Neutralization

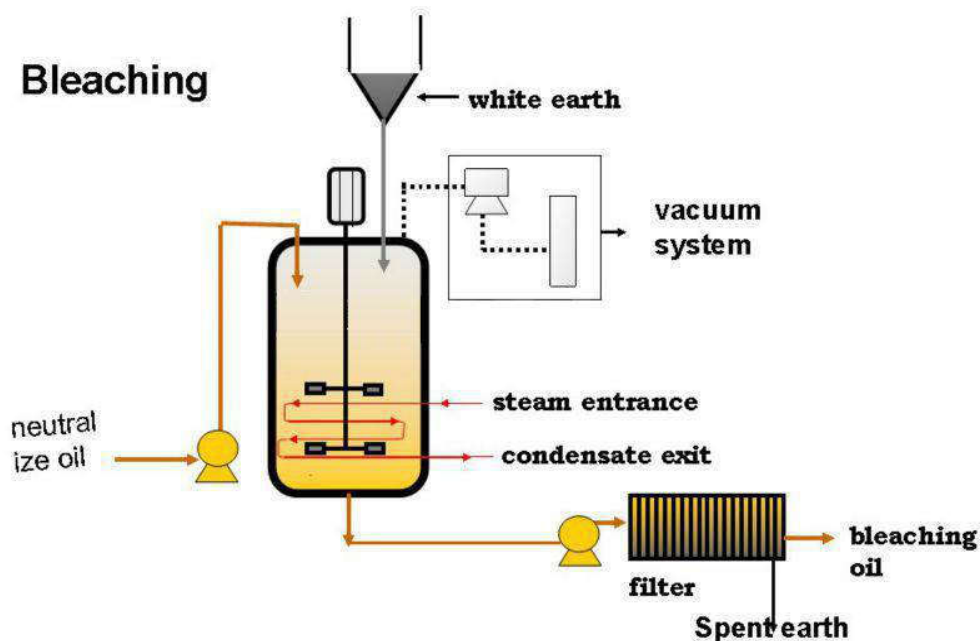
<sup>14</sup> Bleaching

<sup>15</sup> Deodorization



شکل ۱-۴: مراحل پالایش روغن گیاهی

رنگبری به سه صورت حرارتی، اکسیداسیون شیمیایی و جذب انجام می‌شود. رنگبری با استفاده از جاذب، متداول‌ترین روش مورد استفاده در جهان می‌باشد. در مرحله‌ی رنگبری یک جاذب با سطحی فعال در تماس با روغن قرار گرفته و پس از جذب فیزیکی مواد نامطلوب از روغن، جاذب و روغن رنگبری شده با استفاده از فیلتراسیون از یکدیگر جدا شده و روغن دارای رنگ مطلوب به مرحله‌ی بعدی می‌رود (شکل 1-5). در این روش از جاذب‌هایی نظیر کربن فعال و مواد با پایه‌ی سیلیکاتی مانند خاک رنگبر استفاده می‌شود (Swern, 1982). خاک رنگبر به دلیل دارا بودن خواصی همچون اندازه‌ی ریز ذرات، سطح ویژه‌ی بالا و ظرفیت تبادل متوسط، قدرت بالایی در جذب مواد رنگی و نامطلوب از روغن داشته و در عین حال به علت دارا بودن قیمت پایین‌تر، عمومیت بیشتری داشته و از اواخر قرن 18 میلادی تا کنون در صنعت پالایش روغن‌های گیاهی مورد استفاده قرار گرفته است. خاک رنگبر قادر است رنگدانه‌هایی نظیر رنگ قرمز، کلروفیل، فتوفایتین، فتوفورباید، ناخالصی‌هایی نظیر صابون، فلزات سنگین، فسفولیپیدها، فسفاتیدها، محصولات حاصل از اکسیداسیون مانند آلدئیدها، ستن‌ها، هیدروکربورها و پلی آروماتیک‌ها را، بدون ایجاد تغییرات شیمیایی در ساختار روغن، حذف نماید و باعث افزایش مقاومت اکسیداتیو روغن شود (Mundial, 2007; Swern, 1982).



شکل ۱-۵: تولید خاک رنگبر مستعمل در مرحله‌ی رنگبری روغن گیاهی

#### ۴-۱- خاک رنگبر مستعمل<sup>۱۶</sup> (SBE) کارخانه‌ی روغن گیاهی

محصولات مرحله‌ی رنگبری در صنایع پالایش روغن، شامل روغن با رنگی مطلوب و پسماندی تحت عنوان «خاک رنگبر مستعمل (SBE)» می‌باشد. SBE به شکل جامد و خمیری، به رنگ تیره، حاوی فلزات، ترکیبات آلی که از روغن جذب نموده و 20 الی 40 درصد وزنی روغن می‌باشد (Eliche-Quesada & Corpas-Iglesias, 2014; Huang & Chang, 2010; Ong, 1983). این پسماند غالباً در زمین دفن می‌شود (Boey, Ganesan, & Maniam, 2011). در سال 2007، مقدار تولید سالانه‌ی SBE در جهان، حدود 1/5 الی 2 میلیون تن به ازای 128/2 میلیون تن روغن خام تخمین زده شده است (Beshara & Cheeseman, 2014; Huang & Chang, 2010). بدیهی است که دفن غیر اصولی این مقدار پسماند (بدون هیچ‌گونه تدبیر مناسبی)، علاوه بر اشغال سطح بالایی از زمین، به واسطه‌ی دارا بودن روغن، فلزات و سایر ترکیبات آلی، موجب بروز خطرات عمده‌ی زیست محیطی می‌شود (Nursulihatimarsyila, Cheah, Chuah, Siew, & Choong, 2010). از جمله‌ی این مشکلات می‌توان به آتش‌سوزی، خطرات آلودگی ناشی از تخریب روغن

<sup>16</sup> Spent bleaching earth (SBE)

موجود در SBE و رهش مواد مضر مانند فلزات و حجم بالایی از مواد آلی به خاک و آب‌های زیرزمینی، کاهش قدرت حاصل‌خیزی و تخریب خاک به دلیل حضور روغن، ایجاد بوی نامطبوع و دفع گازهای گلخانه‌ای متساعد شده از آن و تجمع حشرات موزی در محل دفن اشاره کرد (Cheonga, Lohb, & Salimona, 2014). در نتیجه‌ی واکنش‌های اکسیداسیون در حضور اکسیژن هوا و نور خورشید، روغن باقی‌مانده در SBE به نقطه‌ی اشتعال خود به خودی رسیده، شعله‌ور شده و باعث ایجاد آتش‌سوزی وسیع در محل دپو می‌شود (Eliche-Quesada & Corpas, 2014). جهت جلوگیری از مشکل آتش‌سوزی ناشی از دفن SBE دو روش پیشنهاد شده است: خنک نگه داشتن محل دفن از طریق اسپری کردن آب و دفن در مساحت بیشتری از زمین. اما روش اول موجب تولید پساب شده و روش دوم هزینه‌ی تهیه‌ی زمین و از بین رفتن خاک زمین اشغال شده را به دنبال دارد، از طرفی سایر مشکلات همچنان پابرجا هستند. این امر محققین را بر آن داشته است که مطالعاتی در خصوص یافتن راه‌های جایگزین روش متداول دفن انجام دهند که نتیجه‌ی آن ارائه‌ی روش‌هایی جهت بازیافت و استفاده‌ی مجدد از SBE در یک زمینه‌ی دیگر بوده که نتایج مطلوبی را به دنبال داشته است.

## ۵-۱- ضرورت انجام تحقیق

همانطور که بیان شد SBE یکی از دورریزهای اصلی کارخانجات تصفیه‌ی روغن نباتی می‌باشد. این ماده به دلیل دارا بودن بوی نامطبوع، اشتعال‌پذیری و رهش مواد آلی و سمی، یک آلاینده‌ی زیست‌محیطی محسوب می‌شود. اما می‌توان بخش اعظمی از مشکلات زیست‌محیطی مربوط به انهدام این ماده را با بازیافت آن کاهش داد. نتایج مطالعات متعددی در این زمینه نشان می‌دهد که احیای SBE به روشی ساده، به گونه‌ای که محصول قابلیت استفاده‌ی مجدد به عنوان جاذب آلاینده‌ها در صنعت تصفیه‌ی آب را دارا باشد، می‌تواند راه حلی مناسب جهت حل مشکلات زیست‌محیطی و اقتصادی ناشی از دفن این پسماند صنعتی باشد.

## ۶-۱- هدف انجام تحقیق

اهداف این تحقیق را می‌توان به صورت زیر ارائه نمود:



1- احیا نمودن SBE به روش حرارتی با جایگزینی روش طراحی آزمایشات، به عنوان روشی نوین و اقتصادی، به جای روش متداول استفاده از آزمون‌های متعدد ساختاری جهت بهینه‌سازی دما و زمان احیا در مرحله‌ی کربنیزاسیون به منظور کاهش هزینه‌ها در این فرآیند.

2- احیا نمودن SBE به روش استخراج متوالی توسط حلال‌های آلی غیرقطبی نرمال هگزان و قطبی استون به عنوان دو حلال نسبتاً ارزان قیمت و در دسترس، جهت استخراج بیشتر مواد آلی از SBE و همچنین بررسی جداگانه‌ی بازدهی هر یک از حلال‌های مذکور در فرآیند استخراج.

3- بررسی خصوصیات ساختاری نمونه‌های به دست آمده از جمله مورفولوژی سطح، آنالیز عناصر و ساختار شیمیایی به ترتیب توسط آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) و طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، در مقایسه با خاک رنگبر.

4- بررسی کارایی جاذب‌های به دست آمده جهت حذف آلاینده‌ی متیلن بلو از محیط‌های آبی، به عنوان آلاینده‌ی مدل، در مقایسه با خاک رنگبر.

5- بررسی پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب ناپیوسته‌ی متیلن بلو از محیط‌های آبی مانند pH، دوز جاذب، زمان اختلاط و غلظت اولیه‌ی متیلن بلو، توسط جاذب‌های به دست آمده و همچنین مطالعات سینتیکی و ایزوترمی، در مقایسه با خاک رنگبر.

فصل دوم:

پیشینه‌ی پژوهش

## ۱-۲- مقدمه

در این فصل ابتدا به کارهای موجود در زمینه‌ی استفاده‌ی مجدد از SBE در زمینه‌های مختلف اشاره‌ای مختصر شده است. سپس به صورت اختصاصی به مبحث احیای SBE و استفاده از آن به عنوان جاذب آلاینده‌ها از محیط‌های آبی پرداخته شده است. در این راستا ابتدا روش‌های احیاء خاک رنگبر تشریح شده و در ادامه مقالات موجود در زمینه‌ی احیاء SBE و استفاده از آن به عنوان جاذب در صنعت تصفیه‌ی آب و پساب ارائه شده‌اند. در این بخش اطلاعاتی در مورد روش احیاء، آلاینده‌ی مورد نظر و ظرفیت جذب جاذب تولید شده در مقالات بیان شده است.

## ۲-۲- موارد استفاده از SBE

بازیافت و استفاده‌ی مجدد از SBE در موارد مختلف یکی از راه‌های مناسب جهت حل مشکلات عمده‌ی ناشی از دفن این پسماند صنعتی می‌باشد. که علاوه بر حل مشکلات مذکور، جایگزینی SBE باعث حفظ منابع و صرفه جویی در هزینه‌ی تهیه‌ی مواد اولیه‌ی خام مورد نیاز در صنعت مورد نظر می‌شود. به دلیل عدم وجود تاریخچه‌ای دقیق از اولین موارد بازیافت SBE در جهان، تنها منابع موجود در این زمینه مورد بررسی قرار خواهند گرفت. در جدول 1-2 به خلاصه-ای از کاربردهای SBE مورد مطالعه در مقالات اشاره شده است.

استفاده از SBE در صنایع تصفیه‌ی آب و پساب، به عنوان یک جاذب ارزان قیمت با ظرفیت جذب مناسب برای انواع آلاینده‌ها، یکی از روش‌های متداول استفاده‌ی مجدد از این پسماند می-باشد که در منابع مختلف گزارش شده است.

## ۲-۳- روش‌های احیای<sup>۱</sup> SBE جهت تهیهی جاذب آلاینده‌ها از

### محیط‌های آبی

SBE غالباً به صورت خمیری آغشته به روغن می‌باشد که به دلیل داشتن خصوصیتی از جمله پودری شکل نبودن، اشباع بودن جایگاه‌های فعال جذب و عدم امکان تماس با آب به دلیل حضور

جدول ۲-۱: کاربرد SBE در موارد مختلف

منبع	نتیجه	کاربرد
Cheonga et al., 2014; Loh ) (et al., 2013	موثرتر بر رشد و نمو و جذب مواد مغذی گیاه در مقایسه با کودهای متداول و دارای اثرات مثبت بر ویژگی‌های فیزیکی خاک	تولید کود بیوارگانیک
Beshara & Cheeseman, ) 2014; Eliche-Quesada & Corpas-Iglesias, 2014; K. (Kim, 2014	عملکرد مناسب به عنوان یک عامل ایجاد خلل و فرج و ماده‌ی اولیه‌ی سیلیکاتی	ساخت مصالح ساختمانی
Boey, Ganesan, & ) Maniam, 2011; Huang & Chang, 2010; Ma, Ngan, (May, Choo, & Ngan	دارای قابلیت استفاده به عنوان یک بیوروانکار و بیودیزل با قیمت مناسب	ساخت بیودیزل و بیوروانکار
Blair, Gagnon, Salmon, & ) (Pickard, 1986	دارای اثرات مثبت بر نرخ رشد و بدون هیچ‌گونه اثر منفی بر سلامتی	مخلوط با خوراک طیور
(Tippkötter et al., 2014)	تولید موفقیت آمیز استون، بوتانول و اتانول به صورت بی‌هوازی با استفاده از SBE به عنوان منبع غذایی حاوی گلیسرول برای برخی از میکرورها	تولید میکروبیولوژیک استون، بوتانول و اتانول
Suhartini, Hidayat, & ) (Wijaya, 2011	دارای ویژگی‌های مشابه با سوخت جامد استاندارد با پایه‌ی چوب	سوخت جامد <sup>۲</sup>
*	دارای پتانسیل مناسب جذب	جاذب در تصفیه‌ی آب و پساب

<sup>1</sup> Regeneration

<sup>2</sup> Fuel briquette

Family name: Merikhy	Name: Arezoo
Title of Thesis: Reuse of Spent Bleaching Earth of the Edible Oil Factory to Reduce Pollution from Aqueous Solutions	
Supervisor: Dr. Amir Heydari Advisor(s): Dr. Habibollah Eskandari & Moharram Ghamin	
Graduate Degree <b>M.Sc.</b>	
Major: Chemical Engineering	Specialty: Advanced
University: <b>Mohaghegh Ardabili</b>	Faculty: Engineering
Graduation date: 10/03/2016	Number of pages: 134
<p>Abstract:</p> <p>In this research, regeneration of Spent Bleaching Earth (SBE), a waste from vegetable oil refinery plant, was carried out using thermal and organic solvent extraction methods to reduce its environmental hazards. To find the optimum time and temperature of carbonization, thermally regeneration experiments were carried out based on full factorial design and results were analyzed and optimised using response surface methodology (RSM). In solvent extraction method, n-Hexane and Acetone were used as non-polar and polar organic solvents to desolve remnant oil and non-polar and polar organic compounds in SBE, respectively. The regenerated samples were investigated in terms of morphology, elemental analysis, and chemical structure with scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), compared to Bleaching Earth (BE), respectively. The regenerated samples were used as adsorbents for the removal of Methylene Blue (MB) dye, a model pollutant, from aqueous solution in a batch mode. In this step, the effects of pH of the solution, adsorbent dose, mixing time, and MB initial concentration as well as the isotherms and kinetics studies were investigated.</p> <p>The results revealed that RSM can be used as an appropriate and cost-effective alternative for conventional method to optimize the time and temperature of carbonisation. In conventional method, samples were regenerated at different temperatures and times, then the time and temperature of the carbonization were optimized based on characterization tests for each of the studied samples. Sequentially extracted SBE with n-Hexane and Acetone was the most similar sample to BE, and based on the results of studying the samples regenerated separately with the aforementioned solvents, Acetone was better than n-Hexane. The batch adsorption studying results reveal that the applied regeneration methods by converting SBE into an efficient adsorbent for water/wastewater treatment could overcome the environmental problems caused by disposal of SBE. Maximum adsorption capacities obtained from Toth isotherm model at pH=5±0.1 were 138.7 mg g<sup>-1</sup> for BE, 108.6 mg g<sup>-1</sup> for n-Hexane and Acetone extracted SBE, 88.96 mg g<sup>-1</sup> for Acetone extracted SBE, 72.07 mg g<sup>-1</sup> for n-Hexane extracted SBE and 53.34 mg g<sup>-1</sup> for thermally regenerated SBE.</p>	



**University of Mohaghegh Ardabili**

**Faculty of Engineering**

**Department of Chemical Engineering**

**Thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of  
M.Sc. in Chemical Engineering Major, Advanced Specialty**

Title:

**Reuse of Spent Bleaching Earth of the Edible Oil Factory to Reduce  
Pollution from Aqueous Solutions**

Supervisor:

**Amir Heydari (Ph. D)**

Advisors:

**Dr. Habibollah Eskandari (Ph. D)**

**Moharram Ghamin (M.Sc.)**

By:

**Arezoo Merikhy**

October – 2016