

حذف ارسنات از محلول‌های آبی با استفاده از کمپلکس گل قرمز تعدیل شده و رس پیلارد شده

حسین کریمی*^۱، مرتضی رزم آرا^۲

۱- کارشناس ارشد زمین شناسی زیست محیطی دانشگاه فردوسی مشهد،

۲- دانشیار گروه زمین شناسی دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد، Mortezazarazmara@gmail.com

تاریخ دریافت: ۹۰/۷/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۱/۶/۱۸

چکیده

گل قرمز، پسماند حاصل از فرایندهای تولید آلومینیوم است که با توجه به PH بالای (حدود ۱۰ تا ۱۲/۵)، به عنوان یک آلاینده زیست-محیطی مطرح است. در این تحقیق، از گل قرمز تعدیل شده به اضافه رس پیلارد شده برای حذف ارسنات از آب استفاده شده است. برای پیلارینگ رس مورد نظر از عناصر Fe و Ti, Cu, Al استفاده شد. کمپلکس گل قرمز تعدیل شده و رس پیلارد شده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X، تجزیه و تحلیل‌های شیمیایی XRF، میکروسکوپ الکترونی SEM و میکروتجزیه و تحلیل‌های حاصل از میکروسکوپ الکترونی مشخص شد. جذب ارسنات در کمپلکس گل قرمز تعدیل شده و رس پیلارد شده به عنوان تابعی از pH، زمان و دما توسط دستگاه جذب اتمی مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین میزان جذب در این مطالعه در pH= ۳/۵ و دمای ۴۰°C بود که میزان جذب تا ۹۸/۸۶٪ رسید. عمل جذب یون‌های ارسنات به عنوان تابعی از زمان به وضوح نشان داد که جذب یون‌های ارسنات در مدت زمان ۶۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. معادله ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیش برای تطابق ایزوترم‌های جذب، مورد بررسی قرار گرفت. ایزوترم لانگمویر به عنوان بهترین مدل ایزوترم جذب، با داده‌های حاصل از آزمایش تطابق کرد. از این مطالعه مشخص شد که کمپلکس گل قرمز تعدیل شده و رس پیلارد شده کارایی بسیار خوبی را در حذف انواع آلاینده‌ها از محلول‌های آبی بویژه آرسنیک و ترکیبات آن دارا است.

کلید واژه

گل قرمز تعدیل شده، رس پیلارد شده، ارسنات، بنتونیت سدیم دار، میکروسکوپ الکترونیکی

سر آغاز

می‌شود (Lubin, et al., 2007). در داخل سفره‌های مختلف آب، آرسنیک با فرم و ظرفیت‌های مختلفی مشاهده می‌شود، بنابراین برای از بین بردن یا کاهش آن راه‌های مؤثری را باید انتخاب کرد. هر فرم آرسنیک درجه سمیت خاصی را داراست. آرسنیک، بیشترین اثر را روی پوست افراد در معرض آرسنیک می‌گذارد. از بیماری‌هایی که بر روی پوست ایجاد می‌کند می‌توان به شاخی شدن، ایجاد لکه‌های سیاه، ریزش موی روی پوست و ایجاد تومورهای سرطانی بر روی پوست اشاره کرد. بیماری آرسنیکوزیس بیماری دیگر است که در اثر مسمومیت شدید با آرسنیک ایجاد می‌شود. این بیماری باعث اختلال گردش خون در دست و پا شده که نتیجه آن قانقاریای دردناک است و در بیشتر موارد منجر به قطع عضو می‌شود (Ahuja., 2008). از جمله تکنولوژی‌های موجود برای پاکسازی

آلودگی آرسنیک یکی از تهدیدهای اساسی برای سلامتی انسان‌ها است، بویژه هنگامی که وارد آب‌های زیرزمینی که منبع اصلی آب شرب برای بسیاری از مردم در کشورهای دنیا است، شود (Sabbatinia, et al., 2009). آلودگی آب‌ها به وسیله آرسنیک با منشاء طبیعی در بیش از ۷۰ کشور دنیا گزارش شده و از این میان در حدود ۱۵۰ میلیون نفر در جنوب غرب آسیا در معرض آلودگی شدید آب به وسیله آرسنیک هستند (Ravenscroft, et al., 2009). در ایران نیز در مناطقی از خراسان و کردستان، آلودگی منابع آب به آرسنیک مشاهده شده است (Ghasemzadeh, et al., 2007). آرسنیک در داخل آب از بین نمی‌رود، بلکه از فرمی به فرم دیگر تبدیل می‌شود، بنابراین خطر بزرگی برای انسان محسوب

حجم باعث افزایش سطح ویژه بنتونیت نیز می‌شود و می‌توان از آن به عنوان جاذب استفاده کرد. بنتونیت به صورت طبیعی و اصلاح شده برای حذف رنگ (Erdal, 2009)، آفتکش (Eric, et al., 2003)، نیترات (Li, 2010)، ترکیبات آلی (Zhu L. and Zhu R., 2007)، دارو (Putra, et al., 2009) و فلزات سنگین (Kubilay, et al., 2007) و غیره مورد استفاده قرار گرفته است.

رس‌ها را می‌توان با اصلاح ساختار، به جاذب‌های بسیار قدرتمند تبدیل کرد. روش فعال سازی اسید^۱، یکی از روش‌های شیمیایی تغییر در ساختار رس‌ها است که هم در صنعت و هم در تحقیقات علمی استفاده می‌شود. این روش شامل عمل‌آوری^۲ رس‌ها با محلول‌های اسیدی مانند اسید کلریدریک یا اسید سولفوریک است. عمل اصلی در تیمار، افزایش نسبی سطح ویژه و تخلخل است (Bergaya, et al., 2006). بنتونیت فعال شده با اسید به بنتونیت‌هایی اطلاق می‌شود که ساختار آنها به طور بخشی با تیمار توسط اسیدها تعدیل شود.

بسته به درجه فعال سازی، معمولاً کاتیون‌های Ca^{2+} ، Mg^{2+} و Na^+ حذف و بخشی از Al، Fe، Mg و Si از شبکه خارج می‌شود. بنتونیت فعال شده با اسید، سطح ویژه^۳ بالاتر از $200 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم وسیعی از ریزحفره‌ها^۴ را داراست.

بنتونیت فعال شده با سدیم به بنتونیت‌هایی که یون‌های Ca^{2+} ترکیب اولیه در لایه‌های میانی، توسط یک فرایند (فعال‌سازی قلیایی) به وسیله یون‌های Na^+ جانشین شده باشند، اطلاق می‌شود. در بنتونیت‌های سدیم دار که لایه‌های میانی بیشتر توسط یون‌های Na^+ اشغال شده است، معمولاً یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} نیز در مقادیر متفاوتی می‌توانند وجود داشته باشند که باعث می‌شود خواصی متمایز از بنتونیت‌های کلسیم دار پیدا کنند (رزم آرا و غفوری، ۱۳۸۶).

مواد و روش آزمایش

مواد

گل قرمز مورد استفاده در این تحقیق از باطله‌های بوکسیت کارخانه آلومینیوم سازی جاجرم تهیه شد. بنتونیت مورد استفاده نیز از اطراف شهرستان سبزوار تهیه شد. تجزیه و تحلیل‌های شیمیایی گل قرمز و بنتونیت به ترتیب در جدول شماره (۱ و ۲) نشان داده شده است. همان طور که در جدول شماره (۱) نشان داده شده است، گل قرمز شامل مجموعه‌ای از اکسیدهای Fe، Al و Ti است.

(حذف) آرسنیک از آب شامل، ایجاد شرایط کاملاً اکسیدی، تبادل یونی، اسمز معکوس، استفاده از آهک، روش‌های حذف بیولوژیکی، رسوب شیمیایی و روش‌های جذب را می‌توان نام برد (Sabbatinia, et al., 2009).

این روشها بیشتر پرهزینه بوده و توانایی استفاده برای تصفیه مقادیر زیادی از آب بویژه در مناطق روستایی را ندارد. تا سال ۱۹۹۳ در اکثر کشورهای دنیا حد مجاز برای آرسنیک 50 ppm در نظر گرفته شده بود. ولی از این سال به بعد با توجه به پیشرفت دستگاه‌های اندازه‌گیری این مقدار به 10 ppm کاهش پیدا کرد (Nga, 2002).

گل قرمز به عنوان یک باطله جامد باقیمانده از پالایش کانی بوکسیت حاصل از تولید آلومینا، با pH حدود ۱۰ تا ۱۲.۵، به دلیل حالت قلیایی و ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی خاصی که دارد، یکی از آلاینده‌های زیست محیطی است. گل قرمز ترکیبی ریزدانه شامل اکسیدهای Al، Fe، Si، Ti و هیدروکسیدها است. تجزیه و تحلیل‌های شیمیایی گل قرمز جاجرم نشان دهنده حضور عناصر Zn، Na، K، Cr، V، Ni، Ba، Cu، Mn، Pb نیز در آن است.

در دهه‌های اخیر بیشترین استفاده از گل قرمز در پاک سازی آنها (شامل منعقدکننده، جذب کننده آنیون‌ها، کاتیون‌ها، مواد ارگانیکی، باکتری‌ها، ویروس‌ها)، جاذب گازها و نیز به عنوان کاتالیزور بوده است (Wang, et al., 2008).

کانی‌های رسی به دلیل خاصیت جذب و غیرمتحرک کردن آلاینده‌ها، به عنوان موادی در کنترل آلودگی حاصل از، آفت‌کش‌ها، فاضلاب‌ها، دفن و مدیریت باطله‌های هسته‌ای نقش مهمی دارند. خاصیت مهم کانی‌های رسی، مانند سطح ویژه بسیار بالا، بار لایه ای و ظرفیت تورم پذیری، باعث شده که این مواد در پاک‌سازی محیط زیست انسان بسیار سودمند باشند. رس‌های حاوی مونتموریلونیت (که به عنوان بنتونیت شناخته می‌شوند) جزو خانواده رس‌های با ساختار ۲:۱ است که در آنها دو لایه تتراهدردی و یک لایه اکتاهدردی وجود دارد.

کانی اصلی در بنتونیت، مونتموریلونیت است (Bergaya and Lagaly, 2006). کاتیون‌های سدیم، کلسیم، منیزیم قابل تبادل هستند و ظرفیت تبادل یونی بالایی را به مونتموریلونیت می‌دهند (Murray, 1999). بنتونیت با خاصیت تورم پذیری بالا، آب را بخوبی در شبکه خود جذب کرده و حجیم می‌شود. این افزایش

شست‌وشو داده شد. نمونه توسط کاغذ واتمن ۴۱، فیلتر خلاء و قیف بوخنر فیلتر شده و در آن به مدت ۲ ساعت در دمای 110°C به خوبی خشک شد. نتایج تجزیه و تحلیل‌های شیمیایی گل قرمز تعدیل شده با اسید در جدول شماره (۳) ذکر شده است. نمونه بنتونیت نیز ابتدا شست‌وشو و سپس با اسید استیک تعدیل شد (برای تعدیل بنتونیت از اسید استیک ۰/۳ مولار استفاده شد). در این مرحله، نمونه‌ها با ۵۰۰ ml از محلول ۱ مولار NaCl واکنش داده شد. سپس نمونه‌ها فیلتر و در مرحله بعد با آب مقطر شست‌وشو داده شد. نمونه به کمک سانتریفیوژ، عاری از سیلت شد. نمونه فیلترشده در دمای 110°C و به مدت ۲ ساعت قرار داده شد. سپس نمونه خرد و از الک ۲۰۰ مش عبور داده شد تا برای تجزیه و تحلیل آماده شود. نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل‌های XRF و XRD در جدول شماره (۴) و شکل شماره (۲) ذکر شده است.

جدول شماره (۳): ترکیب شیمیایی گل قرمز تعدیل شده با اسید

اکسیدها	(w/w) %
SiO ₂	۱۹/۹۸
Al ₂ O ₃	۱۴/۳۵
Na ₂ O	۰/۳۸
Fe ₂ O ₃	۴۰/۸۷
MgO+ CaO	۳/۴۵
K ₂ O	۰/۲۷
TiO ₂	۷/۰۹
SO ₃	۰/۰۷

جدول شماره (۴): ترکیب شیمیایی بنتونیت سدیم دار شده

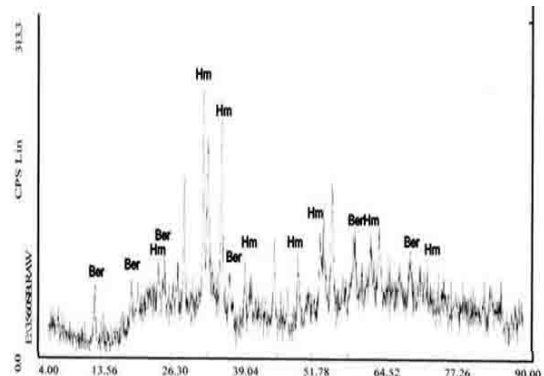
اکسیدها	(w/w) %
SiO ₂	۶۰/۶۸
Al ₂ O ₃	۱۲/۷۴
Na ₂ O	۴/۶۴
Fe ₂ O ₃	۶/۲۷
MgO+ CaO	۵/۰۶
K ₂ O	۰/۲۹
TiO ₂	۰/۷۸۵
SO ₃	۰/۰۰۲

برای تهیه نمونه رس پیلارد، ابتدا دو نمونه بنتونیت سدیم دار و گل قرمز اصلاح شده با اسید (روش اصلاح مانند اصلاح بنتونیت است) در هاون خرد و از الک ۲۰۰ مش عبور داده شد. به مقدار مساوی از بنتونیت سدیم‌دار شده و گل قرمز اصلاح شده به مدت ۲ ساعت با هم واکنش داده شد. سپس نمونه فیلتر و در دمای 110°C قرار داده شد تا خشک شود. از نتایج به‌دست آمده از

جدول شماره (۱): ترکیب شیمیایی گل قرمز خام

اکسیدها	(w/w) %
SiO ₂	۱۳/۰۰
Al ₂ O ₃	۱۳/۹۸
Na ₂ O	۴/۲۰
Fe ₂ O ₃	۲۲/۱۷
MgO+ CaO	۲۶/۳
K ₂ O	۰/۴۲
TiO ₂	۷/۱۷
SO ₃	۱/۶۳

تجزیه و تحلیل‌های XRD نشان داد که کانی غالب در این خاک، هماتیت است (شکل شماره ۱). بنتونیت مورد استفاده نیز دارای اکسیدهای سیلیس، آلومینیوم و آهن است (جدول شماره ۲) و کانی رسی غالب در این نمونه مونتوریلونیت است. برای اصلاح گل قرمز ۵۰ g نمونه خاک قرمز وزن، شست‌شو و در آن، در دمای 110°C خشک شد. ۲۰ g از رسوب خشک شده نرم و با اسید استیک به مدت ۲ ساعت حرارت و با هم زدن ۵۰۰ rpm، در حرارت اتاق بخوبی مخلوط شد.



شکل شماره (۱): الگوی XRD از نمونه گل قرمز خام،

هماتیت (Hm)، برسرین (Ber).

جدول شماره (۲): ترکیب شیمیایی بنتونیت خام

اکسیدها	(w/w) %
SiO ₂	۶۰/۳۸
Al ₂ O ₃	۱۴/۷۷
Na ₂ O	۳/۰۹
Fe ₂ O ₃	۵/۹۶
MgO+ CaO	۶/۲۴
K ₂ O	۰/۳۵
TiO ₂	۰/۸۰
SO ₃	۰/۲۲

در مرحله بعد، محلول اضافه بر روی نمونه، دکانته و رسوب نهایی با استفاده از کاغذ صافی جدا شد و دو بار با آب مقطر

با قدرت تفکیک 250 nm و بیشینه ولتاژ 35 KV حاصل شد. نتایج حاصل از میکروتجزیه و تحلیل ها نیز توسط EDS متصل به دستگاه میکروسکوپ الکترونی Oxford مدل ۷۳۵۳ با قدرت تفکیک 133ev حاصل شد. برای اندود کردن نمونه ها نیز از مدل SC 7620 Sputter Coater (Au-Pd) استفاده شد.

آزمایش های جذب

ابتدا تمامی ابزارهای آزمایش توسط HNO_3 رقیق بخوبی شست و شو داده شد تا هرگونه آلودگی که احتمال وجود آن داده می شد، رفع شود. سپس با استفاده از آب مقطر سه بار شست و شو و به خوبی خشک شدند. برای آماده سازی محلول مورد نظر ارسنات برای تست جذب، ابتدا مقدار 4.057 g از $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ درون یک لیتر آب مقطر ریخته و بخوبی هم زده شد تا محلول از 1g/L از ارسنات مورد نظر به دست آید. این محلول، به عنوان محلول مادر آرسنیک مورد استفاده قرار گرفت. برای محاسبه درصد جذب ارسنات توسط رس پیلارد، از معادله 2 و برای محاسبه میلی گرم جرم جذب شده ارسنات در یک گرم جاذب (q_e)، از معادله 1 استفاده شد. در پایان برای تجزیه و تحلیل داده های حاصل از آزمایش ها، از نرم افزار Excel استفاده شد.

$$qe = \frac{(Co - Ce)V}{M} \quad (1)$$

$$C_0 = \frac{(Co - Ce)}{Co} * 100 \quad (2)$$

q_e : میلی گرم جرم جذب شده ارسنات در یک گرم جاذب،

C_0 : غلظت اولیه جذب شونده بر حسب میلی گرم بر لیتر،

C_e : غلظت ثانویه جذب شونده بر حسب میلی گرم،

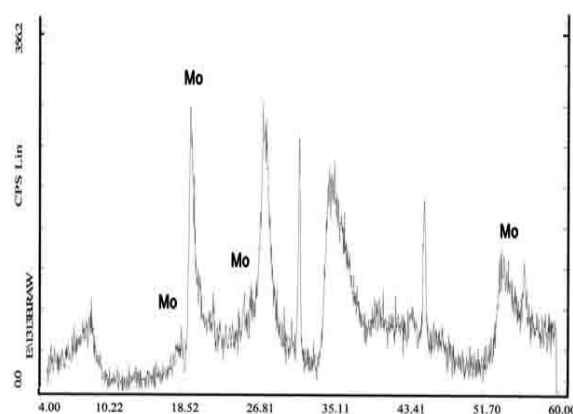
V : حجم محلول بر حسب لیتر

M : جرم جاذب بر حسب گرم

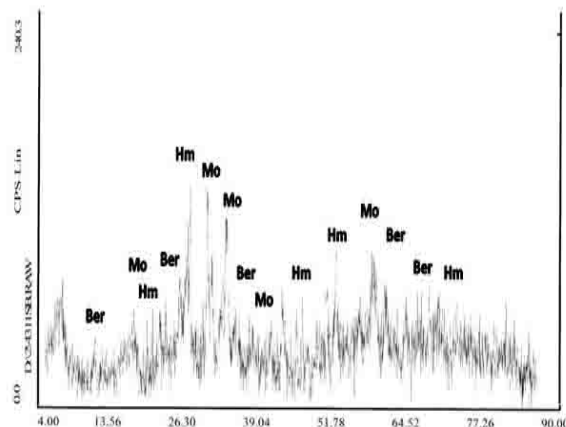
بحث و نتایج

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی (SEM) نشان داد که استفاده از اسید، باعث تغییر ساختار در بعضی کانی های موجود در گل قرمز خام شد. سطح خارجی آن زیر شده و فضاهای خالی جدیدی در فرایند تعدیل گل قرمز پدیدار شده است. افزایش سطح ویژه با اسیدی کردن، یکی از مهم ترین تفاوت های بین نمونه های حاصل از SEM گل قرمز خام و گل قرمز تعدیل شده است (شکل شماره 4a و 4b).

تجزیه و تحلیل های XRD مشخص شد که کانی های غالب در این خاک سنتز شده شامل مونتموریلونیت و همتایت است (شکل شماره ۳).



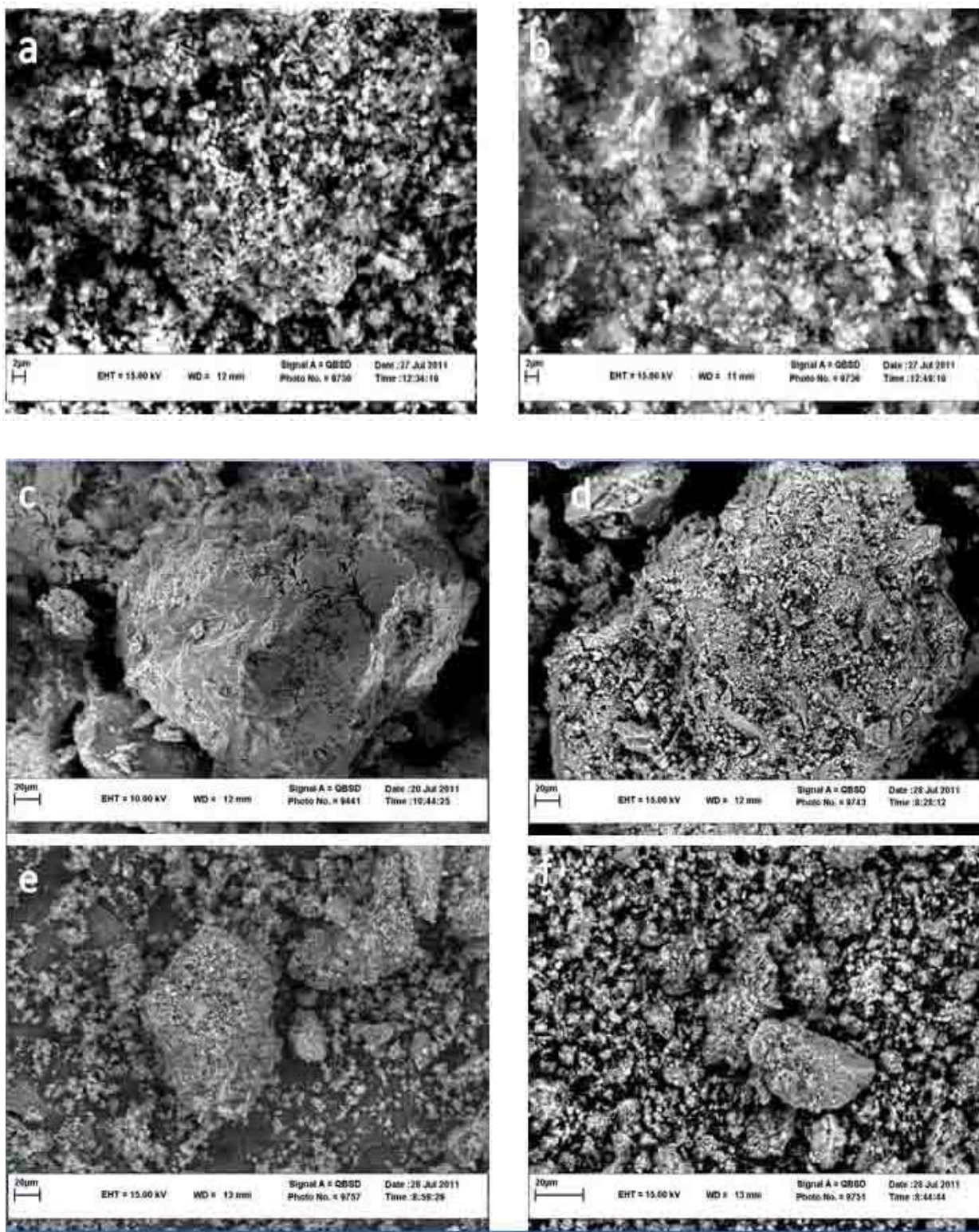
شکل شماره (۲): الگوی XRD از نمونه بنتونیت سدیم دار، مونتموریلونیت (Mo)



شکل شماره (۳): الگوی XRD از نمونه رس پیلارد شده، همتایت (Hm)، برسیرین (Ber)، مونتموریلونیت (Mo)

دستگاه های مورد استفاده

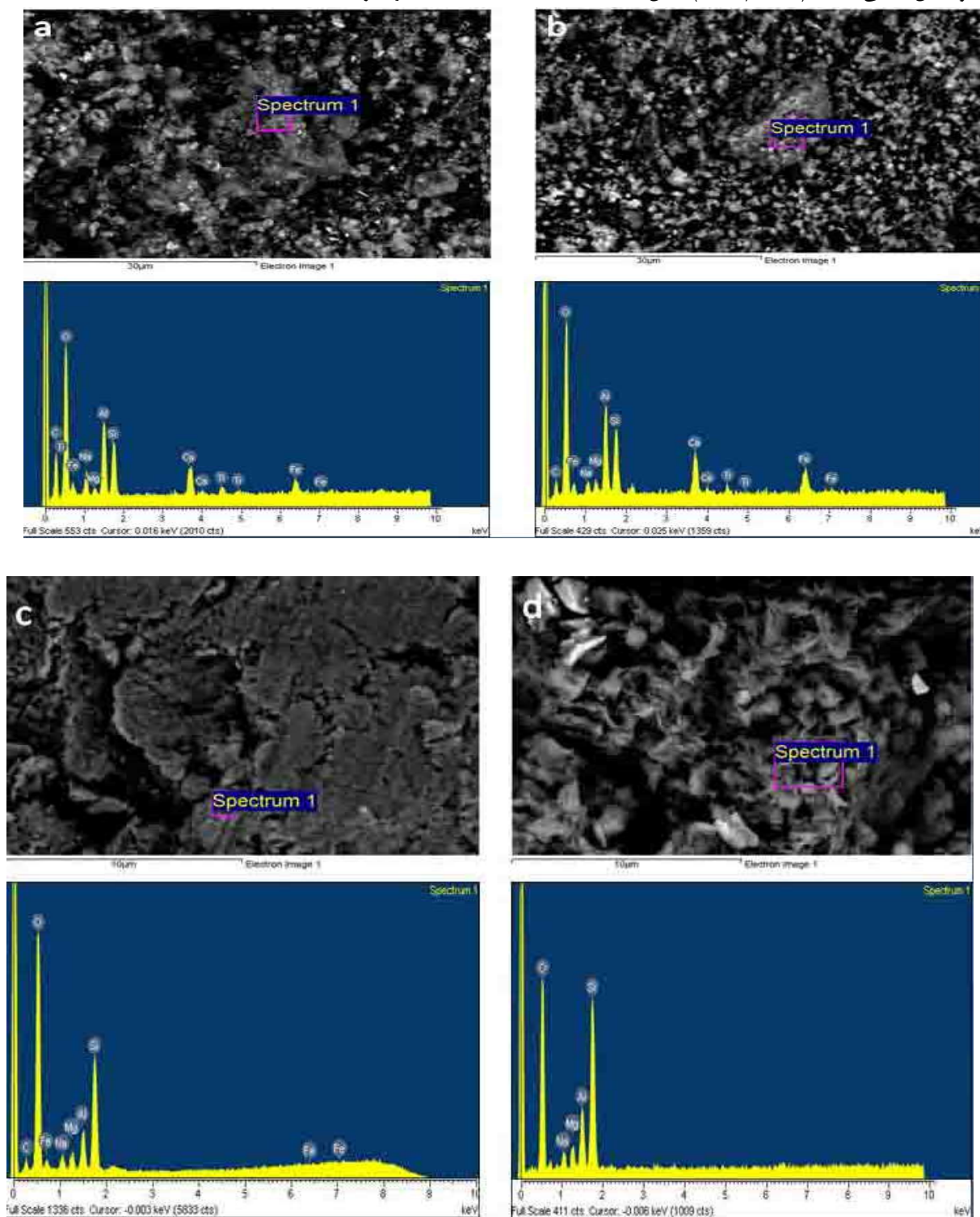
مقدار ارسنات توسط دستگاه طیف سنج جذب اتمی (AAS) Varian aa 042 اندازه گیری شد. تجزیه و تحلیل های شیمیایی (XRF) با دستگاه Philips PV 1480 با استفاده از دیسک های فیوز شده تترابورات لیتیوم انجام شد. تجزیه و تحلیل های XRD توسط دستگاه Philips V 1800 با استفاده از تشعشع $Cu K\alpha$ در 40kV، با فیلتر Ni و در 30mA به دست آمد. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی (SEM) به وسیله دستگاه LEO 1450 VP



شکل شماره (۴): تصاویر حاصل از SEM، (a) گل قرمز خام، (b) گل قرمز تعدیل شده، (c) بنتونیت خام، (d) بنتونیت سدیم دار شده، (e) رس پیلارد شده، (f) رس پیلارد جذب کننده آرسنات.

(شکل شماره ۵)، مقدار آهن و کلسیم در گل قرمز خام به ترتیب ۲۲/۱۷٪ و ۲۴/۲٪ و در گل قرمز تعدیل شده به ترتیب ۴۰/۸۷٪ و ۳/۰۲٪ اندازه‌گیری شد.

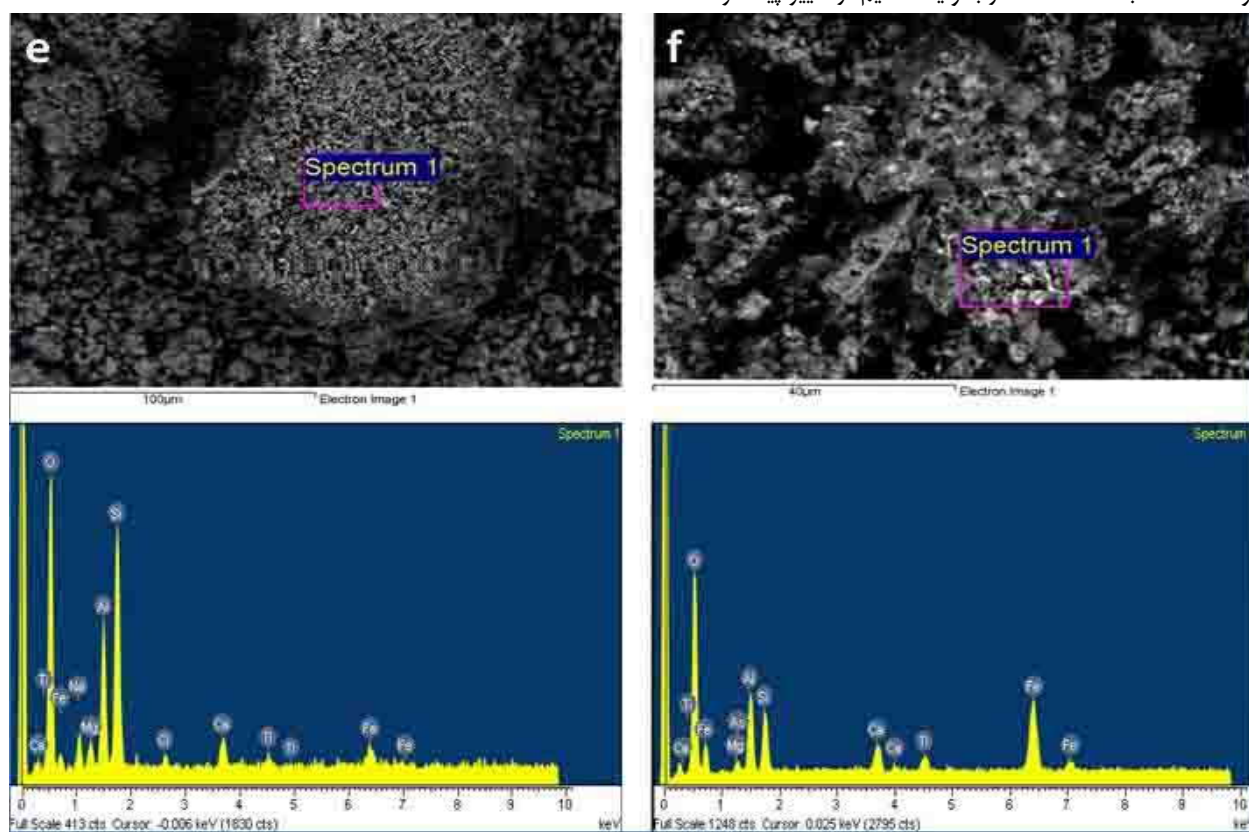
بعد از تعدیل، مقدار آهن و تیتان در گل قرمز اصلاح شده افزایش و مقدار کلسیم کاهش پیدا کرد که در نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل کیفی SEM (سیستم EDS) قابل مشاهده است



شکل شماره ۵: تصاویر و تجزیه و تحلیل‌های حاصل از SEM (با سیستم EDS)، (a) گل قرمز خام، (b) گل قرمز تعدیل شده، (c) بنتونیت خام و (d) بنتونیت سدیم دار شده

همان‌طور که در شکل شماره (4f) مشاهده می‌شود، ذرات نسبت به شکل شماره (4e) بسیار روشن‌تر دیده می‌شود. این ذرات روشن ارسنات‌های جذب شده توسط رس پیلارد شده است. ذرات ارسنات به دلیل جرم اتمی بالاتر بسیار روشن‌تر از آهن و تیتان دیده می‌شوند. همچنین در شکل شماره (6e و 6f) که میکروتجزیه و تحلیل‌های (EDS) رس پیلارد شده و رس پیلارد جذب کننده ارسنات را نشان می‌دهد، جذب ارسنات بخوبی مشخص شده است.

تصاویر حاصل از SEM، تغییرات ایجاد شده در تعدیل بنتونیت خام را هم نمایان کرد. در شکل شماره (4c و 4d) تفاوت ایجاد شده بین بنتونیت خام و بنتونیت سدیم‌دار به خوبی مشخص است. بنتونیت سدیم‌دار هم در اثر اسیدی شدن با افزایش سطح ویژه و تخلخل همراه بود. در شکل 4d نفوذ یون‌های سدیم در بین لایه‌های مونتموریلونیت و افزایش سطح ویژه به خوبی مشخص است. فاصله پیک قاعده‌ای (d-spacing) در بنتونیت خام 14\AA بوده است که به 19.894\AA در بنتونیت سدیم‌دار تغییر پیدا کرد.



شکل شماره (۶): تصاویر و تجزیه و تحلیل‌های حاصل از SEM (با سیستم EDS)، رس پیلارد و (f) رس پیلارد جذب کننده

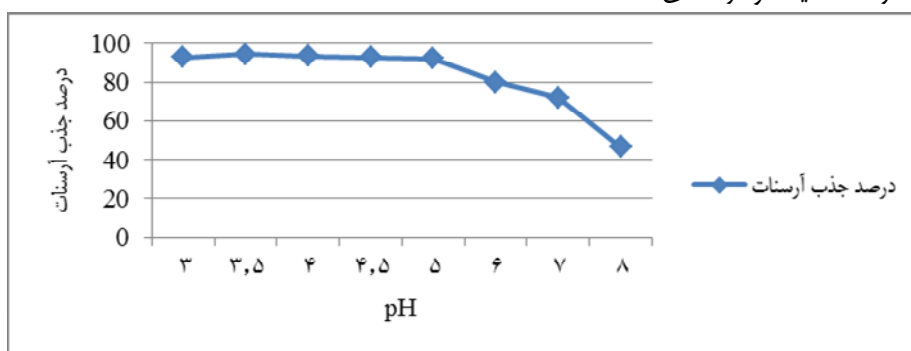
آرسنیک

برای بررسی تأثیر pH بر میزان جذب ارسنات توسط رس پیلارد، ابتدا غلظت اولیه 1mg/l آرسنیک آماده و با مقدار 0.2g/l از رس پیلارد و در بازه pH ۳، ۳.۵، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، به مدت یک ساعت و در دمای محیط (23°C) بررسی شد. سپس با استفاده از AAS، اقدام به سنجش میزان ارسنات باقیمانده در محلول شد. برای بررسی اثر pH، از HNO_3 و NaOH برای تنظیم pH در گستره‌ای که در بالا ذکر شد استفاده شد. شکل شماره (۷) نشان‌دهنده درصد جذب ارسنات در pH های متفاوت توسط رس پیلارد است. در این نمودار بخوبی مشخص است که بیشترین میزان جذب ارسنات در محدوده pH ۳ تا ۵ است که در این میان در $\text{pH}=3.5$ بیشترین درصد جذب وجود دارد. از $\text{pH} 5$ به بعد افت جذب به خوبی مشخص است. برای بررسی تأثیر حرارت و زمان بر میزان جذب ارسنات با استفاده از رس پیلارد، دماهای 30°C ، 40°C ، در میزان جذب ارسنات مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، واکنش محلول و دوز جاذب در زمان‌های ۳، ۵، ۱۰، ۶۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله، pH در حد ۳.۵ در نظر گرفته شد. سپس با استفاده از AAS اقدام به سنجش میزان ارسنات باقیمانده در محلول شد. شکل شماره (۸) اثر حرارت و زمان

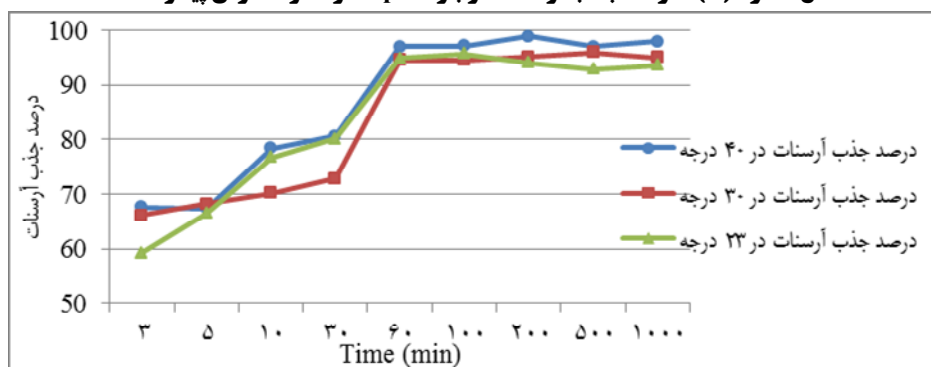
برای بررسی تأثیر pH بر میزان جذب ارسنات توسط رس پیلارد، ابتدا غلظت اولیه 1mg/l آرسنیک آماده و با مقدار 0.2g/l از رس پیلارد و در بازه pH ۳، ۳.۵، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، به مدت یک ساعت و در دمای محیط (23°C) بررسی شد. سپس با استفاده از AAS، اقدام به سنجش میزان ارسنات باقیمانده در محلول شد. برای بررسی اثر pH، از HNO_3 و NaOH برای تنظیم pH در گستره‌ای که در بالا ذکر شد استفاده شد. شکل شماره (۷) نشان‌دهنده درصد جذب ارسنات در pH های متفاوت توسط رس پیلارد است. در این نمودار بخوبی مشخص است که بیشترین میزان جذب

۹۸.۸۶٪ جذب آرسنات را می‌توان شاهد بود. برای مشخص کردن ظرفیت و مکانیزم جذب لازم است که ایزوترم‌های جذب نیز مورد بررسی قرار گیرند. بنابراین بعد از مشخص شدن میزان آرسنات جذب شده و غلظت آن در حالت تعادل، می‌باید منحنی‌های ایزوترم نمونه‌ها بر اساس مدل‌های لانگمویر^۵ و فروندلیش^۶ رسم و مشخص شود که از کدام مدل پیروی می‌کنند. شکل شماره (۹) و (۱۰) منحنی‌های ایزوترم جذب و مطابقت آن با مدل لانگمویر و فروندلیش در دمای ۳۰°C برای نمونه‌های مورد نظر را نشان می‌دهند.

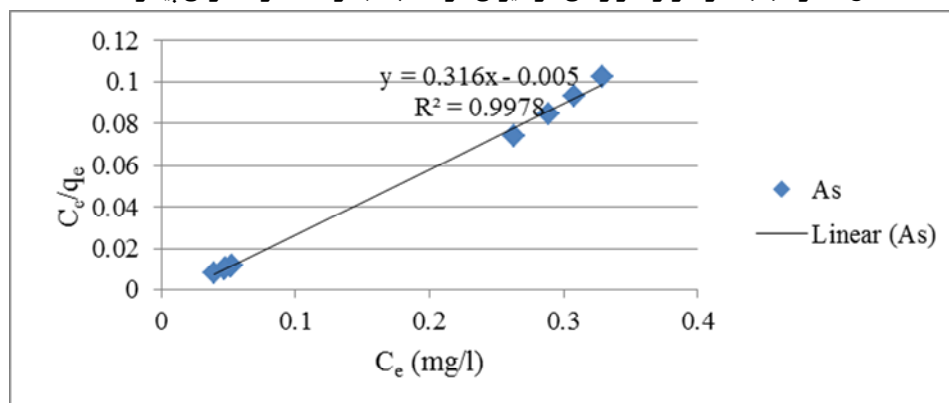
در میزان درصد جذب آرسنات را نشان می‌دهند. تأثیر زمان در حذف آرسنات نشان داد که جذب سطحی با افزایش زمان افزایش می‌یابد تا جایی که به نقطه تعادل برسد. درصد حذف آرسنات در مقابل زمان در شکل شماره (۸) به خوبی نشان داده شده است. این روند جذب تا ۶۰ دقیقه روند افزایشی و در ۶۰ دقیقه تقریباً ثابت و در دقایق بعدی تفاوت زیادی در میزان جذب مشاهده نمی‌شود. حدود ۵۹٪ جذب، در ۳ دقیقه اول اتفاق افتاده و مقدار جذب، با افزایش زمان افزایش نشان می‌دهد. در شکل شماره (۸) مشاهده می‌شود که جذب در همه دماها روندی تقریباً مشابه را دنبال می‌کند ولی بیشترین میزان جذب در ۲۰۰ دقیقه و در دمای ۴۰°C است که



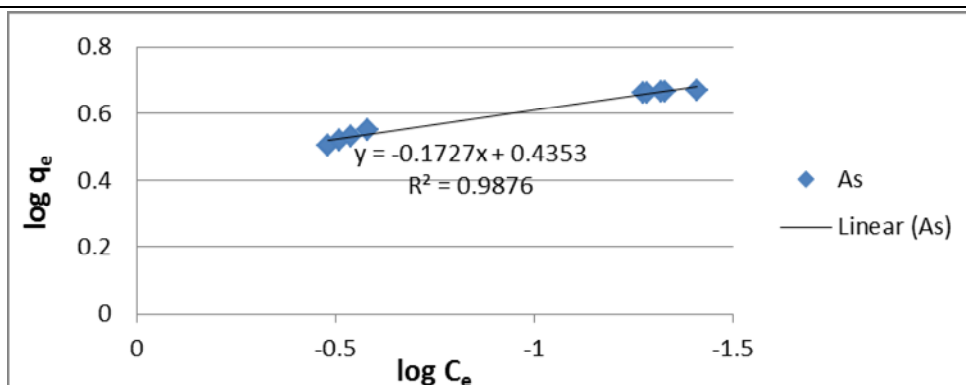
شکل شماره (۷): درصد جذب آرسنات در بازه pH متفاوت توسط رسی پیلارد شده



شکل شماره (۸): اثر حرارت و زمان در میزان درصد جذب آرسنات توسط رسی پیلارد شده



شکل شماره (۹): مطالعه ایزوترم جذب لانگموئر برای آرسنات جذب شده در دمای ۳۰°C



شکل شماره (۱۰): مطالعه ایزوترم جذب فروندلیش برای آرسنات جذب شده در دمای ۳۰°C

(۱۰) $(R^2 = 0.987)$ نشان‌دهنده تبعیت روند جذب از مدل فروندلیش هستند. این ایزوترم جذب نیز مانند ایزوترم جذب لانگمویر، هرچه به یک نزدیکتر باشد، روند جذب بهتری را نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در تعدیل گل قرمز مورد بررسی، مقادیر آهن و تیتان به مقدار چشمگیری افزایش ولی مقدار کلسیم کاهش یافت. سطح ویژه نیز به مقدار چشمگیری افزایش داشت. در بنتونیت سدیم دار شده نیز در اثر تعدیل با اسید استیک و سپس سدیم دار کردن آن، فضاهای بین لایه‌ای بخوبی افزایش یافت که این امر در میزان جذب، بسیار مؤثر بوده است.

در مورد جذب آرسنات از محلول‌های آبی، بهترین pH برای جذب آرسنات توسط رس پیلارد، ۳.۵ بدست آمد. در محدوده pH ۳ تا ۵ بیشترین مقدار جذب را می‌توان شاهد بود و بعد از pH=5 روند جذب، یک حالت نزولی داشت. بیشترین درصد جذب آرسنات نیز ۹۸.۸۶٪ به‌دست آمد که در دمای ۴۰°C و در زمان ۲۰۰ دقیقه واکنش با جاذب حاصل شد.

تشکر و قدردانی

با تشکر از شرکت شهرک‌های صنعتی خراسان رضوی که بخشی از حمایت‌های مالی این پروژه را بر عهده داشتند.

یادداشت‌ها

- 1- Acid Activated
- 2- Treatment
- 3- Surface Area
- 4- Micropore Volume
- 5- Langmuir Model
- 6- Freundlich Model

الف) مدل لانگمویر

معادله لانگمویر بصورت $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b} + \frac{1}{ab} * \frac{1}{C_e}$ است که

در آن q_e مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جاذب بر حسب mg/g و C_e غلظت جزء باقیمانده در فاز سیال (محلول) بر حسب a, mg/l و b ثابت‌های لانگمویر هستند. این مدل بر سه پایه استوار است که عبارتند از:

(۱) تمام نقاط دارای توانایی جذب هموزن و یکنواخت هستند و قدرت جذب یکسانی دارند.

(۲) ضخامت لایه جذب شده در تمام نقاط یکسان است.

(۳) اگر مولکولی جذب یکی از محل‌ها شد بر قدرت جذب سایر نقاط اثر ندارد. اگر مسیر حاصل از نقاطی که رسم شد، خطی شد، سازوکار جذب بر اساس مدل لانگمویر است و گرنه از آن تبعیت نمی‌کند (Saxena, at al., 2001). همان‌طور که در شکل شماره (۹) مشخص است، درصد جذب در درجه حرارت ۳۰°C، روند جذب خطی است ($R^2=0.997$) که از مدل لانگمویر به خوبی تبعیت می‌کند. البته هرچه مقدار R^2 به یک نزدیکتر باشد نشان‌دهنده آن است که سازوکار جذب از مدل مزبور بیشتر پیروی می‌کند.

ب) مدل فروندلیش

فروندلیش مدل خود را بر این اساس در نظر گرفت که مناطق جذب در جسم جامد، هتروژن (غیریکنواخت) هستند و قدرت جذب آنها متفاوت است. وی هیچ حدی برای میزان جذب قائل نبود و بنابراین مدل خود را به وسیله معادله $q_e = KC_e^{1/n}$ بیان کرد که شکل لگاریتمی آن به صورت $\log(q_e) = \log(K) + 1/n \log(C_e)$ است که در آن q_e و C_e همان مشخصه‌های لانگمویر هستند و n و K ثابت‌های فروندلیش هستند. اگر مسیر حاصل از رسم نقاط بر اساس $\log(q_e)$ و $\log(C_e)$ خطی باشد، فرایند جذب از مدل فروندلیش تبعیت می‌کند (Saxena, at al., 2001). شکل شماره

منابع مورد استفاده

رزم آرا، م، غفوری، م. ۱۳۸۶. مبانی کانی شناسی رس‌ها، چاپ اول، چاپ دانشگاه فردوسی، انتشارات واژگان خرد.

- Ahuja, F. 2008. Arsenic contamination of groundwater. John Wiley. 382 pages.
- Altundogan, H.S., et al. 2000. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud, Waste Manage. 20: pp. 761–767.
- Bergaya, F., G., Lagaly. 2006. Handbook of Clay Science. Edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly Developments in Clay Science, Vol. 1. Elsevier Ltd.
- Bergaya, F., A., Aouda, T., Mandalia. 2006. Pillaring Clay and Clay mineral. Chapter 7.5 in: F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, eds. Handbook of Clay Science. Elsevier.
- Erdal, E. 2009. Removal of basic dye by modified bentonite. Turkey. Hazardous Materials. 162. PP. 1355–1363.
- Eric, J., D., Davies, J., Nusrat. 2003. The Adsorption of Herbicides and Pesticides on Clay Minerals and Soils. Part 2. Atrazine. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 46. pp. 57–64.
- Ghasemzadeh, F., M.R., Alavi moghadam, M.H., Arbab Zavar. 2007. Phytoremediation of Arsenic by Macroalgae: Implication in Natural Contaminated Water Northeast Iran, Journal of Applied Sciences 7 (12): 1314-1619.
- Kubilay, S., et al. 2007. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. Adsorption. 13. pp. 41–51.
- Li, J. 2010. Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite. Hazardous Materials. 174. PP. 188–193.
- Lubin, J. H., L.E., Beane Freeman, K.P., Cantor. 2007. Inorganic arsenic in drinking water: An evolving public health concern. J. Natl. Cancer Inst. 99, 906–907.
- Murray, H.H. 1999. Applied clay mineralogy, today and Tomorrow, Clay Minerals. 34. pp. 39-49.
- Nga, T.T.V. 2002. Ground water contamination and its effect on water supply in Hanoy city. PhD thesis. University of Tokyo. Japan.
- Putra, E.K., et al. 2009. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms. Isotherms and kinetics. Water research. 43. pp. 2419–2430.
- Ravenscroft, P., H., Brammer, K.S., Richards. 2009. Arsenic pollution: a global synthesis 2008 RGS-IBG book series, Wiley-Blackwell.
- Sabbatinia, P., et al. 2009. Iron oxide adsorbents for arsenic removal: A low cost treatment for rural areas and mobile applications. Desalination 248. pp. 184–192.
- Saxena, S., M., Prasad, S.S., Amritphale. 2001. Navin chandra adsorption of cyanide from aqueous solutions at pyrophyllite surface. separation and purification Technology, Volume 24, Issues 1–2. pp. 263–270.
- Wang, S., H.M., Ang, M.O., Tade. 2008. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes, Chemosphere 72. pp. 1621–1635.
- Zhu, L., R., Zhu. 2007. Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic– organic bentonites from water. Separation and Purification Technology. 54. pp. 71–76.