

## بررسی حذف سولفات با استفاده از گل قرمز فعال از محلول‌های آبی: مطالعه سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک جذب

علیرضا ارحمی دولت‌آباد، حسین گنجی‌دوست\*

دانشکده‌ی مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

### تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۷/۰۹/۰۷

بازنگری: ۱۳۹۷/۱۰/۲۴

پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۲۴

ارائه آنلاین: ۱۳۹۷/۱۱/۱۷

### کلمات کلیدی:

جذب، گل قرمز

گل قرمز فعال

سولفات

ترمودینامیک

**خلاصه:** در این تحقیق، فرآیند جذب سولفات به کمک گل قرمز فعال در یک سیستم ناپیوسته و به روش تک فاکتوریل (OFAT) مورد بررسی قرار گرفت. خصوصیات جاذب و صحت فرایند فعال سازی به کمک آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، سطح ویژه BET، پراش اشعه ایکس (XRD) و XRF بررسی و تایید شد. فرآیند جذب سولفات در حجم ۲۰۰ میلی لیتر و دور همزن ۱۵۰ rpm انجام شد. شرایط بهینه جذب برای جاذب در مدت زمان تعادلی ۹۰ دقیقه، غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر،  $pH = 4$ ، دمای  $65^{\circ}C$  و مقدار جاذب  $7/5 \text{ g/L}$  به دست آمد. راندمان حذف سولفات در شرایط بهینه ۷۳/۱ درصد به دست آمد. مطالعات ترمودینامیکی جذب نشان داد که فرآیند جذب در تمامی دماهای بررسی شده به صورت کاملاً خود به خودی انجام شد. سینتیک جذب سولفات بر روی سطوح گل قرمز فعال از معادله شبه درجه دوم پیروی کرد. ایزوترم جذب به خوبی و با ضریب تشخیص ۰/۹۹۴ بر معادله ایزوترمی لانگمویر منطبق شد و ظرفیت جذب حداکثری آن طبق ایزوترم لانگمویر ۱۳/۰۷ میلی گرم سولفات بر گرم جاذب به دست آمد. نتایج حاصل شده از این تحقیق نشان داد که جاذب فعال شده با توجه به هزینه پایین ماده اولیه و مقدار ظرفیت جذب مورد قبول آن می‌تواند به عنوان جاذب کم‌هزینه مورد توجه قرار گیرد.

### ۱- مقدمه

کیفیت رنگ و ایجاد لک بر روی محصول یا لباس از دیگر معضلات ناشی از غلظت بالای این ماده در آب مورد استفاده است [۳]. از آنجا که استاندارد سولفات بر اساس داده‌های سمی کاهش یافته جدید (برای گونه‌های زیستی خاص که بیشتر به سولفات حساس هستند) سنجیده می‌شود، مقررات غلظت حداکثر آن در آب آشامیدنی تا حدودی ملایم تر شده و به مقدار ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در استاندارد سازمان سلامت جهانی (WHO) رسیده است [۴].

مشکلات ناشی از حضور سولفات در آب را می‌توان با استفاده از انواع مختلف روش‌های تصفیه مانند الکترو شیمیایی [۵]، بیولوژیکی [۶]، فیلتراسیون غشایی [۷]، انعقاد و اکسیداسیون [۸]، جذب [۳] و تبادل یونی [۹] رفع کرد. کم‌هزینه بودن فرایند تصفیه آب یکی از مسائل بسیار مهم از دیدگاه صنعت امروز است [۱۰]. در میان

یون سولفات ترکیبی از گوگرد و اکسیژن بوده و به عنوان بخشی از مواد معدنی طبیعی، در ترکیب بعضی از خاک‌ها و سنگ‌ها یافت می‌شوند [۱]. وجود غلظت بالای این یون در برخی از پساب‌های صنعتی و شهری، استفاده‌ی مجدد از پساب را با مشکل مواجه می‌سازد. در غلظت بالا، اثر ملین سولفات در انسان باعث ابتلا به اسهال اسمزی می‌شود [۲]. همچنین سولفات همانند سایر مواد معدنی می‌تواند باعث بروز لایه‌های فلس مانند در دستگاه‌های صنعتی و لوله‌های انتقال آب شود. این ماده به دلیل خاصیت قلیایی بالای خود ممکن است اثرات نامطلوبی بر محصول نهایی فرایند صنعتی داشته باشد. کاهش قدرت پاک‌کنندگی شوینده‌ها، کاهش

\* نویسنده‌دار مکاتبات: h-ganji@modares.ac.ir



جذب حداکثری سولفات بسیار بالاتری (۷۴/۷۶ میلی‌گرم بر گرم) در مقایسه با کاه خام (۶/۶۸ میلی‌گرم بر گرم) است [۱۷]. همچنین Tangde و همکارانش در مطالعه ای گل قرمز (RM) را با استفاده از اسید هیدروکلریک ۱ M فعال و از آن برای مطالعه‌ی سینتیک و ترمودینامیک جذب مؤثر برای حذف فسفات از محلول آبی استفاده نمودند. نتایج حاصل نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب فسفات با استفاده از ایزوترم جذب لانگمویر برای گل قرمز فعال (RMA) ۱۱۲ میلی‌گرم بر گرم جذب و برای گل قرمز طبیعی ۵۶ میلی‌گرم بر گرم جذب است، که در  $pH = 2$  به‌دست‌دهد می‌آید [۱۸]. بلارک و همکارانش از گل قرمز فعال شده برای جذب رنگزای اسید قرمز ۸۸ استفاده کردند. در مطالعه آن‌ها با افزایش زمان تماس از ۱۰ دقیقه تا ۷۵ دقیقه و دز جذب از ۱ گرم به ۶ گرم در لیتر به ترتیب میزان جذب از ۴۸٪ تا ۹۹/۵٪ و ۴۴٪ به ۹۹/۵٪ افزایش یافت. همچنین pH معادل ۳، زمان تماس ۷۵ دقیقه، دوز جذب ۶ گرم بر لیتر، غلظت اولیه رنگ ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر و سرعت همزن ۲۰۰ دور در دقیقه به عنوان شرایط بهینه تعیین شدند [۱۹]. ابراهیمی و همکارانش از گل قرمز فعال شده برای حذف بیس‌فنل از فاضلاب صنعتی استفاده کردند. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس از ۱۰ دقیقه تا ۲۱۰ دقیقه و دوز جذب از ۲ گرم به ۲۰ گرم در لیتر به ترتیب میزان جذب از ۴۳ تا ۸۴ درصد و ۴۰ به ۸۲ درصد افزایش یافته بود. آزمایش‌ها در غلظت بیس‌فنل ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و  $pH = 3$  انجام شده بود [۲۰].

این تحقیق به منظور بررسی کارایی و راندمان حذف سولفات توسط گل قرمز اصلاح و فعال شده سد باطله‌ی جاجرم (که به میزان بالایی در کشور تولید می‌شود و با کمترین هزینه در دسترس است)، انجام شد. بررسی و تعیین مشخصات مورفولوژیک و خواص گل قرمز اصلاح و فعال شده و مطالعات سینتیکی، ایزوترمی و ترمودینامیکی فرایند جذب از دیگر دستاوردهای این پژوهش بود.

## ۲- مواد و روش کار

گل قرمز مورد استفاده در این تحقیق از سایت تخلیه‌ی سد باطله کارخانه بوکسیت جاجرم شرکت آلومینا استخراج شد، که به‌دلیل نگرانی در فضای آزاد به مدت زیاد، به صورت کلوخه‌ای و خشک قابل برداشت بود. قبل از انجام آزمایش‌ها پودر گل قرمز به دفعات

روش های ذکر شده، فرآیند جذب به دلیل اجرای کم‌هزینه و آسان، سهولت بهره برداری، سادگی فرایند واکنش و طراحی آسان و کم خطا در فاز اجرایی به شدت مورد توجه قرار گرفته است [۱۱]. علاوه بر این، فرایند جذب قابلیت کاهش و یا حذف انواع مختلفی از آلاینده‌ها را داراست و این امر کاربرد گسترده تر این فرایند در کنترل آلودگی آب و فاضلاب را میسر می‌سازد [۱۲]. کربن فعال بدون شک به عنوان جاذبی جهانی به طور بسیار وسیعی برای حذف انواع مختلف آلاینده‌ها از آب کاربرد دارد [۱۳]. با این حال، استفاده کاربردی از کربن فعال تجاری گاهی به دلیل هزینه‌های بالاتر آن با محدودیت روبه‌رو است [۱۴]. برای رفع این مشکل و استفاده از فرآیند موثر و کاربردی جذب بدون تحمیل هزینه‌های سنگین، تلاش زیادی برای شناسایی و توسعه جاذب‌های ارزان قیمت با استفاده از مواد زائد کشاورزی، صنعتی و شهری انجام شده‌است.

فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی گسترده، تولید مقدار زیادی از مواد زائد جامد را به عنوان محصول ثانویه به همراه دارد. برخی از این زائدها در فعالیت‌های مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرند، در حالی‌که برای دیگر زائدها هیچ کاربرد مناسبی یافت نشده و به روش‌های مختلفی دفع می‌شوند. مواد زائد صنعتی اکثراً در دسترس است و استفاده از آن‌ها به نسبت مواد خام تجاری هزینه پایینی دارد. علاوه بر آن، استفاده از مواد زائد به عنوان جاذب‌های کم‌هزینه، به دلیل سهم خود در کاهش هزینه‌های دفع زباله، جذاب است و به حفاظت از محیط زیست کمک می‌کند [۱۵]. بنابراین، استفاده از مواد زائد جامد به عنوان جاذب‌های کم‌هزینه، یک مزیت دوسویه برای محیط زیست به شمار می‌رود به طوری که در مرحله اول، حجم مواد زائد می‌تواند تا حد قابل قبولی کاهش یابد و در مرحله دوم با بهره برداری از جاذب کم‌هزینه، فاضلاب و پساب با هزینه معقول تصفیه می‌شود [۱۶].

Cao و همکارانش از کاه برنج<sup>۱</sup> (ساقه‌ی گیاه برنج) به عنوان یک پسماند زراعی کشاورزی لیگنوسلولوزیک<sup>۲</sup> برای حذف سولفات استفاده کردند. در مطالعه آن‌ها کاه برنج به طور شیمیایی به یک مبدل آنیونی پایه قوی (RS-AE<sup>3</sup>) تبدیل شده‌است. آزمایش‌های جذب که در حالت ناپیوسته انجام گرفتند، نشان دادند که RS-AE دارای ظرفیت

1 Rice straw  
2 Lignocellulosic  
3 Rice Straw – Anion Exchanger

جدول ۱. پارامترهای تاثیر گذار در فرآیند جذب  
Table 1. Effective parameters in adsorption process

پارامتر	مقادیر
زمان فرآیند (min)	۰،۲۰،۳۰،۴۰،۵۰،۶۰،۷۵،۹۰،۱۲۰،۱۸۰،۲۴۰
غلظت آلاینده (mg/L)	۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۵۰
مقدار جاذب (g)	۰/۵، ۱، ۱/۵، ۳، ۵
pH	۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲
دما (°C)	۲۵، ۳۵، ۵۰، ۶۵

هیدروکسید (NaOH) شرکت Merck آلمان به منظور تنظیم pH و اصلاح گل قرمز مورد استفاده قرار گرفت.

تمامی آزمایش‌ها فرآیند جذب و تعیین پارامترهای مرتبط این تحقیق، در فاز ناپیوسته<sup>۴</sup> و با روش تک فاکتوریل (OFAT) انجام شد تا عملکرد و مکانیسم فرآیند جذب توسط جاذب مشخص شود. روش کار به این صورت بود که در هر فاز از تحقیق، ۲۰۰ میلی لیتر از محلول آبی به داخل ارلن ریخته و جرم مشخصی از جاذب به آن اضافه می شد. ارلن حاوی فاضلاب و جاذب بر روی دستگاه همزن مغناطیسی (شرکت فراشقق مدل MSH600) قرار گرفته و با میزان دور در دقیقه مشخص (۱۵۰ دور در دقیقه) اختلاط می یافت. پس از گذشت مدت زمان تعیین شده نمونه ۳۰ میلی لیتری از ارلن گرفته شده و پس از سانتریفوژ (سانتریفوژ آزمایشگاهی شرکت Sigma مدل ۱۰۱) به مدت ۲۰ دقیقه و بار دور سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه، جهت تعیین غلظت و پارامترهای جذبی مورد نیاز در شیشه های ۵۰ میلی لیتری نمونه، ذخیره می شد. در بررسی اثر دما، این پارامتر با استفاده از سیستم کنترل دمای دستگاه همزن (شیکر انکوباتور یخچالدار دیجیتال شرکت Peco)، در مقدار مورد نظر ثابت گردید. پارامترهای تاثیرگذار بر فرآیند جذب و همچنین پارامترهای مورد نیاز برای مطالعات ایزوترم، ترمودینامیک و سینتیک جذب با روش تک فاکتوریل اندازه گیری و بهینه یابی شد. زمان فرآیند جذب، غلظت آلاینده، دوز جاذب، pH و دما مهم ترین پارامترهای تاثیرگذار هستند، که مقادیر مورد بررسی آن‌ها در جدول ۱ آمده است.

کارایی سیستم و درصد حذف آلاینده از محیط آبی و همینطور تعیین ظرفیت جذب جاذب با استفاده از اسپکتروفتومتر Hach

مکرر با آب شهری شسته شد. بعد از آبیگری ماده باقی مانده در آن، با دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس و به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد تا کاملا خشک شود. ماده حاصله گل قرمز خنثی شده (NRM<sup>۱</sup>) است که به اختصار RM نامیده می شود [۲۱].

برای فعال سازی گل قرمز از روشی مشابه روش Liang و همکارانش [۲۲]، استفاده شد. مطابق این روش، مقدار ۳۰ گرم از گل قرمز خنثی شده در یک بشر ۱ لیتری با ۰/۵ لیتر اسید کلریدریک یک مولار، ترکیب شده و بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. همزدن در دمای اتاق، سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه و به مدت ۲ ساعت صورت پذیرفت تا اسید به خوبی با گل قرمز واکنش دهد. پس از اتمام همزدن، نمونه های ۱۰ میلی لیتری از محلول حاصل در سانتریفوژ قرار داده شد. فرآیند سانتریفوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۱۰ دقیقه صورت گرفت. جاذب به دستبه دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه آن قرار گرفت تا کاملا خشک شود و گل قرمز فعال (ARM<sup>۲</sup>) آماده مصرف به عنوان جاذب گردد. لازم به ذکر است در برخی مطالعات مشابه اذعان شده که افزایش دمای محلول نیز فرآیند فعال سازی را بهبود بخشیده است [۲۳]؛ با این حال تاثیر آن در حد قابل ملاحظه ای گزارش نشده است. بنابراین، با توجه به هزینه زیست محیطی و اقتصادی از افزایش دما در این تحقیق در فرآیند فعال سازی استفاده نشد.

نمک سولفات سدیم (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) شرکت Merck آلمان به عنوان آلاینده اصلی، پودر واکنش دهنده ی سولفاور<sup>۳</sup> شرکت Hach آمریکا برای اندازه گیری غلظت سولفات، اسید هیدروکلریک (HCl) و سدیم

1 Neutralized Red Mud  
2 Activated Red Mud  
3 SulfaVer reagent powder

در روابط ۳ و ۴ آمده است. در سال های اخیر این دو مدل به صورت گسترده ای برای توصیف سینتیک جذب در حذف آلاینده از آب و فاضلاب کاربرد داشته است [۲۷].

$$t \ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 \quad (3)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

## ۲-۲ ایزوترم جذب

ایزوترم جذب سطحی معادله ای است که در آن مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب را به صورت تابعی از غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول در دمایی ثابت به دستبسته دست می آورند. به عبارت دیگر ایزوترم جذب سطحی، نمایش غلظت آلاینده در فاز جامد بر حسب غلظت آلاینده در فاز مایع است [۲۶].

با محاسبه ایزوترم جذب سطحی می توان ظرفیت نظری جذب سطحی جاذب را برای هر غلظت تعادلی از آلاینده به دستبسته دست آورد. برای جذب سطحی چندین مدل توسعه داده شده و بکار گرفته شده است. در این تحقیق، انطباق فرآیند جذب بر مدل های ایزوترم جذب سطحی لانگمویر [۲۸]، فرنللیچ [۲۹]، تمکین [۳۰] و دوبینین-رادوشکوویچ [۳۱] که معادله ی خطی آن ها به ترتیب در روابط ۵، ۶، ۷ و ۸ آمده اند، مورد بررسی قرار داده شد. انتخاب مدل لانگمویر و فرنللیچ به منظور محاسبه ظرفیت جذب تئوریک و بررسی نحوه اندرکنش و تجمع سولفات بر روی جاذب و تک لایه و یا چند لایه بودن جذب سولفات، و همچنین ایزوترم های تمکین و فرنللیچ به منظور بررسی انرژی های جذب و شیمیایی یا فیزیکی بودن فرآیند جذب انتخاب شدند [۳۰].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (6)$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (7)$$

$$\ln q_e = \ln q_s - 2BRT \ln (1 + 1/C_e) \quad (8)$$

DR4000 و با به کارگیری نتایج به دستبسته دست آمده در روابط ۱ و ۲ تعیین شد [۲۴].

$$\% \text{Removal} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \left( \frac{C_0 - C_e}{W} \right) V \quad (2)$$

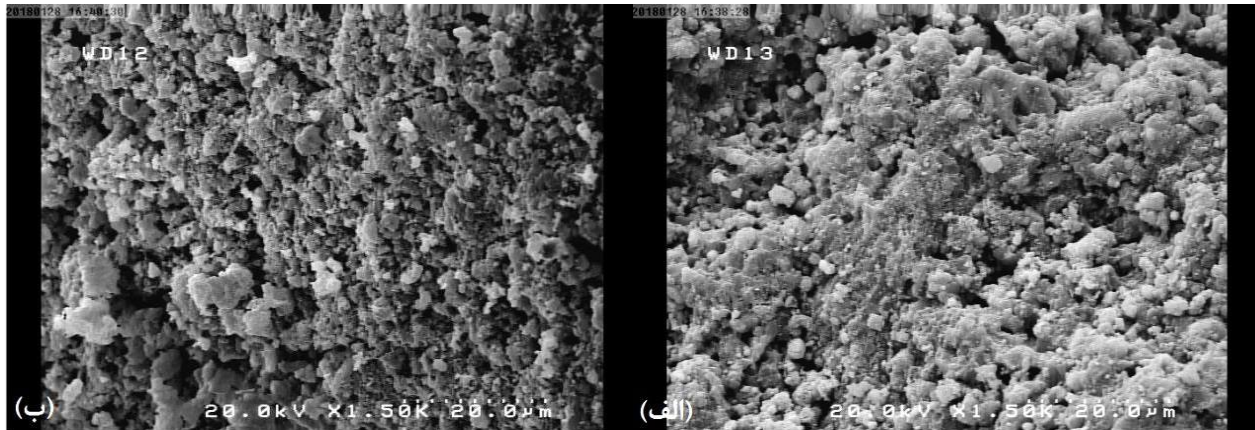
در روابط بالا،  $q_e$  مقدار سولفات جذب شده بر حسب mg/g در سطوح جاذب و در زمان تعادل،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت های اولیه و نهایی آلاینده بر حسب mg/L،  $V$  حجم محلول (L) و  $W$  مقدار جاذب (g) می باشد.

اندازه گیری غلظت سولفات با دستگاه اسپکتروفتومتر شرکت Hach، مدل DR4000 و طبق دستورالعمل استاندارد شماره ی ۸۰۵۱ اندازه گیری سولفات این دستگاه، انجام شد. لازم به ذکر است که صحت غلظت اندازه گیری شده با تست و اندازه گیری سه باره هر فاز از آزمایش ها بررسی شد. دمای فضای آزمایش و محدوده تغییرات آن  $25 \pm 2$  °C گزارش می شود.

آزمایش FE-SEM با میکروسکوپ الکترونی مدل MIRA3TESCAN-XMU، آزمایش XRD با دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) شرکت Philips مدل X'Pert MPD، آزمایش XRF با دستگاه XRF شرکت Philips مدل PW2404 و دستگاه سنجش سطح ویژه BET شرکت Micromertics-tristar برای آزمون سطح موثر مورد استفاده قرار گرفت. لازم به ذکر است که تمامی آزمایش ها، در آزمایشگاه محیط زیست دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس انجام شد.

## ۲-۱ سینتیک جذب

سینتیک جذب به منظور تعیین زمان مورد نیاز برای رسیدن به تعادل در فرآیند جذب، بررسی عوامل موثر بر سرعت پیشرفت آن و شناخت مکانیسم کنترل کننده فرآیند مانند انتقال جرم و واکنش شیمیایی، مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا میزان تطابق داده های آزمایش با معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول [۲۵] و شبه مرتبه دوم [۲۶] ارزیابی شد. فرم خطی سازی شده معادلات مذکور به ترتیب



شکل ۱. تصاویر SEM در مقیاس ۲۰ μm: (الف) گل قرمز خنثی RM، (ب) گل قرمز فعال ARM  
Fig. 1. Scanning electron micrographs in 20 μm of (a) RM (b) ARM

## ۲-۲ ترمودینامیک جذب

مطالعات ترمودینامیکی جزء ضروری پیش‌بینی مکانیزم جذب (فیزیکی و شیمیایی) است. ترمودینامیک جذب سولفات بر روی جاذب‌های مورد مطالعه به منظور تعیین آنتالپی ( $\Delta H$ )، آنتروپی ( $\Delta S$ ) و انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) جذب، با استفاده از داده‌های به‌دست‌آمده از بررسی اثر دما، انجام گرفت. تغییرات انرژی آزاد گیبس در دمای ثابت، مستقیماً از رابطه‌ی Van't Hoff قابل محاسبه است [۳۲]:

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (9)$$

در رابطه فوق،  $R$  ثابت جهانی گازها ( $8.314 \text{ J/(K.mol)}$ )،  $T$  دمای واکنش بر حسب کلوین و  $K_C$  ثابت تعادلی جذب است که از نسبت  $\frac{C_{Ae}}{100 - C_{Ae}}$  محاسبه می‌شود و در آن  $C_{Ae}$  درصد آلاینده جذب شده در فاز جامد در حالت تعادلی و مقدار  $100 - C_{Ae}$  درصد آلاینده باقی‌مانده در فاز مایع می‌باشد. همچنین از طریق روابط ۱۰ و ۱۱ و با استفاده از  $K_C$  و انرژی آزاد گیبس محاسبه شده، آنتروپی ( $\Delta S$ ) و آنتالپی ( $\Delta G$ ) تعیین می‌گردند [۲۷].

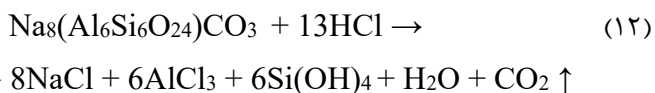
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (11)$$

## ۳- بحث و نتیجه‌گیری

### ۳-۱ بررسی مشخصات گل قرمز فعال

مشاهدات فعال سازی نشان داد که این فرآیند با تولید گرما و گاز همراه است. فعالیت گرمازا و تولید کننده گاز در فعال سازی گل قرمز از واکنش سودالیت<sup>۱</sup> ( $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{CO}_3$ ) و کانکرنیت<sup>۲</sup> ( $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_2$ ) با اسید کلریدریک حاصل می‌گردد [۲۱]. واکنش انحلال سودالیت با اسید کلریدریک مطابق معادله ۱۲ است:



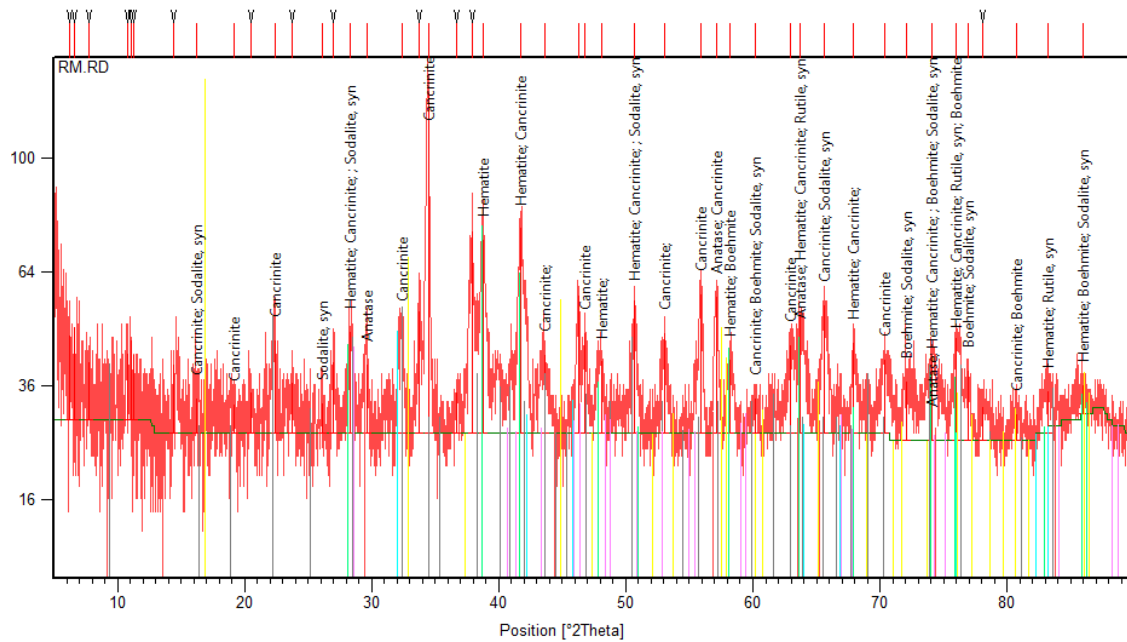
در فرآیند فعال سازی گل قرمز با اسید یک‌مولار تغییرات چندانی در رنگ جاذب مشاهده نشد. اما فعال سازی گل با اسید کلریدریک با غلظت بالا (۳۷ درصد وزنی) منجر به واکنش‌های شدید در فرآیند و تغییر رنگ قابل توجه آن و تولید لجن‌های نمکی سبز و زرد در بافت جاذب شد.

به‌منظور مشخص شدن مورفولوژی ساختاری جاذب‌ها و بررسی صحت اعمال تغییرات انجام شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی در مقیاس میکرو تهیه شده که در شکل ۱-الف) و ۱-ب) در شکل ۱ آمده‌است. مشهود است که سطح موثر و خلل‌و فرج در تصویر گل قرمز

1 Sodalite  
2 Cancrinite

جدول ۲. مساحت سطح موثر BET جاذب ها  
Table 2. BET surface area of the adsorbents

سطح موثر BET (m <sup>2</sup> /g)	جاذب
۱۸/۱	گل قرمز
۲۴/۶۵۷	گل قرمز فعال



شکل ۲. پراش اشعه ایکس گل قرمز  
Fig. 2. X-Ray Diffraction of Red Mud

### ۲-۳ آنالیز XRD

الگوهای XRD جاذب توسط تابش  $Co_{ka}$  با طول موج  $\lambda = 1/1902$  به دستبردست آمدند و داده های حاصل برای اندازه گیری اندازه کریستالی ذرات و شناسایی ترکیبات و فازهای موجود در جاذب توسط نرم افزار X'pert Highscore Plus و با استفاده از بانک داده های ICDD تحلیل شد. نتایج خروجی از نرم افزار در شکل ۲ آمده است. مطابق شکل ۲ الگو و نقاط پیک پراش ایکس نمونه گل قرمز با فرض حضور چند فاز در نمونه با الگوی دیتابیس متناظر با ترکیبات کانکرنیت، سودالیت، آناتاز، هماتیت، بوهمیت، روتایل و آلومینیوم هیدروکسید [۲۱] انطباق دارد.

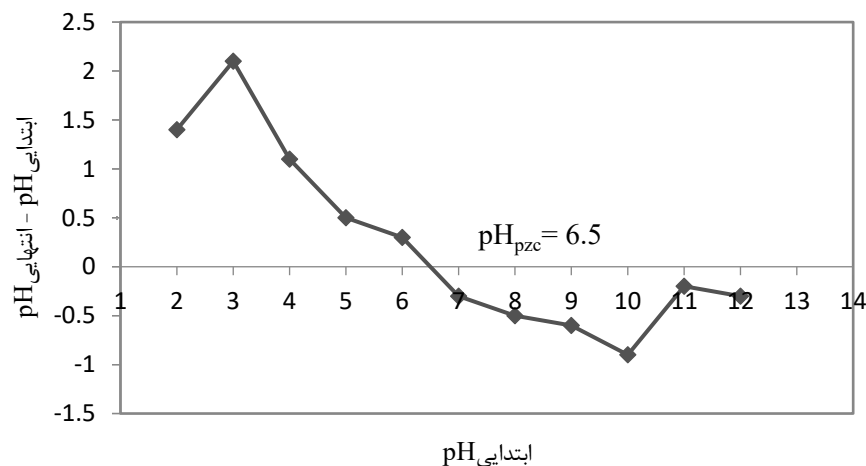
فعال نسبت به گل قرمز خنثی افزایش داشته و برخی مواد ناخالصی که در مورد آن ها در بخش XRF توضیح داده خواهد شد حذف شده اند.

### ۱-۳ تعیین سطح موثر BET

سطح موثر به عنوان پارامتری بسیار حائز اهمیت در فرآیند جذب برای پسماندهای خام و اصلاح شده طبق روش Brunauer-Emmett-Teller و با دستگاه مربوطه اندازه گیری شد. نتایج گزارش شده به شرح جدول ۲ است. مشاهده می شود که با فعال سازی گل قرمز سطح موثر و در دسترس برای جذب یون های سولفات افزایش یافته است.

جدول ۳. نتایج آنالیز XRF نمونه های RM و ARM  
Table 3. X-ray fluorescence results of RM and ARM

فراوانی (%)		ترکیب
ARM	RM	
۳۶/۵۸۸	۲۰/۸۰۹	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۲۳/۸۱۵	۱۷/۸۲۷	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۱۵/۰۶۵	۱۴/۳۳۱	SiO <sub>2</sub>
۶/۲۴۱	۵/۶۱۹	TiO <sub>2</sub>
۵/۱۸۴	۱۸/۲۹۵	CaO
۰/۵۴۴	۵/۱۰۸	Na <sub>2</sub> O
۱/۸۰۶	۱/۳۱۷	MgO
۵/۸۲۷	۲۳/۴۰۳	Total Ca and Na
۱۰	۱۵/۱	L.O.I
Cl, Cr, Mn, Ni, Zn, Ga, La, Ce, Pb	Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Ga	Traces



شکل ۳. تعیین نقطه بار صفر ( $pH_{pzc}$ ) گل قرمز فعال  
Fig. 3. Point of zero charge pH ( $pH_{pzc}$ ) determination of ARM

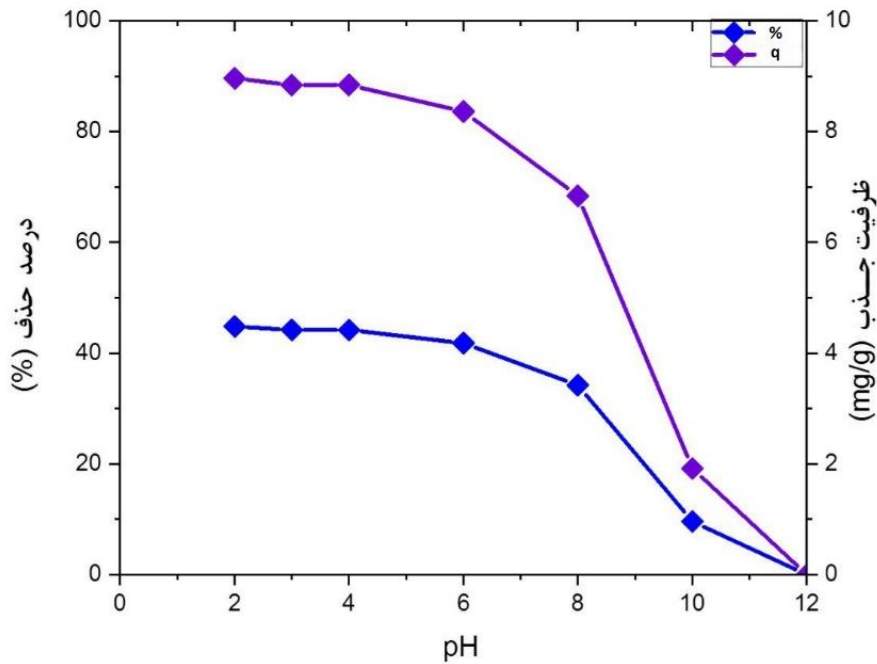
افزایش خلل و فرج و سطح موثر برای جذب می‌شود. به تبع حذف فیلرها و مواد زائد، ذرات اکسید فلز مدفون در ناخالصی‌ها، به ذرات کوچکتر و با سطح موثر حداکثری تبدیل شده و دسترسی آلاینده‌ها به این ذرات سهولت یافته بود.

#### ۳-۱-۴ نقطه بار صفر

نقطه بار صفر به عنوان یکی از مشخصه‌های اصلی در حذف آلاینده‌های دارای بار از جمله سولفات برای گل قرمز فعال محاسبه شد که نمودارهای تعیین این عدد در شکل ۳ قابل مشاهده است.

#### ۳-۱-۳ آنالیز XRF

نتایج آنالیز XRF گل قرمز خنثی و گل قرمز فعال در جدول ۳ آمده‌است. عناصر کلسیم و سدیم گزارش شده مربوط به سودالیت و کانکرینیت است که میزان فراوانی آن به مقدار قابل توجهی در ARM نسبت به RM کاهش یافته است. همچنین نتایج نشان می‌دهد که حدود ۷۰ درصد ترکیبات گل قرمز فعال از هماتیت، گیپسیت و دی‌اکسید تیتانیوم تشکیل شده‌است. توجه به این شواهد و همچنین تصاویر SEM، نشان از حذف مواد پرکننده و فیلر (سودالیت و کانکرینیت) از سطوح ذرات گل قرمز خام دارد که باعث



شکل ۴. اثر pH های مختلف بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سولفات با استفاده از گل قرمز فعال (در ۲۰۰ mL حجم، غلظت سولفات ۱۰۰ mg/L، دور اختلاط ۱۵۰ rpm، زمان ماند ۲۴۰ دقیقه)

Fig. 4. Effect of pH on sulfate removal efficiency of ARM (initial sulfate concentration = 100 ppm, temperature. 25°C, contact time = 240 min, adsorbents dose = 1 g/200ml)

در این شرایط تمایل بیشتری به ورود از فاز سیال مرزی به خلل و فرج جاذب دارند [۳۳]. همچنین در pH های بالاتر از نقطه بار صفر سطوح فعال جاذب با افزایش pH ذرات د پروتونه می شوند و بار منفی به خود گرفته و ذرات بار منفی را دفع می کنند و ظرفیت جذب به طور قابل توجهی کاهش می یابد.

با این حال گل قرمز فعال حساسیت کمتری نسبت به pH دارد و در pH های بالاتر نیز عمل حذف با راندمان قابل قبولی انجام می شود؛ این امر به دلیل این است که قبل از ورود جاذب به فاز محلول سولفات، در فرآیند فعال سازی سطح ذرات گل قرمز پروتونیزه شده اند و  $H^+$  موجود در سطح این جاذب قابلیت انجام حذف در pH های بالاتر (تا درجه ای از pH که غلظت یونهای  $OH^-$  منجر به ده پروتونه شدن سطح نشوند) را دارا می باشد [۲۲]. همچنین گل قرمز خنثی عملکرد مناسبی در حذف سولفات ندارد و این مسئله با توجه به شکل ۵ و افزایش چشمگیر pH در طول فرآیند جذب با گل قرمز و با توجه به اینکه حذف سولفات در pH بالا بسیار ناچیز است، امری بدیهی است. با توجه به مطالب ذکر شده pH بهینه در فرآیند حذف سولفات با گل قرمز فعال مقدار ۴ انتخاب شد.

نقطه بار صفر گل قرمز فعال مطابق نمودار ۶/۵ گزارش می شود. این مقدار به pH خنثی نزدیک بوده و نشان می دهد ماده در محلول اسیدی دارای سطح بار مثبت و در محلول های بازی دارای سطح بار منفی است.

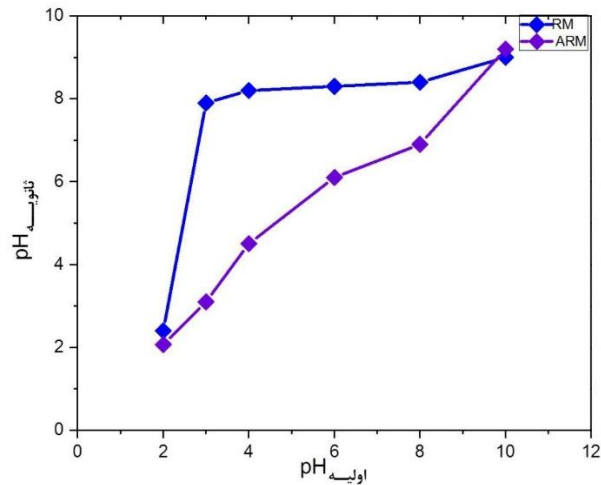
### ۳-۲ بهینه سازی پارامترهای جذب

۳-۲-۱ اثر pH بر حذف سولفات با استفاده از جاذب گل قرمز فعال شده

در شکل ۴ تاثیر pH بر راندمان حذف سولفات از محلول آبی ارائه شده است.

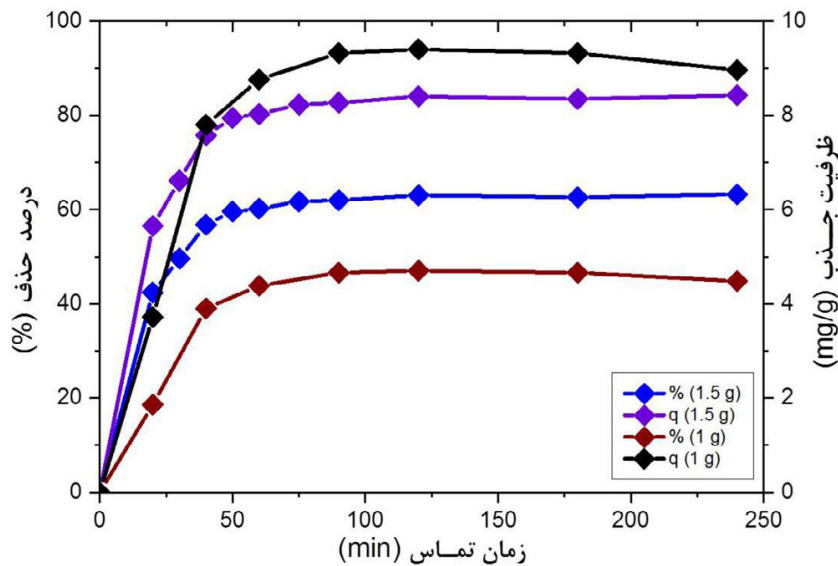
همان گونه که مشاهده می شود راندمان حذف سولفات توسط جاذب در pH اسیدی بالا بوده و همچنین در pH بازی حذف بسیار ناچیز است. این امر با بار موجود در سطح جاذب قابل توجیه است؛ سولفات، یونی با بار منفی است و در صورت مواجهه با سطحی با بار همنام خود دفع می شود و قابلیت حذف در سطوح فعال با بار منفی وجود ندارد. در pH های پایین تر از  $pH_{zpc}$  سطح جاذب اصطلاحاً پروتونیزه می شود و بار مثبت به خود می گیرد؛ ذرات یون با بار منفی





شکل ۵. تغییرات pH در ابتدا و بعد از زمان تعادل در جاذب RM و ARM (مقدار جاذب: ۱ g، غلظت سولفات ۱۰۰ mg/L، دور اختلاط ۱۵۰ rpm، زمان ماند ۲۴۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سلسیوس)

Fig. 5. Initial and equilibrium time pH of RM and ARM (initial sulfate concentration = 100 ppm, temperature. 25°C, contact time = 240 min, adsorbents dose = 1 g/200ml)

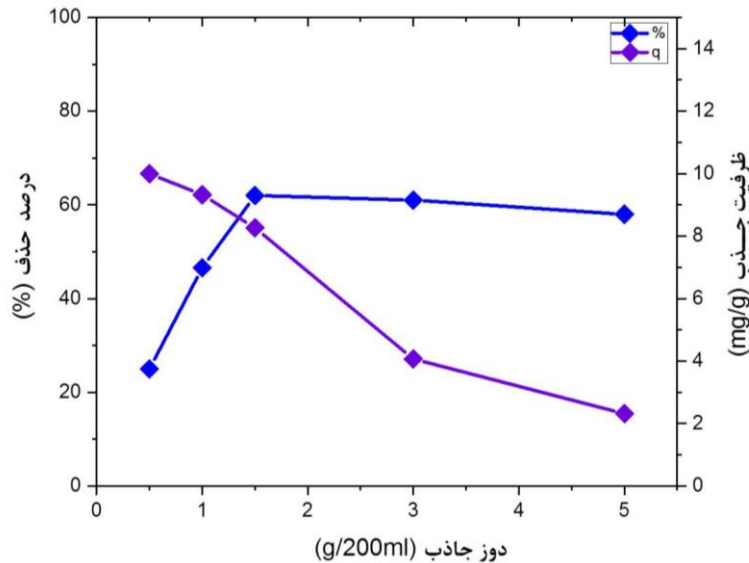


شکل ۶. اثر زمان‌های تماس مختلف بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سولفات با استفاده از گل قرمز فعال (مقدار جاذب: ۱ g، غلظت سولفات ۱۰۰ mg/L، دور اختلاط ۱۵۰ rpm، دما ۲۵ درجه سلسیوس، pH = ۴)

Fig. 6. Effect of Contact time on sulfate removal efficiency (initial sulfate concentration = 100 ppm, temperature = 25°C, pH = 4)

فرآیند جذب با گل قرمز فعال، زمان تعادل ۹۰ دقیقه از شروع فرآیند محاسبه شد و پس از این زمان پیشرفت چندانی در فرآیند ملاحظه نشد. سرعت پیشرفت واکنش به طور تقریبی تا دقیقه ۴۰ پس از شروع تماس به نسبت ادامه فرآیند بسیار بالا بوده و پس از آن به طور قابل ملاحظه سرعت پیشروی و حذف سولفات کاهش یافت. این پیشروی تا دقیقه ۱۲۰ ادامه می یابد، با این وجود این پیشرفت

۲-۳ اثر زمان بر حذف سولفات با استفاده از جاذب گل قرمز فعال شده  
میزان غلظت سولفات در فاصله زمانی های مختلف بعد از شروع فرآیند جذب برای بررسی نحوه و میزان پیشروی فرآیند و همچنین محاسبه زمان تعادلی که در آن برآیند جذب و واجذب بر روی سطح جاذب صفر اندازه گیری شده که نتایج آن در شکل ۶ آمده است. در



شکل ۷. اثر دوزهای جاذب مختلف بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سولفات با استفاده از گل قرمز فعال (غلظت سولفات ۱۰۰ mg/L، دور اختلاط rpm ۱۵۰، زمان ماند ۹۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سلسیوس، pH = ۴)

Fig. 7. sulfate removal efficiency and adsorption capacity at different adsorbent dosages (initial sulfate concentration = 100 ppm, temperature = 25°C, pH = 4, contact time = 90 min)

مرزی ذرات را بالا می‌برد و تمایل ورود جرم جدید (یون سولفات) به این محدوده را کاهش می‌دهد [۱۸].

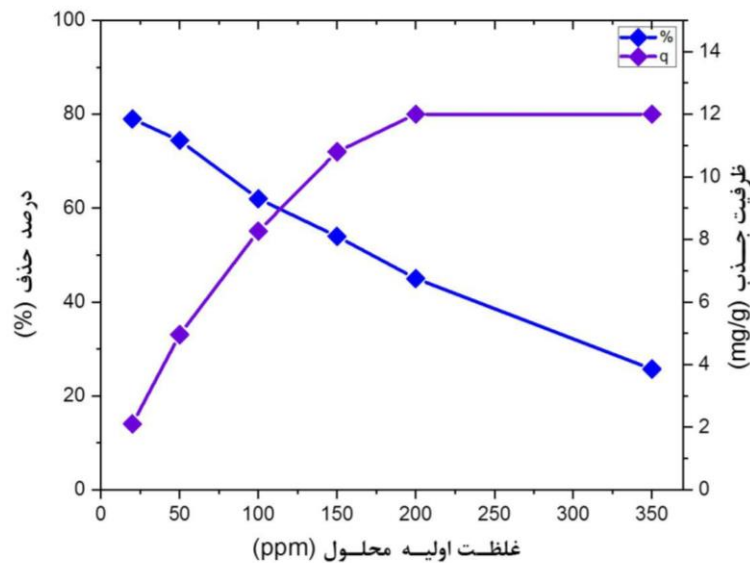
۲-۳ اثر غلظت سولفات بر حذف سولفات با استفاده از جاذب گل قرمز فعال شده

نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت سولفات در محلول آبی بر راندمان حذف، در شرایط بهینه و زمان تعادل واکنش هر کدام از جاذب در شکل ۸ آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود، راندمان حذف سولفات با جاذب در غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بیشترین مقدار است. اما از طرف دیگر کارایی حذف در این غلظت‌ها با کاهش ظرفیت جذب همراه است و در غلظت‌های ذکر شده از عمده پتانسیل جذب ذرات بهره برده نمی‌شود. بنابراین برای بررسی دقیق‌تر اثر غلظت لازم است تا نتایج مورد آنالیز مستقل از دوز جاذب باشند. در غلظت‌های آلاینده پایین‌تر از ۱۰۰ میلی‌گرم برخی از سایت‌های فعال روی سطح جاذب خالی می‌مانند و این امر به دلیل هم‌پوشانی محل‌های جذب بر سطح جاذب است و منجر به کاهش راندمان و میزان جذب می‌شود [۳۴]. و در غلظت‌های بالاتر نیز سایت‌های فعال برای جذب تمامی مولکول‌های سولفات موجود در باند مرزی کافی نمی‌باشند و این امر باعث کاهش راندمان جذب می‌شود

از دقیقه ۹۰ تا دقیقه ۱۲۰ بسیار نا محسوس و کم بوده و از آنجا که افزایش زمان ماند با افزایش هزینه و مصرف انرژی همراه است از آن صرف نظر می‌شود و زمان تعادل ۹۰ دقیقه تعیین می‌گردد.

۳-۲-۳ اثر دوز جاذب بر حذف سولفات با استفاده از جاذب گل قرمز فعال شده

شکل ۷ تغییرات میزان حذف سولفات را در دوزهای مختلف جاذب نشان می‌دهد. مطابق شکل در دوزهای کمتر از ۱/۵ گرم گل قرمز فعال با افزایش دوز جاذب راندمان جذب بهبود می‌یابد اما در دوزهای بالاتر راندمان جذب به مراتب پیشرفت جزئی‌تری دارد. به طوری که در دوز بیشتر از ۱/۵ گرم، راندمان جذب ARM با کاهش جزئی نیز همراه است؛ افزایش جذب سولفات تا دوز ۱/۵ گرم ناشی از افزایش سایت‌های در دسترس برای جذب است و همچنین دلیل عدم افزایش میزان جذب در دوزهای بالاتر، هم‌پوشانی محل‌های جذب بر سطح جاذب است که منجر به کاهش محل‌های جذب و در نتیجه کاهش راندمان و میزان جذب گردیده است [۳۴]. گمان می‌رود دلیل کاهش جزئی راندمان، کلوئیدی بودن ذرات گل قرمز و انحلال ذرات زائد باقی مانده (بعد از فعال سازی گل) و ایجاد کدورت پیرامون فاز سیال حاصل باشد. کدورت حاصل، بار جرم در سیال



شکل ۸. اثر غلظت های اولیه مختلف بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سولفات با استفاده از گل قرمز فعال (مقدار جاذب: ۱/۵ g، دور اختلاط ۱۵۰ rpm، زمان ماند ۹۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سلسیوس، pH = ۴)

Fig. 8. Effect of sulfate initial concentration on removal efficiency and adsorption capacity (contact time = 90 min, temperature = 25°C, pH = 4, adsorbents dose = 1.5 g/200ml)

و کم هزینه تری از جمله افزایش زمان ماند و یا افزایش دوز جاذب کم هزینه استفاده کرد، افزایش دما توصیه نمی شود. با این حال می توان گفت که راندمان حداکثری حذف در مقیاس آزمایشگاهی در دمای ۶۵ درجه سلسیوس محقق شد و مقدار آن ۷۳/۱ درصد گزارش می شود.

### ۳-۳ سینتیک فرایند حذف سولفات با استفاده از جاذب گل قرمز فعال شده

مطالعات سینتیکی جذب سولفات بر روی جاذب در شرایط بهینه آزمایش و با بررسی روند پیشرفت واکنش، طبق نمودار شکل ۶ انجام شد. از داده های این شکل برای بررسی سینتیک جذب و انطباق آن ها با معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد که نتایج آن در ادامه آمده است. همچنین نمودارهای حاصل از قرارگیری داده ها و رگرسیون خطی معادلات برای جاذب در شکل ۱۰ آمده است.

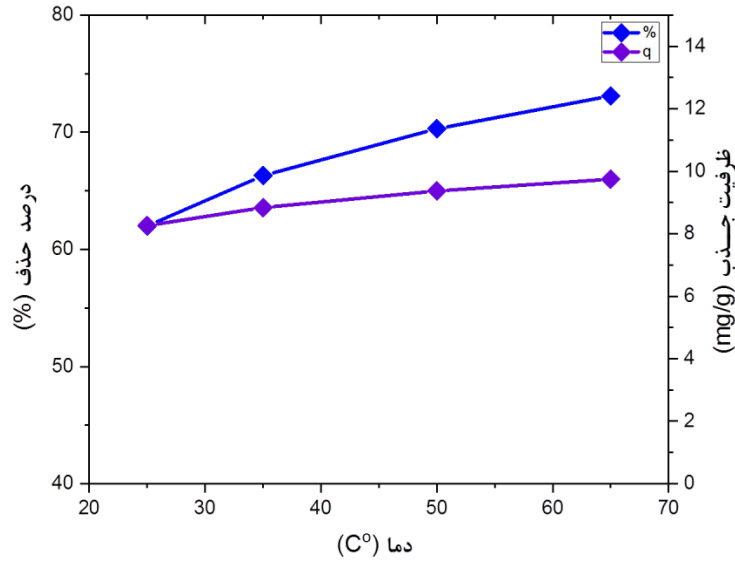
همان طور که در شکل ۱۰ قابل ملاحظه است، معادله سینتیک شبه مرتبه دوم توصیف بهتری از روند جذب سولفات توسط ARM را ارائه می دهد. با این حال داده های آزمایشگاهی بر معادله شبه مرتبه اول نیز تا حدود زیادی منطبق است. از آنجا که مدل شبه مرتبه دوم از مکانیسم مرتبه دوم تبعیت می کند می توان گفت که

[۳۶، ۳۵]. از سوی دیگر، افزایش غلظت اولیه سولفات سبب افزایش ظرفیت بارگذاری جاذب شده و این امر ممکن است به دلیل افزایش نیروی محرکه برای انتقال جرم در غلظت اولیه بالای سولفات باشد [۳۷]. بنابراین با توجه به نتایج حاصل و تفاسیر انجام شده، غلظت بهینه آلاینده در فرآیند جذب، ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در نظر گرفته می شود.

### ۵-۲-۳ اثر دما و بر حذف سولفات با استفاده از جاذب گل قرمز فعال شده

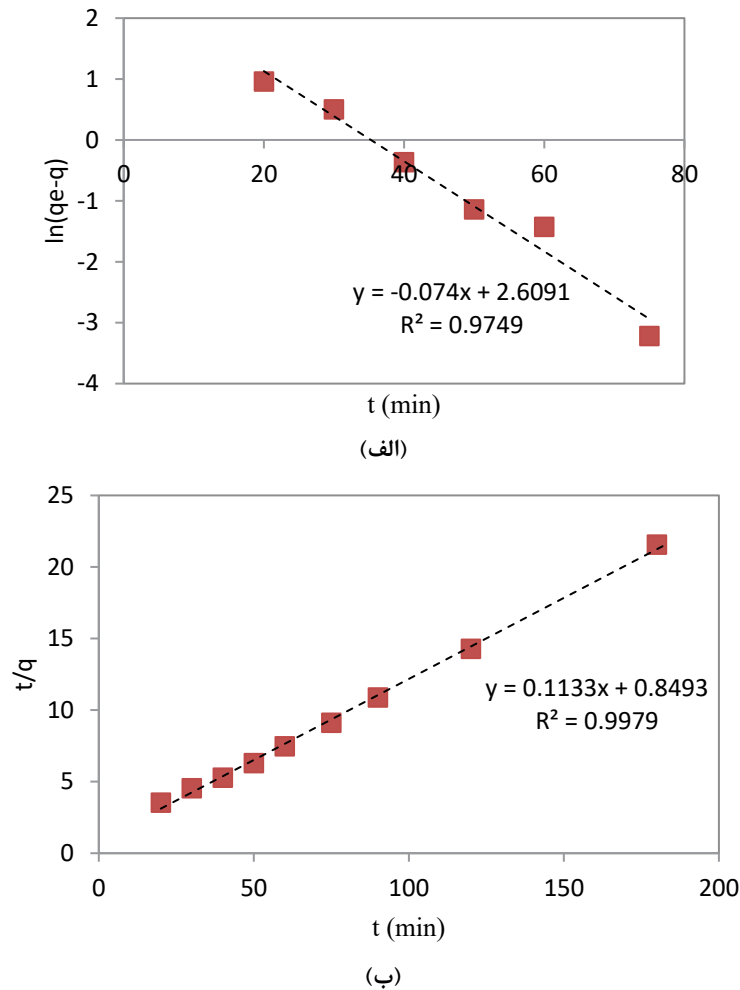
نتیجه آزمایش ها بررسی اثر دما بر روی راندمان حذف سولفات در شرایط بهینه به دستبده دست آمده برای pH، دوز جاذب و غلظت بهینه آلاینده در زمان تعادل واکنش در شکل ۹ آمده است.

مطابق نمودار جذب سولفات بر روی سطوح جاذب با افزایش دما افزایش و راندمان جذب بهبود می یابد و جذب آلاینده یک فرآیند اندوترمی است. لذا افزایش دما منجر به افزایش سایت فعال و همچنین افزایش جنب و جوش ذرات آلاینده در فاز محلول می شود [۳۸]. با وجود اینکه افزایش دما تاثیر مثبتی بر راندمان حذف دارد، اما این تاثیر به اندازه ای نیست که توجیه اقتصادی و کاربردی داشته باشد و از آنجایی که برای افزایش میزان حذف می توان از گزینه های ساده



شکل ۹. اثر دماهای مختلف بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سولفات با استفاده از گل قرمز فعال (مقدار جاذب: ۱/۵ g، غلظت سولفات ۱۰۰ mg/L، دور اختلاط ۱۵۰ rpm، زمان ماند ۹۰ دقیقه، pH = ۴)

Fig. 9. Effect of temperature on sulfate removal efficiency and adsorption capacity (contact time = 90 min, initial sulfate concentration = 100 ppm, pH = 4, adsorbents dose = 1.5 g/200m)



شکل ۱۰. رگرسیون خطی سینتیک جذب الف: معادله شبه مرتبه اول و ب: معادله شبه مرتبه دوم

Fig. 10. linear regression of adsorption kinetics data. (a) pseudo first order equation, and (b) pseudo second order equation

جدول ۴. اطلاعات آنالیز سینتیک جذب سولفات بر روی جاذب

Table 4. Adsorption kinetic parameters of ARM

سینتیک شبه مرتبه اول			سینتیک شبه مرتبه دوم [۳۰]		
$q_e$ (mg/g)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg.min)	$R^2$
۱۳/۵۸	۰/۰۷۴	۰/۹۷۵	۱۱/۷۲	۰/۰۰۶	۰/۹۹۸

جدول ۵. اطلاعات آنالیز ایزوترم جذب سولفات بر روی جاذب

Table 5. Adsorption isotherm parameters of ARM

جاذب	واحد	پارامتر	نوع ایزوترم
۰/۹۹۴	-	$R^2$	لانگمویر
۱۳/۰۷	(mg/L)	$q_{max}$	
۰/۰۵۵۵	(L/mg)	$K_a$	
۰/۸۷		$R^2$	فرنرلیچ
۱/۵۱۱	(mg/g).(L/mg) <sup>1/n</sup>	$K_f$	
۲/۳۰۳	-	$n$	
۰/۹۱	-	$R^2$	تمکین
۰/۵۷۷	(L/mg)	$A$	
۲/۷۱۹	(mg/g)	$B$	
۰/۹۴	-	$R^2$	دوبینین-رادوشکوویچ
۱۱/۴	(mg/g)	$q_s$	
۰/۰۰۱۶	(mol <sup>2</sup> .J <sup>2</sup> )	$B$	
۱۷/۲۱	(Kj/mol)	$E$	

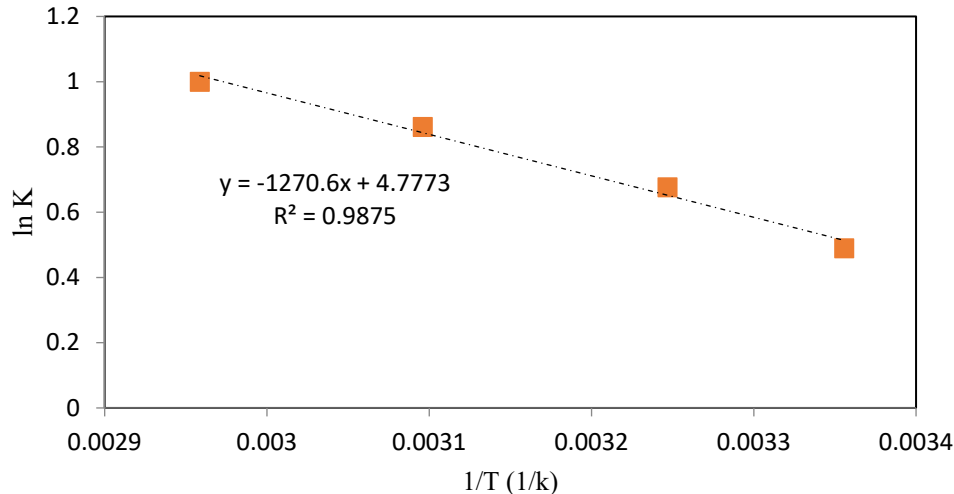
توضیح ظرفیت جذب جاذب بسیار مهم است. برای بررسی ایزوترم جذب نمودارهای ایزوترمیک لانگمویر، فرنرلیچ، تمکین و دوبینین-رادوشکوویچ رسم شد. با محاسبه شیب و عرض از مبدا خط رگرسیون در نمودارهای ایزوترم جذب سولفات توسط جاذب ضرایب معادلات و پارامترهای ایزوترمیک محاسبه شد. نتایج این محاسبات و ضرایب به دستبده دست آمده از معادلات ایزوترمیک جذب سولفات در جدول ۴ آمده است.

مطابق جدول ۵ فرآیند جذب بیشترین تطابق را با ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۴ دارد و پس از آن به ترتیب بر ایزوترم های دوبینین-رادوشکوویچ، تمکین و فرنرلیچ منطبق است. همچنین این امر نشان می دهد که هر سطح فعال تنها یک لایه را در خود جای داده و انرژی جذب یکنواختی دارد [۴۰]. مقادیر انرژی

نرخ جذب با مربع تعداد سطوح اشغال نشده متناسب است و پیشرفت واکنش در کنار غلظت سولفات به این عامل نیز بستگی دارد [۳۹]. همچنین معادله شبه مرتبه دوم به عنوان یک نوع خاص از سینتیک لانگمویر شناخته شده است، بنابراین تعداد کل سایت های اتصال به میزان آلاینده جذب شده در زمان تعادل بستگی دارد و مستقل از روند پیشرفت واکنش است [۲۷]. در جدول ۴ نتایج این محاسبات سینتیکی و ضرایب به دستبده دست آمده از معادلات سینتیک جذب آمده است.

۳-۴ ایزوترم جذب فرآیند حذف سولفات با استفاده از جاذب گل قرمز فعال شده

ایزوترم جذب برای توصیف نحوه تعامل آلاینده با جاذب و



شکل ۱۱. پلات Van't Hoff بر پایه  $\ln K$  و معکوس دما  
 Fig. 11. Van't Hoff plot for adsorption of Sulfate removal

جدول ۶. اطلاعات ترمودینامیکی جذب سولفات بر روی جاذب ARM  
 Table 6. Thermodynamic model parameters of ARM

$\Delta S$ (J/K.mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$R^2$	$\Delta G$ (kJ/mol)	$K_d$ (mg/L)	دما (K)	دما (°C)
۳۹/۷۲۰	۱۰/۵۶۴	۰/۹۸۸	-۱/۲۱۳	۱/۶۳	۲۹۸	۲۵
			-۱/۷۳۳	۱/۹۷	۳۰۸	۳۵
			-۲/۳۱۴	۲/۳۷	۳۲۸	۵۰
			-۲/۸۰۹	۲/۷۲	۳۳۸	۶۵

می دهد. برای گل قرمز فعال مطابق با مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس فرآیند جذب در تمامی دماهای اندازه گیری شده خود به خودی است. کاهش مقادیر انرژی آزاد گیبس با افزایش دما ممکن است به دلیل تاثیر دهیدراسیون ماده جاذب باشد که واکنش بین جاذب و سولفات را تسهیل نموده و نهایتاً جذب را در دمای بالاتر مطلوب سازد [۱۹].

۳-۶ مقایسه نتایج جذب سولفات با سایر جاذب ها  
 در جدول ۷ نتایج کار سایر محققان با ذکر شرایط حاکم بر مطالعه آن ها ارائه شده است.

#### نتیجه گیری

با توجه به نتایج XRF و BET فرآیند اصلاح مورد استفاده موفقیت آمیز بود و منجر به کاهش مواد پرکننده خلل و فرج جاذب

محاسبه شده در ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ در محدوده  $E > 8$  قرار دارند و این امر حاکی از آن است که فرآیند جذب سولفات رفتار جذبی شیمیایی از خود نشان می دهند [۴۱].

۳-۵ ترمودینامیک فرایند حذف سولفات با استفاده از جاذب گل قرمز فعال شده

نمودارهای رگرسیون خطی معادله ترمودینامیک بر پایه پلات معادله Van't Hoff مطابق شکل ۱۱ برای جاذب رسم شد.

با توجه به پلات Van't Hoff مشاهده می شود که ترمودینامیک حذف سولفات توسط جاذب مورد نظر به خوبی از این معادله تبعیت می کنند. مطابق جدول ۶ آنتالپی فرآیند جذب توسط جاذب مثبت بوده و این امر حاکی از گرماگیر بودن فرآیند است؛ که به دلیل پیوند شیمیایی قوی بین مولکول های سولفات و سطح جاذب رخ می دهد. همچنین مقادیر مثبت آنتروپی از افزایش بی نظمی در سیستم خبر

جدول ۷. مقایسه ظرفیت جذب ایزوترمیک جاذب های مختلف در حذف سولفات

Table 7. Isotherm models driven adsorption capacity of different adsorbents in sulfate removal

توضیحات	$Q_m(\text{mg/g})$	pH	جاذب	محققین (سال)
	۶/۹	۷	Commercial activated carbon	Bautista-Toledo و همکاران (۱۹۹۴) [۴۲]
	۷/۷	۵/۷	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Wu و همکاران (۲۰۰۲) [۴۳]
	۱۰۸/۵	۱/۷۵	poly m-phenylenediamine's	Sang و همکاران (۲۰۱۳) [۱۱]
Rice Straw	۶/۶۸	۶/۴	RS	Cao و همکاران (۲۰۱۴) [۲۵]
Rice straw based anion exchanger	۷۴/۷۶	۶/۴	RS-AE	Cao و همکاران (۲۰۱۴) [۲۵]
	۱۳/۰۷	۳	ARM	تحقیق حاضر (۲۰۱۸)

### مراجع

- و افزایش ظرفیت جذب شد. بهینه‌سازی پارامترها به روش تک فاکتوریل (OFAT) انجام شد. زمان تعادلی واکنش ۹۰ دقیقه به‌دست‌دست آمد. مقدار آلاینده بهینه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و مقدار جاذب بهینه به‌دست‌دست آمده نیز برابر ۷/۵ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. تغییرات pH در محدوده ۲ تا ۱۲ بررسی شد و توانایی جذب آلاینده توسط جاذب در pHهای اسیدی (۲ تا ۵) بسیار بالا بوده است. تغییرات دما منجر به افزایش راندمان جذب با ARM شد و راندمان حداکثری آن ۷۳/۱ درصد در دمای ۶۵ درجه به‌دست‌دست آمد. سینتیک جذب به خوبی با معادله شبه مرتبه دوم توصیف می‌شود. از آنجا که مدل شبه مرتبه دوم از مکانیسم مرتبه دوم تبعیت می‌کند می‌توان گفت که نرخ جذب و اشغال سایت های جذبی با مربع تعداد سطوح اشغال نشده متناسب است و پیشرفت واکنش در کنار غلظت سولفات به این عامل نیز بستگی دارد. همچنین طبق مطالعات ترمودینامیکی فرایند جذب گرماگیر بوده و در اکثر مواقع خودبه خودی است و با افزایش بی نظمی همراه است. مطالعات ایزوترمیک نشان داد که داده های آزمایش به خوبی بر معادلات لانگمویر منطبق است و جذب یون های سولفات بر روی سطوح جاذب بیشتر به صورت تک لایه و در سایت های فعال خاص و همگنی اتفاق می‌افتد. همچنین این امر نشان می‌دهد که هر سطح فعال تنها یک لایه را در خود جای داده و انرژی جذب یکنواختی دارد.
- [1] PubChem, Sulfate, National Center for Biotechnology Information, in, PubChem Compound Database, )2017(.)
  - [2] P. Wexler, & Abdollahi, M, Encyclopedia of toxicology, in, Amsterdam: Academic Press/Elsevier, london, (2014), pp. 413-415.
  - [3] E. Iakovleva, E. Mäkilä, J. Salonen, M. Sitarz, M. Sillanpää, Industrial products and wastes as adsorbents for sulphate and chloride removal from synthetic alkaline solution and mine process water, Chemical Engineering Journal, 259 (2015) 364-371.
  - [4] V. Ramachandran, Removal, control and management of total dissolved solids from process effluent streams in the non-ferrous metallurgical industry-A review, in: CQ Jia, V. Ramachandran et al. Proceedings of Water, Air and Land: Sustainability Issues in Mineral and Metal Extraction (WALSIM II) Symposium, 51st Annual Conference of Metallurgists, Niagara Falls, Canada, (2012), pp. 101-117.
  - [5] B. Van der Bruggen, A. Koninckx, C. Vandecasteele, Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration, Water research, 38(5) (2004) 1347-1353.
  - [6] I. Nancucheo, D.B. Johnson, Removal of sulfate from extremely acidic mine waters using low pH sulfidogenic bioreactors, Hydrometallurgy, 150 (2014) 222-226.

- [17] W. Cao, Z. Dang, X.-Q. Zhou, X.-Y. Yi, P.-X. Wu, N.-W. Zhu, G.-N. Lu, Removal of sulphate from aqueous solution using modified rice straw: Preparation, characterization and adsorption performance, *Carbohydrate Polymers*, 85(3) (2011) 571-577.
- [18] V. Tangde, S. Prajapati, B. Mandal, N. Kulkarni, Study of kinetics and thermodynamics of removal of phosphate from aqueous solution using activated red mud, *International Journal of Environmental Research*, 11(1) (2017) 39-47.
- [19] Application of modified red mud for adsorption of Acid red 88(AR88) dye from aqueous solution: Isotherms, Kinetics and thermodynamic, *Applied Chemistry*, 11(38) (2016) 123-138 (in persian)
- [20] M.A. Zazouli, D.B. , Y.M. , M.B. , M.E. , Adsorption of Bisphenol from Industrial Wastewater by Modified Red Mud, *Journal of Health and Development*, 2(1) (2013) 1-0.
- [21] O. Kazak, Y.R. Eker, I. Akin, H. Bingol, A. Tor, Green preparation of a novel red mud@ carbon composite and its application for adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution, *Environmental Science and Pollution Research*, 24(29) (2017) 23057-23068.
- [22] W. Liang, S.J. Couperthwaite, G. Kaur, C. Yan, D.W. Johnstone, G.J. Millar, Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption properties, *Journal of colloid and interface science*, 423 (2014) 158-165.
- [23] C.-j. LIU, Y.-z. LI, Z.-k. LUAN, Z.-y. CHEN, Z.-g. ZHANG, Z.-p. JIA, Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud, *Journal of Environmental Sciences*, 19(10) (2007) 1166-1170.
- [24] B.E. Givens, Z. Xu, J. Fiegel, V.H. Grassian, Bovine serum albumin adsorption on SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanoparticle surfaces at circumneutral and acidic pH: A tale of two nano-bio surface interactions, *Journal of colloid and interface science*, 493 (2017) 334-341.
- [25] W. Cao, Z. Dang, B.-L. Yuan, C.-H. Shen, J. Kan, X.-L. Xue, Sorption kinetics of sulphate ions on quaternary ammonium-modified rice straw, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4) (2014) 2603-2609.
- [26] H.N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharai, H.-P. [7] O. Agboola, T. Mokrani, E.R. Sadiku, A. Kolesnikov, O.I. Olukunle, J.P. Maree, Characterization of two nanofiltration membranes for the separation of ions from acid mine water, *Mine Water and the Environment*, 36(3) (2017) 401-408.
- [8] L. Zheng, X. Wang, X. Wang, Reuse of reverse osmosis concentrate in textile and dyeing industry by combined process of persulfate oxidation and lime-soda softening, *Journal of Cleaner Production*, 108 (2015) 525-533.
- [9] Y.W. Yuan, Xiaojun & Rao, L & Cui, J, Advance treatment and reuse of dyeing reverse osmosis brine, *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 9 (2015) 781-786.
- [10] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, A. Witek-Krowiak, Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification—a review, *Chemical Engineering Journal*, 270 (2015) 244-271.
- [11] P.-l. Sang, Y.-y. Wang, L.-y. Zhang, L.-y. Chai, H.-y. Wang, Effective adsorption of sulfate ions with poly (m-phenylenediamine) in aqueous solution and its adsorption mechanism, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(1) (2013) 243-252.
- [12] I. Anastopoulos, M. Karamesouti, A.C. Mitropoulos, G.Z. Kyzas, A review for coffee adsorbents, *Journal of Molecular Liquids*, 229 (2017) 555-565.
- [13] E. Worch, Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling, Walter de Gruyter, (2012).
- [14] M. Roosta, M. Ghaedi, A. Daneshfar, R. Sahraei, A. Asghari, Optimization of the ultrasonic assisted removal of methylene blue by gold nanoparticles loaded on activated carbon using experimental design methodology, *Ultrasonics sonochemistry*, 21(1) (2014) 242-252.
- [15] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review, *Chemical engineering journal*, 157(2-3) (2010) 277-296.
- [16] S. Mor, K. Chhoden, K. Ravindra, Application of agro-waste rice husk ash for the removal of phosphate from the wastewater, *Journal of Cleaner Production*, 129 (2016) 673-680.



- removal of arsenic using activated carbon prepared from easily available waste materials, *Environmental Science and Pollution Research*, 24(15) (2017) 13295-13306.
- [36] N. Kannan, M.M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, *Dyes and pigments*, 51(1) (2001) 25-40.
- [37] V.S. Mane, I.D. Mall, V.C. Srivastava, Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash, *Journal of Environmental Management*, 84(4) (2007) 390-400.
- [38] N. Johar, I. Ahmad, A. Dufresne, Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk, *Industrial Crops and Products*, 37(1) (2012) 93-99.
- [39] A.S. Thajeel, Isotherm, kinetic and thermodynamic of adsorption of heavy metal ions onto local activated carbon, *Aquatic Science and Technology*, 1(2) (2013) 53-77.
- [40] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *Journal of Chemistry*, (2017) Article ID 3039817.
- [41] F. Yu, Y. Chen, Y. Wang, C. Liu, W. Ma, Enhanced removal of iodide from aqueous solution by ozonation and subsequent adsorption on Ag-Ag<sub>2</sub>O modified on Carbon Spheres, *Applied Surface Science*, 427 (2018) 753-762.
- [42] I. Bautista-Toledo, J. Rivera-Utrilla, M. Ferro-Garcia, C. Moreno-Castilla, Influence of the oxygen surface complexes of activated carbons on the adsorption of chromium ions from aqueous solutions: effect of sodium chloride and humic acid, *Carbon*, 32(1) (1994) 93-100.
- [43] C.-H. Wu, C.-Y. Kuo, C.-F. Lin, S.-L. Lo, Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate, selenate, and selenite using a Freundlich-type multi-component isotherm, *Chemosphere*, 47(3) (2002) 283-292.
- Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review, *Water research*, 120 (2017) 88-116.
- [27] O. Pezoti, A.L. Cazetta, K.C. Bedin, L.S. Souza, A.C. Martins, T.L. Silva, O.O.S. Júnior, J.V. Visentainer, V.C. Almeida, NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 288 (2016) 778-788.
- [28] X. Chen, Modeling of experimental adsorption isotherm data, *Information*, 6(1) (2015) 14-22.
- [29] M. Ghazy, K. Harby, A.A. Askalany, B.B. Saha, Adsorption isotherms and kinetics of activated carbon/difluoroethane adsorption pair: theory and experiments, *International Journal of Refrigeration*, 70 (2016) 196-205.
- [30] A. Dada, J. Ojediran, A.P. Olalekan, Sorption of from Aqueous Solution unto Modified Rice Husk: Isotherms Studies, *Advances in Physical Chemistry*, 2013 (2013).
- [31] T.A. Khan, S.A. Chaudhry, I. Ali, Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd (II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution, *Journal of Molecular Liquids*, 202 (2015) 165-175.
- [32] I. Stepanov, The heats of chemical reactions: the Van't-hoff equation and calorimetry, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 219(8) (2005) 1089-1097.
- [33] U.R. Lakshmi, V.C. Srivastava, I.D. Mall, D.H. Lataye, Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye, *Journal of Environmental Management*, 90(2) (2009) 710-720.
- [34] H. Deng, J. Lu, G. Li, G. Zhang, X. Wang, Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk, *Chemical Engineering Journal*, 172(1) (2011) 326-334.
- [35] M.K. Mondal, R. Garg, A comprehensive review on

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

A.R. Arhami Dolat Abad, H. Ganjidoost, Sulfate Removal from Water Using Activated Red Mud: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 53(2) (2021) 439-456.

DOI: [10.22060/ceej.2019.15356.5894](https://doi.org/10.22060/ceej.2019.15356.5894)



