

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم زمین

گروه آب‌شناسی و زمین‌شناسی زیست‌محیطی

حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی با استفاده از گل قرمز و خاکستر بادی
زغال‌سنگ به عنوان جاذب

آزاده رحیمی‌نیا

استاتید راهنما:

دکتر گیتی فرقانی تهرانی

دکتر ناصر گودرزی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

مرداد ۱۳۹۴

تقدیم به

پدر و مادر

**که فداکاری‌ها و دعای خیرشان همواره چون نوری
هدایتگر راه زندگی‌ام بوده است.**

و تقدیم به

همسرم

**که مهربانی‌های بی شائبه‌اش انگیزه‌ی تمام نشدنی من در
مواجهه با سختی‌های راه زندگیست.**

تقدیر و تشکر

سپاس خدای را که سخنوران در ستوه او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت‌های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند و سلام و درود بر محمد و خاندان پاک او، که وجودمان وامدار وجودشان است.

بر حسب وظیفه، کمال تشکر و قدردانی را دارم از اساتید شایسته سرکار خانم دکتر گیتی فرقانی تهرانی و جناب آقای دکتر ناصر گودرزی که در کمال سعه صدر، از هیچ کمک و تلاشی در این عرصه بر من دریغ ننمودند.

بر خود لازم می‌دانم از مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران به خاطر حمایت مالی از این پایان نامه که بدون مساعدت این مجموعه، مطالعه‌ی حاضر به نتیجه مطلوب نمی‌رسید کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم.

تعهد نامه

اینجانب آزاده رحیمی نیا دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته زمین شناسی زیست محیطی دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه حذف فلزات سنگین از محلول های آبی با استفاده از گل قرمز و خاکستر بادی زغال سنگ به عنوان جاذب تحت راهنمایی سرکار خانم دکتر گیتی فرقانی تهرانی و جناب آقای دکتر ناصر گودرزی به عنوان اساتید راهنما متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .
- تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

سرب یکی از سمی‌ترین آلاینده‌های محیط زیست به شمار می‌آید، این فلز، از طریق پساب‌های صنعتی مختلف وارد منابع آب می‌شود. حضور سرب در منابع آب یک مشکل مهم زیست‌محیطی محسوب می‌شود؛ بنابراین، حذف آن از پساب‌های صنعتی بسیار ضروری است. برای حذف عناصر سمی از پساب‌های صنعتی روش‌های متعددی پیشنهاد شده است. از میان روش‌های متعدد حذف عناصر سمی از پساب‌های صنعتی، روش جذب سطحی به علت کارآرایی بالا و صرفه اقتصادی، بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

در این مطالعه پتانسیل گل قرمز و خاکستر بادی زغال‌سنگ و ترکیبات متفاوت این دو ماده برای حذف سرب از محلول‌های آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است. ترکیب‌های مورد استفاده با استفاده از آب دریا خنثی شدند و pH آن‌ها به ۷/۵-۸ رسید. با توجه به بالاترین درصد سرب توسط گل قرمز خنثی‌شده با آب شور به عنوان جاذب (۹۹/۷٪)، این ترکیب انتخابی مورد مطالعه قرار گرفت. خصوصیات فیزیکوشیمیایی گل قرمز خنثی‌شده با آب شور با استفاده از روش‌های دستگاهی مانند XRD، XRF، SEM/EDX، FTIR مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان می‌دهد جاذب مورد استفاده، حاوی درصد بالایی از اکسیدهای آهن، آلومینیم و سیلیسیم و گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد که نقش بسزایی در افزایش جذب سطحی یون‌های سرب از پساب‌های صنعتی را ایفا می‌کنند.

در آزمایش‌های جذب سطحی ناپیوسته، اثر pH، مقدار جاذب، زمان برهم‌کنش، غلظت اولیه سرب، قدرت یونی محلول و حضور سایر کاتیون‌ها در محلول، بر راندمان حذف سرب مورد بررسی قرار گرفت. بالاترین مقدار حذف در pH= ۵، مقدار بهینه جاذب ۰/۵ گرم و زمان تعادل ۳۰ دقیقه به دست آمد. داده‌های آزمایشگاهی به‌خوبی با ایزوترم لانگمویر برازش شدند و بالاترین ظرفیت جذب سرب ۴۹/۵ میلی‌گرم بر گرم جاذب به دست آمد. مطالعه سینتیک جذب نشان می‌دهد که داده‌های فرآیند

جذب با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم برازش می شود. اثر کاتیون های رقابتی بر راندمان حذف سرب نشان داد که کاتیون های سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم، مس و کادمیم در کاهش راندمان حذف سرب چندان مؤثر نیستند. بررسی اثر رقابت یونی بر راندمان حذف سرب نشان می دهد که حذف سرب توسط گل قرمز خنثی شده با آب شور از طریق تشکیل کمپلکس کره داخلی و تشکیل پیوندهای شیمیایی قوی صورت می گیرد. ارزیابی کیفی محلول باقی مانده از آزمایش جذب سطحی نشان می دهد که این روش از نظر زیست محیطی بی خطر است. آزمون TCLP بر روی جاذب باقی مانده از فرآیند جذب نیز نشان داد که جاذب استفاده شده فاقد عناصر سمی است و به عنوان باطله بی خطر قابل دورریزی می باشد. استفاده از نمونه پساب واقعی حاوی سرب تیز نشان داد که گل قرمز خنثی شده با آب شور برای حذف سرب از این پساب ها قابل بکارگیری است.

کلمات کلیدی: حذف سرب، پساب های صنعتی، جذب سطحی، گل قرمز، خاکستر بادی زغال سنگ، آب شور.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از گل قرمز خنثی‌شده با آب شور، سومین سمپوزیوم بین المللی مهندسی محیط زیست و منابع آب، ۱۱ و ۱۲ خرداد ۱۳۹۴، تهران

Coal fly ash and red mud conversion into effective adsorbent for removal of lead (II), International conference on sustainable development, strategies and challenges with a focus on Agriculture, Natural Resources, Environment and Tourism, 24-26 Feb 2015, Tabriz , Iran

فهرست مطالب

فصل اول: کلیات	۱
۱-۱- مقدمه و بیان مسأله	۱
۲-۱- ضرورت انجام تحقیق	۱
۳-۱- روش انجام تحقیق	۲
۴-۱- مراحل انجام تحقیق	۳
۵-۱- اهداف تحقیق	۴
فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین	۵
۱-۲- مقدمه	۵
۲-۲- فلزات سنگین	۶
۳-۲- روش‌های حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی	۸
۱-۳-۲- تبادل یونی	۸
۲-۳-۲- ترسیب شیمیایی	۹
۳-۳-۲- الکترولیز	۹
۴-۳-۲- اکسیداسیون	۹
۵-۳-۲- جذب سطحی	۱۰
۴-۲- عوامل مؤثر بر جذب سطحی	۱۱
۱-۴-۲- pH محلول	۱۱
۲-۴-۲- سرعت آمیختگی	۱۲
۳-۴-۲- انحلال پذیری	۱۲
۴-۴-۲- اندازه ذره و مساحت سطح جاذب	۱۲
۵-۴-۲- اندازه مولکول‌های ماده جذب‌شونده	۱۳
۶-۴-۲- مقدار جاذب	۱۳

۱۴.....	۷-۴-۲- دما
۱۴.....	۸-۴-۲- مدت زمان واکنش
۱۴.....	۵-۲- متداول ترین جاذب های مورد استفاده برای تصفیه پساب ها
۱۵.....	۱-۵-۲- خاکستر بادی زغال سنگ
۱۷.....	۱-۱-۵-۲- کاربردهای خاکستر بادی در تصفیه پساب های صنعتی
۱۸.....	۲-۱-۵-۲- مروری بر استفاده از خاکستر بادی به عنوان جاذب فلزات سنگین
۲۱.....	۲-۵-۲- گل قرمز
۲۱.....	۱-۲-۵-۲- نحوه تولید و خصوصیات گل قرمز
۲۲.....	۲-۲-۵-۲- روش های خنثی سازی گل قرمز
۲۴.....	۳-۲-۵-۲- مروری بر استفاده از گل قرمز به عنوان جاذب فلزات سنگین
۲۷.....	فصل سوم: روش انجام تحقیق و تحلیل داده ها
۲۷.....	۱-۳- مقدمه
۲۷.....	۲-۳- تهیه، آماده سازی و خنثی سازی جاذب ها
۲۹.....	۳-۳- تهیه محلول استاندارد سرب
۲۹.....	۴-۳- انتخاب موثرترین ترکیب گل قرمز و خاکستر بادی به عنوان جاذب
۳۰.....	۵-۳- تهیه جاذب بارگذاری شده
۳۱.....	۶-۳- خصوصیات فیزیکوشیمیایی جاذب
۳۱.....	۱-۶-۳- آنالیز XRF
۳۲.....	۲-۶-۳- آنالیز SEM/EDX
۳۴.....	۳-۶-۳- آنالیز XRD
۳۵.....	۴-۶-۳- آنالیز FTIR
۳۸.....	۵-۶-۳- نقطه بار الکتریکی صفر جاذب (PZC)
۳۹.....	۷-۳- مطالعات زیست محیطی جاذب

۴۳	۸-۳- آزمایش‌های جذب سطحی.....
۴۳	۳-۸-۱- بررسی اثر تغییرات pH غلظت یون سرب در محلول.....
۴۴	۳-۸-۱-۱- بررسی میزان رها شدن سرب از جاذب با تغییر pH.....
۴۴	۳-۸-۱-۲- بررسی میزان ته‌نشین شدن سرب از محلول با تغییر pH.....
۴۵	۳-۸-۱-۳- بهینه‌سازی pH.....
۴۸	۳-۸-۲- بهینه‌سازی مقدار جاذب.....
۵۰	۳-۸-۳- بهینه‌سازی زمان انجام واکنش.....
۵۲	۳-۸-۴- بهینه‌سازی غلظت اولیه سرب.....
۵۴	۳-۸-۵- ایزوترم‌های جذب سطحی.....
۵۵	۳-۸-۵-۱- ایزوترم جذب لانگمویر.....
۵۶	۳-۸-۵-۲- ایزوترم جذب فرن‌دلیچ.....
۵۹	۳-۸-۶- بررسی سینتیک جذب.....
۵۹	۳-۸-۶-۱- معادله شبه‌مرتبه اول.....
۶۰	۳-۸-۶-۲- معادله شبه‌مرتبه دوم.....
۶۲	۳-۸-۷- بررسی اثر مزاحمت‌های کاتیونی بر راندمان حذف سرب.....
۶۶	۳-۸-۸- بررسی اثر قدرت یونی بر راندمان حذف سرب.....
۶۷	۳-۹- کاربرد گل قرمز خنثی‌شده برای حذف سرب از پساب واقعی.....
۷۱	فصل چهارم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها.....
۷۱	۴-۱- نتایج.....
۷۶	۴-۲- پیشنهادها.....
۷۸	منابع.....

فهرست جدول‌ها

جدول ۱-۲- نقش نوع زغال سنگ در ترکیب شیمیایی خاکستر بادی	۱۶
جدول ۲-۲- ترکیب شیمیایی خاکستر بادی در مناطق مختلف	۱۶
جدول ۱-۳- pH ترکیب‌های مختلف گل قرمز و خاکستر بادی	۲۸
جدول ۲-۳- تأثیر ترکیب‌های مختلف گل قرمز و خاکستر بادی بر راندمان حذف سرب	۳۰
جدول ۳-۳- نتایج XRF جاذب قبل از بارگذاری	۳۲
جدول ۴-۳- محل و مشخصه پیک‌های طیف FTIR	۳۸
جدول ۵-۳- مقایسه غلظت عناصر در محلول باقی‌مانده بعد از جذب با استاندارد تخلیه پساب	۴۱
جدول ۶-۳- مقایسه غلظت عناصر آزاد شده از جاذب بعد از استفاده از آن در فرایند جذب با استاندارد	
TCLP	۴۲
جدول ۷-۳- تأثیر pH بر مقدار یون سرب به صورت محلول و سرب رها شده از جاذب	۴۵
جدول ۸-۳- تأثیر pH بر راندمان حذف سرب و ظرفیت جذب	۴۷
جدول ۹-۳- تأثیر مقدار جاذب بر راندمان حذف سرب و ظرفیت جذب	۴۸
جدول ۱۰-۳- تأثیر زمان واکنش بر راندمان حذف سرب و ظرفیت جذب	۵۱
جدول ۱۱-۳- تأثیر مقدار غلظت اولیه سرب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب	۵۳
جدول ۱۲-۳- پارامترهای ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فرنرندلیچ برای جذب سطحی سرب	۵۸
جدول ۱۳-۳- پارامترهای مدل‌های سینتیک جذب شبه‌مرتب اول و شبه‌مرتب دوم	۶۲
جدول ۱۴-۳- بررسی تأثیر مزاحمت‌های کاتیونی بر فرآیند جذب سطحی سرب توسط گل قرمز	
خنثی شده	۶۵
جدول ۱۵-۳- بررسی تأثیر قدرت یونی بر فرآیند جذب سطحی سرب توسط گل قرمز خنثی شده	۶۷
جدول ۱۶-۳- غلظت عناصر در پساب کارخانه باتری‌سازی (غلظت‌ها بر حسب میلی گرم بر لیتر)	۶۸
جدول ۱۷-۳- حذف سرب از پساب کارخانه باتری‌سازی توسط گل قرمز خنثی شده با آب شور	۶۹
جدول ۱-۴- مقایسه ظرفیت گل قرمز در حذف سرب از محلول‌های آبی	۷۶

فهرست شکل‌ها

- شکل ۳-۱- تصاویر الف SEM (ب) EDX جاذب قبل از بارگذاری ۳۳
- شکل ۳-۲- تصاویر الف SEM (ب) EDX جاذب بعد از بارگذاری ۳۴
- شکل ۳-۳- الگوی پراش پرتو ایکس جاذب قبل از بارگذاری ۳۵
- شکل ۳-۴- طیف FTIR جاذب الف) قبل از بارگذاری جاذب ب) بعد از بارگذاری جاذب ۳۷
- شکل ۳-۵- نمودار تعیین PZC جاذب ۳۹
- شکل ۳-۶- تأثیر تغییر pH بر راندمان حذف سرب ۴۷
- شکل ۳-۷- تأثیر تغییر pH بر ظرفیت جذب سطحی جاذب ۴۷
- شکل ۳-۸- تأثیر تغییر مقدار جاذب بر راندمان حذف سرب ۴۹
- شکل ۳-۹- تأثیر تغییر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب سطحی جاذب ۵۰
- شکل ۳-۱۰- تأثیر تغییر زمان واکنش بر راندمان حذف سرب ۵۲
- شکل ۳-۱۱- تأثیر تغییر زمان واکنش بر ظرفیت جذب سطحی جاذب ۵۲
- شکل ۳-۱۲- تأثیر تغییر غلظت سرب حل شده بر راندمان حذف ۵۴
- شکل ۳-۱۳- تأثیر تغییر غلظت سرب حل شده بر ظرفیت جذب سطحی جاذب ۵۴
- شکل ۳-۱۴- برازش داده‌های تعادلی با مدل ایزوترم لانگمویر ۵۸
- شکل ۳-۱۵- برازش داده‌های تعادلی با مدل ایزوترم فرنرندلیچ ۵۸
- شکل ۳-۱۶- برازش داده‌های جذب با مدل سینتیک شبه‌مرتبه اول ۶۱
- شکل ۳-۱۷- برازش داده‌های جذب با مدل سینتیک شبه‌مرتبه دوم ۶۱

فصل اول: کلیات

۱-۱- مقدمه و بیان مسأله

پیشرفت سریع تکنولوژی، به ویژه در اواخر قرن بیستم، از یک سو توانایی بشر را در تولید محصولات افزایش داده و از سوی دیگر، آلودگی بخش‌های مختلف محیط‌زیست را به همراه داشته است؛ به عبارت دیگر بهبود کیفیت زندگی، تأثیرات منفی را بر محیط‌زیست اعمال کرده است. یکی از پیامدهای فعالیت‌های انسان بر محیط‌زیست، آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی است. به طور کلی، فلزات سنگین از مهم‌ترین آلاینده‌های منابع آب هستند که در مقادیر اندک در آب‌های سطحی و زیرزمینی وجود دارند که اغلب ناشی از بارش‌های جوی، فرسایش سطح زمین و یا شستشوی خاک می‌باشد. فرآیندهای تصفیه طبیعی، توانایی حذف یا کاهش غلظت این آلاینده‌ها را دارند، با این حال در صورت افزایش بیش از حد غلظت این آلاینده‌ها، ظرفیت خودپالایی منابع آب به شدت کاهش یافته و این منابع دچار آلودگی می‌شوند. ورود پساب‌های صنعتی به منابع آب، از مهم‌ترین دلایل آلودگی آن‌ها توسط فعالیت‌های بشر است. دفع نادرست پساب صنایع، یکی از مهم‌ترین منابع آلودگی و ورود فلزات سنگین به ویژه سرب، به آب‌های سطحی و زیرزمینی است. با توجه به اهمیت مسأله تأمین آب سالم و بهداشتی به ویژه در مناطق خشک و نیمه‌خشک، مانند کشور ایران، ارائه راهکارهای مناسب برای تصفیه آب‌های آلوده و پساب‌های صنعتی، جز اولویت‌های تحقیقاتی است، به همین دلیل، در این مطالعه حذف سرب از محلول‌های آبی و پساب واقعی مورد بررسی قرار گرفته است.

۱-۲- ضرورت انجام تحقیق

سرب یکی از سمی‌ترین یون‌های فلزی محسوب می‌شود. سازمان بهداشت جهانی (WHO) در سال ۱۹۹۵، حداکثر مقدار مجاز سرب در آب آشامیدنی را ۵۰ ppb اعلام کرد و در سال ۲۰۱۰ مقدار

آن را به ۱۰ ppb کاهش داد (Teoh et al., 2013). مقدار مجاز سرب در آب آشامیدنی توسط اتحادیه اروپا (EU)، آژانس حفاظت از محیط زیست امریکا (Li and Wang, 2009) و دستورالعمل کیفیت آب آشامیدنی کانادا (www.HealthCanada.gc.ca/waterquality) به ترتیب ۱۰ ppb، ۱۵ ppb و ۱۰ ppb اعلام شده است. مقدار استاندارد سرب خروجی پساب جهت تخلیه به محیط‌های آبی توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO) و آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا (USEPA) ۱ ppm/۰ (Afridi et al., 2006) اعلام شده است. سازمان حفاظت محیط زیست ایران نیز مقدار ۱ ppm را به عنوان حداکثر غلظت مجاز در پساب‌های خروجی از صنایع اعلام کرده است. به همین دلیل حذف سرب از منابع آب و پساب‌های صنعتی و رساندن غلظت آن به مقدار استاندارد، برای حفظ سلامت عمومی و محیط زیست ضروری است.

۱-۳- روش انجام تحقیق

برای حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی، روش‌های متعددی وجود دارد که رایج‌ترین آنها عبارتند از: ترسیب شیمیایی^۱، تبادل یونی^۲، اکسیداسیون^۳، الکترولیز^۴ و جذب سطحی^۵. برخی از این فرآیندها با محدودیت‌هایی چون صرف انرژی و هزینه بالا، کارایی پایین و تولید لجن یا باطله‌های سمی - که خود نیاز به دورریزی دارند- همراه است (Nadaroglu et al., 2010; Kele et al., 2010). از بین روش‌های مختلف پاکسازی پساب‌های صنعتی از فلزات سنگین، روش جذب سطحی به دلیل بازدهی بالا، کاربرد آسان، در دسترس بودن جاذب‌های مختلف و هزینه‌ی کمتر، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است (Tunali et al, 2006). در این تحقیق حذف فلز سنگین سرب از محلول‌های آبی آزمایشگاهی و پساب واقعی، توسط روش جذب سطحی مورد بررسی قرار می‌گیرد. با توجه به این

^۱ Chemical Precipitation

^۲ Ion exchange

^۳ Oxidation

^۴ electrolysis

^۵ Adsorption

نکته که ملاحظات اقتصادی در طرح‌ها همواره به عنوان یکی از مهم‌ترین شاخص‌ها مطرح بوده است، از این‌رو در بیشتر پژوهش‌ها، برای کاهش هزینه‌های طرح و همچنین حذف میزان قابل قبولی از فلزات سنگین، استفاده از جاذب‌های دردسترس و کم‌هزینه همواره مورد توجه بوده است. در این راستا در مطالعه‌ی حاضر نیز قابلیت بکارگیری گل قرمز^۱ و خاکستر بادی زغال‌سنگ^۲ به عنوان جاذب‌های ارزان و در دسترس، برای حذف سرب از محلول‌های آبی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۱-۴- مراحل انجام تحقیق

مراحل انجام این پژوهش به شرح زیر می‌باشد:

۱- انجام مطالعات پایه بر اساس مطالعات پیشین

۲- انتخاب بهترین روش برای خنثی‌سازی جاذب

۳- بررسی خواص فیزیکوشیمیایی جاذب با استفاده از روش‌های دستگاهی XRF،XRD،

SEM/EDX و FTIR.

۵- مطالعات زیست‌محیطی بر روی جاذب مورد استفاده

۴- بررسی مهم‌ترین عوامل مؤثر بر فرآیند جذب سطحی (pH محلول، مقدار جاذب، غلظت اولیه

ماده جذب‌شونده و زمان جذب) و تعیین شرایط بهینه جذب

۶- بررسی ایزوترم‌های لانگمویر و فرنرندلیچ و محاسبه ثابت‌های هر ایزوترم

۷- بررسی سینتیک‌های شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم

۸- تفسیر داده‌ها، نتیجه‌گیری و نگارش پایان‌نامه

^۱ Red mud

^۲ Coal fly ash

۱-۵- اهداف تحقیق

اهداف این مطالعه عبارتند از:

۱- ارزیابی عملکرد گل قرمز و خاکستر بادی زغال سنگ و ترکیب‌هایی از این دو ماده در حذف

سرب

۲- انتخاب جاذب مناسب‌تر برای حذف سرب از محلول‌های آبی

۳- تعیین شرایط بهینه حذف سرب از محلول‌های آبی

۴- بررسی اثر مزاحمت‌های کاتیونی و قدرت یونی بر فرآیند جذب

۵- ارزیابی کارایی جاذب برای نمونه پساب واقعی

فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین

۲-۱- مقدمه

وجود فلزات سنگین در منابع آب سطحی و زیرزمینی از معضلات مهم زیست محیطی است. فلزات سنگین قابلیت تجزیه زیستی ندارند و تمایل دارند در سیستم های زنده تجمع پیدا کنند. این ویژگی ها باعث بروز مشکلات متعددی در چرخه ی زیست محیطی می شود. به همین دلیل در بسیاری از کشورها، قوانین سختگیرانه ای جهت کنترل غلظت فلزات سنگین در منابع آب مطرح شده است و غلظت این فلزات در پساب های ورودی به منابع آب نباید از حدود مشخصی تجاوز کند. امروزه حذف کارآمد و مؤثر فلزات سنگین از پساب های صنعتی، موضوعی بسیار مهم است. مهم ترین روش های پاکسازی پساب های صنعتی شامل فرآیندهای فیزیکی و یا شیمیایی هستند. به دلیل هزینه بالای این فرآیندها و مشکلات دورریزی پسماندهای حاصل از این فرآیندها، بسیاری از این روش ها در مقیاس بزرگ به کارگرفته نمی شود (Kazi et al., 2008). از سوی دیگر به دلیل ماهیت پیچیده ی پساب ها، هیچ فرآیندی به تنهایی قابلیت پاکسازی مناسب آنها را ندارد و در عمل، از فرآیندهای مختلفی برای دستیابی اقتصادی به آبی با کیفیت استاندارد، استفاده می شود.

در فصل پیشرو به تعریف مفهوم فلزات سنگین، معرفی عنصر سرب به عنوان یک آلاینده مهم زیست محیطی، روش های متداول حذف فلزات سنگین از محیط های آبی، معرفی فرآیند جذب سطحی و در انتها به بررسی مطالعات پیشین بر روی قابلیت گل قرمز و خاکستر بادی زغال سنگ در حذف فلزات سنگین از آب های آلوده پرداخته شده است.

۲-۲- فلزات سنگین

بر حسب تعریف، فلزات سنگین عناصری با وزن اتمی بین ۶۳/۵ تا ۲۰۰/۶ و وزن مخصوص بیشتر از 5 gr/cm^3 هستند (Fu and Wang, 2011)؛ بنابراین کادمیم، جیوه، مس، نیکل، سرب، کروم، آهن و روی، فلز سنگین به شمار می‌آیند. فلزات سنگین برخلاف بیشتر آلاینده‌های آلی، به طور طبیعی در سنگ‌ها، مواد معدنی و خاک‌ها وجود دارند. برخی از فلزات سنگین در مقادیر بسیار کم جهت رشد و سلامتی موجودات زنده ضروری و لازم هستند، اما میزان اضافی این عناصر باعث بروز مسمومیت‌های شدید می‌گردد. قابلیت تجمع زیستی و پایداری فلزات سنگین در محیط، آن‌ها را به یکی از مهم‌ترین نگرانی‌های زیست‌محیطی تبدیل کرده است.

فعالیت‌های صنعتی، مقادیر قابل توجهی از فلزات سنگین را به بخش‌های مختلف محیط‌زیست (شامل اتمسفر، محیط‌های آبی و خاکی) وارد می‌کند. صنایع مختلف مانند تولید آفت‌کش‌ها، باتری-سازی، صنایع تولید آلیاژ، رنگ‌های نساجی، صنایع فولاد، فرآوری مواد معدنی، معدنکاری، صنایع کود و کاغذسازی از جمله منابع ورود فلزات سنگین به محیط‌زیست هستند.

آژانس مواد سمی و بیماری‌های مرتبط با آن^۱ (ATSDR) با همکاری سازمان حفاظت محیط-زیست آمریکا (USEPA) فهرستی از اولویت‌های مواد سمی به نام ATSDR 2011 را تدوین کردند. بر اساس این فهرست، سرب بعد از آرسنیک، رتبه دوم را در میان فلزات سنگین خطرناک دارد (ATSDR, 2011). سرب به‌عنوان یکی از سمی‌ترین فلزات سنگین، به دلیل اثرات سمی حاد و مزمن بر سلامت حیوانات و سلامت انسان، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده است. سرب از طریق مواد غذایی، آب و هوا وارد بدن انسان می‌شود و در بافت‌ها تجمع پیدا می‌کند. اثرات سرب بر روی بدن به میزان قرار گرفتن در معرض آلودگی بستگی دارد. به طور کلی اثرات شناخته‌شده سرب بر روی بدن از تغییرات بیوشیمیایی (در مقادیر کم) تا تأثیر بر روی سیستم عصبی و حتی مرگ (در غلظت‌های بالا)

^۱ Agency for Toxic Substances and Disease Registry

متغیر است. علاوه بر این، میزان تأثیرات با توجه به سن افراد تغییر می‌کند، به طوری که نوزادان، کودکان و نوجوانان نسبت به مسمومیت سرب حساس‌تر هستند. سرب باعث کند شدن واکنش آنزیم‌ها و حتی توقف واکنش‌های فیزیولوژی ضروری بدن می‌شود. سرب توانایی ذخیره‌شدن در استخوان‌ها را نیز دارد و پس از اشباع شدن استخوان از سرب، وارد خون می‌شود. اثرات سرب بر سیستم عصبی مرکزی می‌تواند بسیار جدی باشد. قرار گرفتن شدید یا طولانی مدت در معرض سرب باعث بروز اثرات منفی بر باروری و سیستم گوارش و نیز بی‌خوابی، سردرد، گرفتگی عضلات شکم، آسیب به کلیه و از دست دادن حافظه می‌شود (USEPA, 1986). بیماری‌های کلیوی و فشار خون بالا از علائم طولانی مدت مسمومیت با سرب است. سازمان بهداشت جهانی، حداکثر مقدار مجاز سرب در آب آشامیدنی و پساب صنایع را به ترتیب $0/1$ و $0/1$ میلی‌گرم بر لیتر اعلام کرده است. با این حال یون‌های سرب در حال اضافه‌شدن به منابع آبی با غلظتی بسیار بالاتر از حد مجاز استانداردهای جهانی هستند که نتیجه آن، آسیب‌های جبران‌ناپذیر بر سلامت عمومی و تخریب محیط‌زیست می‌باشد (Shao et al., 2011).

منابع اصلی ورود سرب به محیط‌زیست شامل پلاستیک‌ها، ابزارهای پرداخت فلزات، لامپ‌های اشعه کاتدی، سرامیک‌ها، لحیم‌ها، کابل‌ها و فولاد هستند که بسته به سطح و مدت زمان قرارگرفتن در معرض سرب، طیف گسترده‌ای از اثرات بیولوژیکی را به همراه دارند. سرب در تولید باتری، لحیم، آلیاژ و روکش کابل، رنگدانه‌ها، ضد زنگ، لعاب و مهمات نظامی استفاده می‌شود (WHO, 1989). در محیط‌زیست، سرب به شدت به ذرات لجن فاضلاب، رسوبات و همچنین نفت متصل می‌شود که این ویژگی سرب، یکی از معضلات صنایع در ارتباط با محیط‌زیست است (Sud et al., 2008).

۲-۳- روش‌های حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی

کاهش میزان آلودگی پساب‌ها به دو روش امکان‌پذیر است که عبارتند از: کاهش آلاینده‌های موجود در پساب‌ها (از طریق مصرف به اندازه و کنترل‌شده مواد شیمیایی مورد نیاز) و کاهش تولید پساب (از طریق مصرف درست و به اندازه آب در فرآیند تولید).

قوانین زیست‌محیطی ایجاب می‌کند که غلظت آلاینده‌ها در پساب‌های تولیدشده، پیش از تخلیه به محیط تا حد استاندارد و مجاز کاهش یابد، بنابراین لازم است بر روی این پساب‌ها عملیات تصفیه انجام شود (Liu, 1999; Kim et al., 2006). مهم‌ترین روش‌های تصفیه پساب‌ها به منظور حذف فلزات سنگین عبارتند از: رسوب‌دهی شیمیایی، تبادل یونی، اکسیداسیون، الکترولیز و جذب سطحی. برخی از این فرایندها با محدودیت‌هایی چون صرف انرژی و هزینه بالا، کارایی پایین و تولید لجن یا باطله‌های سمی که خود نیاز به دورریزی دارند، همراه هستند (Keles et al., 2010; Tunali et al., 2006). در ادامه، به هر یک از این روش‌ها به طور خلاصه اشاره می‌شود.

۲-۳-۱- تبادل یونی

در این فرآیند، یون‌های فلزی بین فاز مایع و فاز جامد متخلخل مبادله می‌شوند. در سیستم تبادل یونی از یک رزین پلیمری شبیه ژئولیت استفاده می‌شود (Bishtawi, 1997). از روش تبادل یونی عمدتاً در تصفیه‌خانه‌های آب شهری و خانگی استفاده می‌شود (Sonune and Chate, 2004). تبادل یونی به صورت گزینشی و موثر می‌تواند فلزات سنگین را حذف کند، اما قیمت رزین‌های پلیمری نسبتاً بالا است (Liu, 1999). مشکل دیگر آن هزینه بالای دورریزی محلول‌های احیاکننده مورد استفاده در طی فرآیند است (Sonune and Chate, 2004).

۲-۳-۲- ترسیب شیمیایی

روش رسوبدهی شیمیایی، راهکار دیگری برای حذف یون‌های فلزی محلول در پساب‌ها است. در این روش، یون‌های فلزی با استفاده از ترکیباتی مانند کلسیم هیدروکسید، سدیم هیدروکسید، فروس سولفات و کلرید فریک به شکل ذرات غیرمحلول در می‌آیند. ذرات تشکیل شده در محلول، از طریق فیلتراسیون و یا ته‌نشینی حذف می‌شوند (USEPA, 2000). روش ترسیب شیمیایی، روشی ساده و اقتصادی است، ولی از معایب اصلی آن تولید لجن حاوی ترکیبات سمی است که باید به روش مطمئن دورریزی شود (Cavaco et al, 2007).

۲-۳-۳- الکترولیز

در روش الکترولیز، الکترون‌ها عامل اصلی تصفیه هستند و از یک منبع جریان مستقیم بین الکترودهای فروخته در آب آلوده استفاده می‌شود. با برقراری جریان الکتریکی با یک اختلاف پتانسیل معین، الکترولیت‌های موجود در سیال به یون‌ها تجزیه شده و واکنش اکسیداسیون (در آند) و احیا (در کاتد) رخ می‌دهد. به طور کلی مکانیسم حذف در این فرایند شامل اکسیداسیون، احیا و تجزیه است (Koby et al., 2003). روش الکترولیز پرهزینه و نیازمند تجهیزات و تأسیسات ویژه است (Dash et al., 2009). از روش الکترولیز عمدتاً برای تصفیه پساب‌های صنعتی مانند صنایع نساجی و دباغی استفاده می‌شود (Vijayaraghavan et al., 2008).

۲-۳-۴- اکسیداسیون

ازون و رادیکال‌های هیدروکسیل، از اکسیدکننده‌های قوی به شمار می‌روند که از آنها برای تصفیه پساب و آب استفاده می‌شود. ازون حل‌شده در آب، به دو روش مستقیم و غیرمستقیم (تشکیل رادیکال‌های آزاد) با تعداد زیادی از ترکیبات آلی واکنش می‌دهد (Pia et al., 2003). از فرآیند اکسیداسیون برای حذف گونه‌های غیرآلی نیز استفاده می‌شود (Laslo and Hodur, 2007). برخی مواد فرعی که در تصفیه با اوزن تولید می‌شوند (مانند فرمالدئید و برومات) برای سلامتی مضر هستند،

علاوه بر آن روش اکسیداسیون توسط ازون، برای حذف مواد معدنی محلول و نمک‌ها موثر و کارآمد نیست (Johnson, 2005).

۲-۳-۵- جذب سطحی

جذب سطحی بر حسب تعریف، عبارت است از انتقال جرم (ماده جذب‌شونده) بر روی سطح فاز جامد (جاذب) و اتصال به آن، توسط برهم‌کنش‌های فیزیکی یا شیمیایی. در بیشتر موارد برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی به صورت همزمان رخ می‌دهند (Kurniawan et al., 2006; Sing et al., 1985). در جذب شیمیایی، انتقال الکترون‌ها بسیار مهم است و این نوع جذب باعث تشکیل پیوندهای شیمیایی بین ماده جذب‌شونده و سطح جاذب می‌شود. در جذب فیزیکی، نیروهای بین سطوح ضعیف و از نوع واندروالس می‌باشد (Cheremishinoff and Moressi, 1978)؛ به عبارت دیگر، جذب فیزیکی توسط جاذبه ایجاد شده بر اثر اختلاف بارهای الکتریکی بین جاذب و جذب‌شونده ایجاد می‌شود و در آن تبادل الکترون صورت نمی‌گیرد. روش جذب سطحی به دلایل متعدد (شامل بازدهی بالا، سهولت عملکرد، انعطاف‌پذیری و طراحی ساده، در دسترس بودن جاذب‌های مختلف و هزینه پایین آن)، برای حذف فلزات سنگین بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Nadaroglu et al., 2010; Rangel et al., 2010).

به طور کلی، فرایند جذب سطحی شامل سه مرحله می‌باشد (Wang and Wu, 2006):

- ۱- انتقال جرم: ابتدا مولکول‌های ماده جذب‌شونده، از فاز محلول به سطح خارجی ذرات جاذب منتقل می‌شوند. در این فرایند، مولکول‌های ماده جذب‌شونده از قشر حلالی که ذره جاذب را احاطه کرده است، عبور می‌کنند. این فرایند نفوذ در فیلم یا غشا نامیده می‌شود.
- ۲- انتشار درون‌ذره‌ای: مولکول‌های ماده جذب‌شونده، به حفره‌ها یا خلل و فرج موجود در درون جاذب منتقل می‌شوند. به این فرایند نفوذ در خلل و فرج نیز گفته می‌شود.

۳- جذب فیزیکی یا شیمیایی ماده جذب‌شونده؛ در این مرحله، ماده جذب‌شونده توسط سطوح فعال جاذب جذب می‌شود و بین جاذب و ماده جذب‌شونده پیوند برقرار می‌گردد.

در طول فرآیند جذب سطحی، مولکول‌های حل‌شده از محلول خارج شده و توسط جاذب، جذب می‌شوند. بخش اعظم مولکول‌ها وارد تخلخل‌های جاذب شده و مقدار نسبتاً کمتری روی سطح بیرونی ذره جذب می‌شوند. انتقال ماده جذب‌شونده از محلول به سطح جاذب، تا زمانی ادامه پیدا می‌کند که غلظت ماده باقی‌مانده در محلول با غلظت ماده جذب‌شده توسط جاذب به تعادل برسد. پس از برقراری تعادل، انتقال ماده جذب‌شونده متوقف شده و در این مرحله، توزیع ماده حل‌شونده بین فاز مایع و جامد را می‌توان تعیین کرد.

۲-۴- عوامل مؤثر بر جذب سطحی

توزیع ماده جذب‌شونده بین فاز جامد و مایع و سرعت واکنش‌های جذب، تابع ویژگی‌های ماده جاذب، ویژگی‌های ماده جذب‌شونده و ویژگی‌های محلول است. در ادامه برخی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر فرآیند جذب سطحی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲-۴-۱- pH محلول

pH محلول از پارامترهای مهم کنترل‌کننده فرآیند جذب به شمار می‌رود. pH بر بار الکتریکی سطح جاذب، درجه یونیزاسیون و مشخصات ماده جذب‌شونده تأثیر می‌گذارد (Nadaroglu et al., 2010). در یک بازه معین از pH، میزان جذب فلز با افزایش pH، افزایش می‌یابد و سپس با افزایش بیشتر pH، مقدار جذب رو به کاهش می‌رود یا ثابت می‌شود. به عبارت دیگر، برای جذب هر فلز توسط یک جاذب مشخص، یک بازه مطلوب pH وجود دارد که حاشیه جذب نامیده می‌شود. اثر pH محلول بر میزان جذب، توسط pH_{pzc} جاذب محاسبه می‌شود. pH_{pzc} ای است که در آن، بار سطحی جاذب خنثی است؛ بنابراین بار سطحی جاذب هنگامی که pH پایین‌تر از pH_{pzc} باشد مثبت و

هنگامی که pH بالاتر از آن باشد منفی خواهد بود. اگر pH محلول از pH_{pzc} بیشتر باشد، در این صورت به دلیل این که سطح جاذب بار منفی دارد، جذب سطحی برای گونه‌های فلزی با بار مثبت یا گونه‌های خنثی افزایش می‌یابد (Owlad et al., 2009).

۲-۴-۲- سرعت آمیختگی

سرعت جذب سطحی، تابع میزان نفوذ ماده جذب‌شونده در فیلم یا در حفره‌های جاذب است، که خود، توسط زمان و شدت آمیختگی در سیستم کنترل می‌شود. اگر آمیختگی به طور نسبتاً آرام انجام شود، در این صورت لایه سطحی مایع اطراف ذره ضخیم خواهد شد و احتمالاً مرحله نفوذ در فیلم مرحله تعیین‌کننده سرعت خواهد بود. اگر آمیختگی با سرعت زیادی انجام گیرد، در این صورت سرعت نفوذ در فیلم افزایش خواهد یافت و نفوذ در حفرات جاذب مرحله تعیین‌کننده سرعت خواهد بود. به طور کلی نفوذ در خلل و فرج جاذب، در سیستم‌های جذب سطحی ناپیوسته که اغتشاش زیادی در آن ایجاد می‌شود، مرحله تعیین‌کننده سرعت فرآیند جذب سطحی است (Woodard, 2001).

۲-۴-۳- انحلال پذیری

در پدیده جذب سطحی، یک مولکول از ماده جذب‌شونده به سطح جاذب متصل می‌شود. اگر انحلال‌پذیری ترکیبات جذب‌شونده زیاد باشد، در این صورت جذب آن‌ها نسبت به ترکیبات انحلال ناپذیر، دشوارتر خواهد بود.

۲-۴-۴- اندازه ذره و مساحت سطح جاذب

اندازه ذره و مساحت سطح، دو ویژگی مهم ماده جاذب است که سرعت جذب سطحی را کنترل می‌کند. به طور کلی، با کاهش اندازه ذرات، سرعت جذب افزایش می‌یابد، بنابراین اگر جاذب به شکل پودر درآید، در این صورت سرعت جذب سطحی بیشتر از حالتی خواهد بود که جاذب به شکل دانه‌ای

باشد. مساحت سطح جاذب (که خود تابع اندازه ذرات و تخلخل جاذب می‌باشد) نیز بسیار حائز اهمیت است و ظرفیت جذب سطحی کل جاذب، به مساحت سطح کل آن بستگی دارد. هر چه تخلخل ماده جاذب بیشتر باشد، مساحت سطحی آن بیشتر بوده و در نتیجه، میزان جذب سطحی افزایش می‌یابد (Itskos et al., 2010).

۲-۴-۵- اندازه مولکول‌های ماده جذب‌شونده

اندازه مولکول‌های ماده جذب‌شونده از پارامترهای مهم تعیین کننده شدت جذب سطحی است. از آن‌جا که مولکول‌ها باید وارد منافذهای ریز ذره جاذب شده و سپس جذب گردند، اگر اندازه مولکولی به اندازه تخلخل‌های جاذب نزدیک باشد، در این صورت نیروهای جاذبه بین جاذب و مولکول جذب-شده زیاد خواهد بود. قوی‌ترین جذب سطحی زمانی رخ می‌دهد که خلل و فرج‌ها تا اندازه‌ای بزرگ باشد که به مولکول‌ها اجازه ورود دهند. اکثر پساب‌ها شامل طیفی از ترکیبات مولکولی با اندازه‌های مختلف می‌باشند. در این شرایط مشکل غربال مولکولی به وجود می‌آید، به عبارت دیگر مولکول‌های بزرگ، تخلخل‌ها را مسدود کرده و از ورود مولکول‌های کوچک جلوگیری می‌کنند. به هر حال شکل نامنظم مولکول‌ها و تخلخل‌ها از انسداد جلوگیری می‌نماید. علاوه بر این تحرک بیشتر مولکول‌های کوچک در مقایسه با مولکول‌های بزرگ به آن‌ها اجازه می‌دهد که سریع‌تر نفوذ کرده و وارد تخلخل‌ها شوند (Kumar, 2006).

۲-۴-۶- مقدار جاذب

با افزایش مقدار جاذب، تعداد جایگاه‌های جذب قابل دسترسی افزایش می‌یابد و کارایی جذب افزایش خواهد یافت. با این حال با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب یا چگالی جذب (مقدار ماده جذب‌شده به ازای واحد جرم جاذب)، ممکن است به دلیل اشباع‌نشدن جایگاه‌ها در واکنش‌های جذبی کاهش یابد (Zhou and Haynes, 2010).

۲-۴-۷- دما

دما از پارامترهای تاثیرگذار بر سرعت و میزان جذب سطحی است. به طور کلی سرعت جذب سطحی، با افزایش دما افزایش یافته و با کاهش دما کاهش می‌یابد. از سوی دیگر تأثیر دما بر مقدار جذب سطحی به گرماگیر یا گرمازا بودن فرآیند جذب بستگی دارد. اگر جذب گرماگیر باشد، در این صورت با افزایش دما، میزان جذب افزایش می‌یابد. در صورتی که فرآیند جذب گرمازا باشد، با کاهش دما میزان جذب افزایش می‌یابد (Ahmaruzzaman, 2010).

۲-۴-۸- مدت زمان واکنش

قبل از رسیدن سیستم به حالت تعادل (به عبارتی برابر شدن سرعت جذب و واجذب)، با افزایش زمان، میزان جذب افزایش می‌یابد. بعد از رسیدن به زمان تعادل، به دلیل کاهش مکان‌های فعال جاذب و اشغال شدن مکان‌های جاذب توسط ماده جذب‌شونده، افزایش زمان واکنش اثر محسوسی بر میزان جذب و سرعت جذب نخواهد داشت (Ahmaruzzaman, 2011).

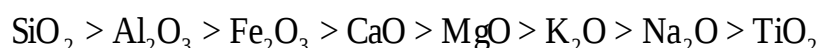
۲-۵- متداول ترین جاذب‌های مورد استفاده برای تصفیه پساب‌ها

برای تصفیه پساب‌ها، از جاذب‌های متنوعی می‌توان استفاده کرد. جاذب‌های مورد استفاده باید از نظر زیستی تجزیه‌پذیر بوده، ارزان و در دسترس باشند. رایج‌ترین جاذب‌های جامد برای حذف یون‌های فلزی از پساب‌ها عبارتند از: کربن فعال (Amin, 2009)، زئولیت‌ها (Sohrabnezhad and Pourahmad, 2010)، رس‌ها (Anirudhan et al., 2010; Potgieter et al., 2006)، پسماندهای کشاورزی (Demirbas, 2008; Sud et al., 2008) و مواد باطله مانند باطله‌های معدنی (Almeida et al., 2010). مطالعات اخیر نشان داده‌اند که در بین باطله‌های معدنی و صنعتی، گل قرمز و خاکستری بادی به دلیل داشتن خصوصیات مانند ریزدانه بودن ذرات و تخلخل بالا، دارای ظرفیت جذب قابل توجهی می‌باشند (Ahmaruzzaman, 2011).

۲-۵-۱- خاکستر بادی زغال سنگ

خاکستر بادی در اثر احتراق زغال سنگ در دمای ۱۶۰۰-۱۲۰۰ درجه سانتی گراد در نیروگاه‌های زغال‌سوز تولید می‌شود. ترکیب شیمیایی خاکستر بادی زغال‌سنگ بسیار متنوع است. برای مثال حدود ۳۱۶ ماده معدنی مجزا و ۱۸۸ ترکیب معدنی در خاکستر زغال‌سنگ‌های متفاوت شناسایی شده است (Vassileva, 2005). بنابراین، خاکستر بادی حاصل از احتراق زغال‌سنگ، یکی از پیچیده‌ترین مواد حاصل از فعالیت‌های انسان محسوب می‌شود.

به طور کلی عمده ترکیب شیمیایی خاکستر بادی زغال‌سنگ شامل اکسیدهای فلزی با مقادیر متفاوت به ترتیب زیر است (Blisset and Rowson, 2012):



با این حال، خصوصیات شیمیایی خاکستر بادی تحت تأثیر نوع زغال سنگ سوخته‌شده (آنتراسیت، بیتومین، ساب‌بیتومین و لیگنیت) قرار دارد. خاکسترهای بادی حاصل از احتراق لیگنیت و ساب‌بیتومین، در مقایسه با خاکسترهای حاصل از احتراق آنتراسیت و بیتومین، حاوی مقادیر بالاتری از CaO و MgO و SO₃ و مقادیر کمتری SiO₂ و Al₂O₃ هستند (Cho et al., 2005).

در جدول ۱-۲، نقش نوع زغال‌سنگ در ترکیبات شیمیایی خاکستر بادی نشان داده شده است (Cho et al., 2005). خلاصه‌ای از داده‌های مربوط به ترکیب شیمیایی خاکستر بادی در مناطق مختلف نیز در جدول ۲-۲ آورده شده است. جدول ۲-۲ نشان می‌دهد که علاوه بر اختلاف قابل توجه در ترکیب شیمیایی خاکستر بادی در مناطق گوناگون، در یک منطقه یکسان هم ترکیب شیمیایی آنها با هم متفاوت است (Blisset and Rowson, 2012).

جدول ۱-۲- نقش نوع زغال سنگ در ترکیب شیمیایی خاکستر بادی (Cho et al., 2005).

اکسید (درصد وزنی)	بیتومین	ساب بیتومین	لیگنیت
SiO ₂	۲۰-۶۰	۴۰-۶۰	۱۵-۴۵
Al ₂ O ₃	۵-۳۵	۲۰-۳۰	۱۰-۲۵
Fe ₂ O ₃	۱۰-۴۰	۴-۱۰	۴-۱۵
CaO	۱-۱۲	۵-۳۰	۱۵-۴۰
MgO	۰-۵	۱-۶	۳-۱۰
Na ₂ O	۰-۴	۰-۲	۰-۶
K ₂ O	۰-۳	۰-۴	۰-۴
SO ₃	۰-۴	۰-۲	۰-۱۰

جدول ۲-۲- ترکیب شیمیایی خاکستر بادی در مناطق مختلف (Blisset and Rowson, 2012).

اکسید (درصد وزنی)	اروپا	ایالات متحده	چین	هند	استرالیا
SiO ₂	۲۸/۵-۵۹/۷	۳۷/۸-۵۸/۵	۳۵/۶-۵۷/۲	۵۰/۲-۵۹/۷	۴۸/۸-۶۶
Al ₂ O ₃	۱۲/۵-۲۵/۶	۱۹/۱-۲۸/۶	۱۸/۸-۵۵	۱۴-۳۲/۴	۱۷-۲۷/۸
Fe ₂ O ₃	۲/۶-۲۱/۲	۶/۸-۲۵/۵	۲/۳-۱۹/۳	۲/۷-۱۴/۴	۱/۱-۱۳/۹
CaO	۰/۵-۲۸/۹	۱/۴-۲۲/۴	۱/۱-۷	۰/۶-۲/۶	۲/۹-۵/۳
MgO	۰/۶-۳/۸	۰/۷-۴/۸	۰/۷-۴/۸	۰/۱-۲/۱	۰/۳-۲
Na ₂ O	۰/۱-۱/۹	۰/۳-۱/۸	۰/۶-۱/۳	۰/۵-۱/۲	۰/۲-۱/۳
K ₂ O	۰/۴-۴	۰/۹-۲/۶	۰/۸-۰/۹	۰/۸-۴/۷	۱/۱-۲/۹
P ₂ O ₅	۰/۱-۱/۷	۰/۱-۰/۳	۱/۱-۱/۵	۰/۱-۰/۶	۰/۲-۳/۹
TiO ₂	۰/۵-۲/۶	۱/۱-۱/۶	۰/۲-۰/۷	۱-۲/۷	۱/۳-۳/۷
MnO	۰/۰۳-۰/۲	-	-	۰/۵-۱/۴	-

شکل ذرات خاکستر بادی تابع دمای احتراق و سرعت سرد شدن آن است (Tomeczeh and Palugniok, 2002). خاکستر بادی از ذرات بسیار ریز که غالباً کروی شکل و توخالی می‌باشند تشکیل شده است. مواد کربن‌دار، ذرات گوشه‌دار را تشکیل می‌دهند. اندازه ذرات خاکستر بادی زغال‌سنگ در حد سیلت است. سطح ویژه این ماده از ۱۷۰ تا ۱۰۰۰ متر مربع بر کیلوگرم متغیر است. رنگ خاکستر نیز ممکن است از قهوه‌ای مایل به زرد تا خاکستری مایل به سیاه متغیر باشد که به مقدار کربن نسوخته موجود در آن بستگی دارد (Wang, 2008).

۲-۵-۱-۱- کاربردهای خاکستر بادی در تصفیه پساب‌های صنعتی

سالانه حدود ۵۰۰ میلیون تن خاکستر بادی در جهان تولید می‌شود. از کل خاکستر بادی تولید شده در سال، تنها حدود ۲۵ درصد از آن به طور مستقیم مورد استفاده قرار می‌گیرد (Wang, 2008). کارایی خاکستر بادی ناشی از خواص ژئوتکنیکی خاکستر بادی (وزن مخصوص، نفوذپذیری، زاویه شکست داخلی، استحکام و تثبیت) آن است (Ahmaruzzamau, 2010). همچنین به دلیل خاصیت پوزولانی و شکل کروی آن، خاکستر بادی به یک افزودنی مطلوب و با ارزش در تولید بتون و سیمان تبدیل شده است (Cho et al., 2005). با این حال سرعت افزایش تقاضا برای کاربردهای ذکر شده بسیار کمتر از نرخ افزایش تولید آن است، بنابراین نگرانی‌ها در مورد مشکلات دورریزی خاکستر بادی در حال افزایش است. از آن‌جا که خاکستر بادی یک ماده قلیایی است، در صورت اضافه شدن به آب، pH آب را به ۱۰ تا ۱۳ می‌رساند و در این شرایط، بار سطحی آن منفی می‌شود، از این رو می‌تواند یون‌های فلزی را از طریق فرآیندهای الکترواستاتیکی یا رسوب‌دهی از محلول آبی حذف نماید (Cho et al., 2005). به همین دلیل، استفاده از خاکستر بادی به عنوان جاذب برای تصفیه پساب‌های صنعتی و حذف فلزات سنگین از این پساب‌ها اخیراً بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Soco and Kalemekiewicz, 2013).

۲-۵-۱-۲- مروری بر استفاده از خاکستر بادی به عنوان جاذب فلزات سنگین

گانگولی و همکاران (Gangoli et al., 1975)، استفاده از خاکستر بادی برای حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی را برای اولین بار در سال ۱۹۷۵ گزارش کردند. نتایج نشان می‌دهد که خاکستر بادی توانایی حذف یون‌های سرب، مس، منگنز و کروم را از آب‌های آلوده و پساب‌های صنعتی دارد.

پاندی (Panday, 1985) از خاکستر بادی، برای حذف مس از محلول‌های آبی استفاده کرد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که حذف مؤثر مس توسط خاکستر بادی، به غلظت مس، pH و دما بستگی دارد.

پاپاچریستو و همکاران (Papachristou et al., 1985)، جذب انتخابی یون‌های فلزی مختلف (Pb, Na, K, Mg, Ca, Cu, Cd, Mn, Hg, Cr, Fe) توسط دو نوع متفاوت از خاکستر بادی زغال‌سنگ را بررسی کرده‌اند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که مقدار حذف یون‌های سرب توسط هر ۱۰۰ گرم خاکستر بادی، ۱۹ میلی‌اکی‌والان می‌باشد.

یاداوا و همکاران (Yadava et al., 1987)، حذف کادمیم از محلول آبی توسط خاکستر بادی را بررسی کرده‌اند. حذف کادمیم از محلول با گذشت زمان افزایش پیدا کرده و زمان تعادل، ۲ ساعت برآورد شده است.

مطالعه آپاک و همکاران (Apak et al., 1996)، نشان می‌دهد که خاکستر بادی، جاذبی مناسب برای حذف رادیونوکلوئیدهای استرانسیم و سزیم است. بالاترین مقدار جذب سزیم در pH خنثی رخ می‌دهد، در حالی که جذب استرانسیم در pH بالاتر از ۸ افزایش می‌یابد. حذف سزیم به شدت با افزایش قدرت یونی کاهش می‌یابد، در حالی که جذب استرانسیم با افزایش قدرت یونی، افزایش نشان می‌دهد.

آیالا و همکاران (Ayala et al., 1998)، جذب سطحی کادمیم و مس توسط خاکستر بادی را بررسی کردند. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که ظرفیت جذب با کاهش غلظت اولیه فلزات افزایش می‌یابد. نتایج بدست آمده در این تحقیق همچنین نشان می‌دهد که وجود قدرت یونی بالا یا غلظت بالای یون‌های کلر و کلسیم اثر قابل توجهی در جذب سطحی این فلزات ندارد.

بیات (Bayat, 2002)، حذف کروم و کادمیم از محلول آبی با استفاده از خاکستر بادی را مورد مقایسه قرار داده است. در این تحقیق اثر زمان، pH محلول و ترکیب شیمیایی خاکستر بر فرآیند حذف بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که خاکستر بادی ظرفیت جذب بالاتری برای کادمیم در مقایسه با کروم دارد.

بیات (Bayat, 2002a)، حذف کروم و کادمیم با استفاده از خاکستر بادی لیگنیت و کربن فعال - شده را مقایسه کرده است. نتایج نشان می‌دهد که خاکستر بادی به اندازه کربن فعال مؤثر می‌باشد. پارامترهای مورد مطالعه در این پژوهش، طول مدت تماس، pH، دما، غلظت اولیه یون‌های فلزی و مقدار خاکستر بادی بودند.

بانرجی و همکاران (Banerjee et al., 2003)، جذب سطحی یون‌های فلزی نیکل، روی، کروم و جیوه بر سطح خاکستر بادی و خاکستر بارگذاری شده با آلومینیم و آهن را مطالعه کردند. خاکسترهای بارگذاری شده، ظرفیت جذب بالاتری را برای همه یون‌ها در مقایسه با خاکستر بادی اصلاح نشده نشان می‌دهد.

آلینور (Alinor, 2007)، حذف یون‌های سرب و مس از محلول‌های آبی توسط خاکستر بادی زغال‌سنگ را مورد بررسی قرار داده است. بر اساس نتایج بدست آمده در این پژوهش، به طور کلی، میزان جذب یون‌های سرب و مس توسط خاکستر بادی با افزایش pH افزایش می‌یابد.

ستین و پهلوان (Cetin and Pehlivan, 2007)، کارایی خاکستر بادی و کربن فعال را در حذف نیکل و روی از محلول‌های آبی مقایسه کردند. مطالعات سینتیک جذب نشان می‌دهد که بعد از گذشت یک ساعت، فرآیند جذب نیکل و روی توسط دو جاذب به تعادل می‌رسد. بالاترین مقدار حذف فلز بستگی به pH محلول دارد و با افزایش غلظت نیکل و روی، مقدار حذف آنها کاهش پیدا می‌کند. کارایی خاکستر بادی در حذف فلزات، با افزایش مقدار کلسیم بهبود می‌یابد.

شارما و همکاران (Sharma et al., 2008)، پتانسیل خاکستر بادی جهت حذف کروم از پساب‌ها را بررسی کردند. فرآیند حذف به شدت تابع pH محلول است. بالاترین مقدار حذف (۸۹/۱۲٪) در pH=۲/۵ رخ داده است. مقایسه جاذب استفاده‌شده در این تحقیق با دیگر جاذب‌های غیرمرسوم نشان می‌دهد که خاکستر بادی جاذب سودمندی است و می‌تواند برای تصفیه پساب حاوی فلزات به ویژه کروم استفاده شود.

ایتسکاس و همکاران (Itskos et al., 2010)، از خاکستر بادی برای حذف یون‌های کروم، کادمیم، مس، نیکل، سرب و روی از پساب‌های صنعتی استفاده کردند. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که خاکستر بادی غنی از کلسیم، مقدار بالاتری از نیکل، مس، سرب و روی را حذف می‌کند و خاکستر بادی غنی از سیلیسیم، کروم را بهتر از سایر یون‌های فلزی حذف می‌کند.

شیام و همکاران (Shyam et al., 2013)، حذف یون‌های سرب، نیکل و کروم از محلول‌های آبی توسط خاکستر بادی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که حذف فلزات سنگین توسط خاکستر بادی به غلظت اولیه فلز، مقدار جاذب، زمان برهم‌کنش و pH محلول بستگی دارد. همچنین، خاکستر بادی توانایی بالایی در حذف یون‌های سرب، نیکل و کروم از آب‌های آلوده دارد.

بر اساس مطالعات انجام گرفته بر روی خاکستر بادی، جذب یون‌های فلزی توسط خاکستر بادی، به غلظت اولیه فلزات، زمان برهم کنش، pH محلول و مقدار جاذب بستگی دارد.

۲-۵-۲- گل قرمز

در سراسر جهان، سالانه حدود ۹۰ میلیون تن گل قرمز، به عنوان باطله‌ی جامد باقی مانده بعد از هضم کانسنگ بوکسیت تولید می‌شود (Kumar, 2006). با توجه به منشأ، کیفیت و ترکیب شیمیایی بوکسیت، حجم گل قرمز به دست آمده متفاوت است. معمولاً تولید یک تن آلومینا، با تولید ۰/۶ تا ۲/۵ تن گل قرمز همراه است (Liu et al., 2009). اضافه شدن قلیا در طول فرایند پالایش آلومینا، باعث به شدت قلیایی شدن گل قرمز باقی مانده می‌شود (Sushil and Batra, 2008). pH متوسط گل قرمز، ۱۰ تا ۱۳ گزارش شده است (Liu et al., 2007). به دلیل ماهیت به شدت قلیایی، نمکی و سدیک گل قرمز، قبل از استفاده از آن به عنوان جاذب، نیاز به خنثی سازی دارد. فرایند خنثی سازی، pH گل قرمز را به ۸ تا ۸/۵ می‌رساند (Zhou and Haynes, 2010).

۲-۵-۲-۱- نحوه تولید و خصوصیات گل قرمز

بوکسیت، مهم ترین کانسنگ عنصر آلومینیم است که در صنعت آلومینیم سازی از آن استفاده می‌شود. کانسنگ بوکسیت، حاوی مقادیر قابل توجهی از کانی‌های ژپس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$)، بوهمیت ($\text{AlO}(\text{OH})$)، اکسیدهای آهن، کائولن ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) و مقادیر کمی آناتاز (TiO_2) می‌باشد. فرایندهای پالایش آلومینیم، بسته به ترکیب شیمیایی کانسنگ بوکسیت متنوع است. در ۹۵ درصد موارد، در تولید آلومینا از فرایند بایر استفاده می‌شود. این فرایند برای بوکسیت با کیفیت پایین، به ویژه بوکسیت با درصد پایین سیلیس و کانسنگ آلونیت استفاده می‌شود. در این فرایند، بوکسیت پودر می‌شود و مایع سوزآور همراه با مقدار کمی آهک اضافه می‌شود. این مخلوط در دمایی حدود ۱۰۰ درجه سانتی گراد نگه داشته می‌شود. در این مرحله سلیس زدایی اولیه صورت می‌گیرد. پس از آن بوکسیت با محلول هیدروکسید سدیم هضم می‌شود؛ در نتیجه آلومینا به هیدروکسید آلومینیم

تبدیل می‌شود. اجزای دیگر بوکسیت حل نمی‌شود و گل قرمز بعد از فیلتر کردن محلول، تشکیل می‌شود (Liu et al., 2011). در صورتی که کانسنگ بوکسیت حاوی مقادیر قابل توجهی سیلیس باشد، در این صورت به منظور بالا بردن بازده پالایش، از روش سینیرینگ استفاده می‌شود و یا ترکیبی از فرایند بایر و تکلیس جایگزین فرایند بایر می‌شود (Liu et al., 2007; Liu et al., 2009). با توجه به تنوع فرایندهای پالایش و نیز تنوع ترکیب کانسنگ‌های بوکسیت، ترکیب گل قرمز بسیار متفاوت است (Poulin et al., 2008). آنالیزهای شیمیایی نشان می‌دهد که گل قرمز از سیلیسیم، آهن، کلسیم، تیتانیم و ترکیبات فرعی (سدیم، پتاسیم، کروم، وانادیم، نیکل، باریم، مس، منگنز، سرب و روی) تشکیل شده است (Liu et al., 2007; Wang et al., 2008). گل قرمز به شدت دانه‌ریز است، به نحوی که متوسط اندازه ذرات گل قرمز کمتر از ۱۰ میکرون می‌باشد. اجزای گل قرمز تحت شرایط بازیک به دلیل یونیزه شدن گروه‌های هیدروکسیل، مقدار قابل توجهی بار الکتریکی منفی را حمل می‌کنند (Chvedov et al., 2001). مساحت سطح ویژه (BET^1) گل قرمز از ۷/۳ تا ۳۴/۵ متر مربع بر گرم متغیر است (Snars and Gilkes, 2009) که با استفاده از برخی روش‌های اصلاحی می‌توان آن را افزایش داد (Sushil and batra, 2008; Atun and Hisarli, 2000). به همین دلایل بیان می‌شود که گل قرمز می‌تواند به عنوان جاذبی مفید برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرد (Pradhan et al., 1998).

۲-۵-۲-۲- روش‌های خنثی‌سازی گل قرمز

منظور از خنثی‌سازی، رساندن pH ماده مورد نظر به مقدار بهینه ۸ است. در pH بهینه، سدیم آزاد می‌شود و بدین ترتیب pH جاذب به خنثی نزدیک می‌شود و در این شرایط فلزات سمی موجود در گل قرمز به شکل انحلال‌ناپذیر درمی‌آیند (Hanahan, 2004; Glenister and Thornber, 1985). گل قرمز باطله‌ای به شدت قلیایی و خطرناک برای محیط‌زیست است. تاکنون روش‌های گوناگونی جهت

¹ Brunauer-Emmelt-Teller

خنثی‌سازی آن انجام گرفته که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: خنثی‌سازی با اسید، اصلاح با CO_2 ، سینترینگ، آبخویی زیستی و خنثی‌سازی با آب شور.

خنثی سازی با اسید: هزینه استفاده از این روش بالاست. آبی که از شستشوی گل قرمز حاصل می‌شود غنی از یون‌های مانند سولفات و کلر است که بدون اصلاح قبلی نمی‌تواند به جریان‌های آبی طبیعت وارد شود.

خنثی سازی با CO_2 : در این روش گاز کربن‌دی‌اکسید با ترکیبات بازیگ گل قرمز واکنش می‌دهد و pH آن را کاهش می‌دهد. در این روش، تنها بخشی از مواد بازیگ توسط CO_2 خنثی می‌شود؛ بنابراین اگرچه pH محلولی که در معرض CO_2 قرار گرفته به سرعت کاهش می‌یابد، ولی در نهایت دوباره pH آن افزایش می‌یابد (Khaitan et al., 2009).

روش سینترینگ: در این روش، مواد بازیگ قابل آبخویی، تثبیت می‌شوند. فرایند سینترینگ در دمای بالا انجام می‌شود، بنابراین مصرف انرژی و سوخت در این روش بالا است.

شستشوی زیستی: در این روش به گل قرمز، بستری از مواد آلی اضافه می‌شود تا میکرو-ارگانیسم‌ها در آن رشد کنند. این میکروارگانیسم‌ها انواع مختلفی از اسیدهای آلی و CO_2 را تولید می‌کنند که باعث خنثی شدن گل قرمز می‌شود (Mussele et al., 1993).

خنثی‌سازی با آب شور^۱: هنگامی که آب شور (آب دریا) به گل قرمز اضافه می‌شود، pH مخلوط به دلیل رسوب کردن هیدروکسیدها، کربنات یا هیدروکسی کربنات‌ها، کاهش می‌یابد (Palmer et al., 2010). به طور متوسط، آب شور دریا حاوی ۹۶۵ گرم آب و ۳۵ گرم انواع نمک است (www. Oceanplasma.org). در روش خنثی‌سازی با آب شور دریا، هیدروکسیدها از سیستم حذف نمی‌شوند، اما مواد بسیار قلیایی و انحلال‌پذیر به موادی با قلیائیت و انحلال‌پذیری کمتر، تبدیل می‌-

^۱ Seawater

شوند. کربنات و بی کربنات موجود در گل قرمز ابتدا با واکنش با کلسیم به شکل آراگونیت و کلسیت در می آید. در اثر خنثی سازی یون های منیزیم و کلسیم، pH به ۸/۵ می رسد و کربنات کلسیم و منیزیم رسوب می کند. یون های هیدروکسیل موجود در گل قرمز در اثر واکنش با منیزیم و تشکیل بروسیت، هیدروکالومیت، هیدروتالکیت و پی آلومینو هیدروکسیت، خنثی می شوند (McCouchie et al., 2000). pH مایعی که در فرایند خنثی سازی گل قرمز به جا می ماند، کمتر از ۹ و قلیائیت آن کمتر از ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر است و به عنوان مایعی بی خطر می توان درباره آن را به محیط دریا تخلیه نمود (Virotec, 2003). بنابراین، استفاده از این روش ارزان و ساده است.

۲-۵-۳- مروری بر استفاده از گل قرمز به عنوان جاذب فلزات سنگین

زبولیس و کیدرس (Zouboulis and Kydros, 1993) نشان داده اند که گل قرمز جاذبی کارآمد برای حذف نیکل از محلول های رقیق می باشد. گل قرمز به عنوان تنظیم کننده قلیائیت عمل می کند و سبب ته نشینی نیکل به شکل هیدروکسیدهای نامحلول می شود.

آپاک و همکاران (Apak et al., 1998)، از گل قرمز برای حذف مس، سرب و کادمیم از محلول های آبی استفاده کرده اند. نتایج این پژوهش نشان می دهد که مقدار جذب به نوع جاذب، دما و غلظت فلز بستگی دارد.

پرادهان (Pradhan, 1999)، از گل قرمز فعال شده به عنوان جاذبی برای حذف کروم از محلول های آزمایشگاهی و پساب های صنعتی استفاده کرد. میزان جذب، تابع ماهیت ناهمگن مکان های جذب روی سطح جاذب است و با افزایش غلظت آنیون ها، حذف کروم توسط گل قرمز افزایش می یابد.

فورمائو و همکاران (Fuhremau et al., 2003, 2004)، از گل قرمز خنثی شده با آب شور (Bauxol)، بوکسول فعال شده با اسید و بوکسل ترکیب شده با سولفات آهن و آلومینیم، برای حذف آرسنیک استفاده کرده اند. نتایج این پژوهش ها نشان می دهد که اسیدشویی و گرمادهی، بازدهی حذف

آرسنیک توسط گل قرمز را افزایش می‌دهد. اضافه کردن سولفات آلومینیم و آهن، از حذف آرسنیک جلوگیری می‌کند. بوکسول فعال شده با استفاده از اصلاح ترکیبی اسیدشویی و گرمادهی، تقریباً ۱۰۰٪ از آرسنات ($\text{pH}=4/5$) محلول را با حضور یا بدون حضور یون‌هایی از قبیل سولفات، بی‌کربنات و فسفات، حذف می‌کند.

سانتونا و همکاران (Santona et al., 2006)، جذب فلزات سنگین توسط گل قرمز و گل قرمز اصلاح شده با اسید را مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که جذب سطحی توسط گل قرمز اصلاح شده، برای سه فلز سنگین به این ترتیب است: $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd}$. اصلاح اسیدی گل قرمز با HCl ، ظرفیت جذب گل قرمز را تا ۳۰٪ کاهش می‌دهد.

وانگ و همکاران (Wang et al., 2008)، مروری بر استفاده از گل قرمز در تصفیه آب و پساب برای حذف یون‌های فلزی و شبه‌فلزی را ارائه داده‌اند. بر اساس بررسی‌های این پژوهشگران، گل قرمز جاذبی مطلوب برای حذف یون‌های فلزی و شبه‌فلزی سمی از پساب‌ها است.

ناداراولو و همکاران (Nadaroglu et al., 2010)، حذف مس از آب‌های آلوده را با استفاده از گل قرمز مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق اثر زمان برهم‌کنش، pH محلول و دمای محلول و مقدار جاذب، بر سرعت و مقدار حذف مس بررسی شده است. نتایج آزمایش‌های جذب سطحی نشان می‌دهد که گل قرمز، ظرفیت جذب بالایی برای یون مس دارد و از آن می‌توان به‌عنوان جاذب مس برای پساب‌ها و آب‌های آلوده به فلزات سنگین استفاده کرد.

پلفورد و همکاران (Pullford et al., 2012)، ظرفیت جذب گل قرمز خنثی شده با اسید و گل قرمز خنثی شده با کربنات را در حذف فلزات سنگین بررسی کرده‌اند. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که گل قرمز خنثی شده با کربنات قادر به حذف کرومات از محلول‌های آبی نیست، اما مقدار بالاتری از یون‌های سرب و مس را در مقایسه با گل قرمز خنثی شده با اسید از محلول‌های آبی حذف می‌کند.

ساهو و همکاران (Sahu et al., 2013)، از گل قرمز فعال شده با اسید برای حذف سرب از محلول - های آبی استفاده کرده‌اند. نتایج حاکی از آن است که از میان عوامل مؤثر بر جذب سرب (غلظت اولیه سرب، مقدار جاذب، pH محلول و زمان برهم‌کنش)، pH تأثیر بسزایی بر مقدار جذب سرب توسط گل قرمز فعال شده با HCl از محلول‌های آبی دارد.

مبشرپور و همکاران (Mobasherpour et al., 2014)، حذف سرب از آب‌های آلوده را با استفاده از گل قرمز مورد بررسی قرار داده‌اند. آزمایش‌های جذب سطحی به دو صورت ناپیوسته و پیوسته (ستونی) انجام گرفته است. نتایج آزمایش‌های جذب سطحی ناپیوسته نشان می‌دهد که تعادل بعد از ۲ ساعت برقرار می‌شود و بالاترین مقدار ظرفیت جذب سرب توسط گل قرمز، ۱۸/۸۷ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد.

مروری بر مطالعات پیشین نشان می‌دهد که اصلاح گل قرمز از طریق گرمادهی و خنثی‌سازی با آب شور و اسید، ظرفیت جذب گل قرمز را افزایش می‌دهد. مقدار جاذب، زمان برهم‌کنش، pH محلول، غلظت اولیه یون فلزی و حضور یون‌های دیگر در محلول از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر ظرفیت جذب گل قرمز است. ساختار اسفنجی گل قرمز و جذب فلزات سنگین در کانال‌های و حفره - های موجود در سطح گل قرمز و وجود اکسیدهای آهن و آلومینیم، از عوامل مهم بالابودن ظرفیت جذب گل قرمز است.

فصل سوم: روش انجام تحقیق و تحلیل داده‌ها

۳-۱- مقدمه

مروری بر مطالعات پیشین نشان می‌دهد که گل قرمز و خاکستر بادی زغال سنگ، از جاذب‌های ارزان قیمت و مؤثری هستند که به دلیل حجم زیاد تولید سالانه، می‌توانند به عنوان جایگزینی مناسب برای سایر جاذب‌ها (مانند کربن فعال) در نظر گرفته شوند.

در این مطالعه، کارایی این دو جاذب (به صورت مجزا و ترکیب‌های مختلف آنها) به منظور انتخاب مؤثرترین جاذب، برای حذف سرب از محلول‌های آبی بررسی شد. بعد از انتخاب بهترین گزینه، ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی جاذب مورد مطالعه قرار گرفت و سپس به تشریح آزمایش‌های جذب سطحی ناپیوسته و مهم‌ترین پارامترهای موثر بر فرآیند جذب (pH محلول، زمان برهم‌کنش میان جاذب و جذب‌شونده، غلظت اولیه سرب در محلول، مقدار جاذب، اثر مزاحمت‌های کاتیونی و اثر قدرت یونی) پرداخته شد.

۳-۲- تهیه، آماده‌سازی و خنثی‌سازی جاذب‌ها

گل قرمز مورد استفاده در این مطالعه از کارخانه آلومینیم‌سازی جاجرم (شمال شرق جاجرم) و خاکستر بادی از شرکت زغال سنگ البرز شرقی واقع در شهرستان شاهرود تهیه شد. ابتدا ۵/۰۰ گرم از نمونه‌های گل قرمز و خاکستر بادی، به صورت جداگانه به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی-گراد در آون حرارت داده شد تا رطوبت آنها خارج شود. سپس ترکیب‌های مختلف گل قرمز و خاکستر بادی (با نسبت‌های ۰:۱۰۰، ۲۰:۸۰، ۴۰:۶۰، ۶۰:۴۰، ۸۰:۲۰، ۱۰۰:۰ و وزن کل ۲/۰۰ گرم) تهیه شد.

برای اندازه‌گیری pH ترکیب‌های تهیه شده، از روش وانگ و همکاران (Wang et al., 2008) استفاده شد. ۰/۱۰۰ گرم از هر نمونه با ۱۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای محیط ترکیب شد و به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه همزده شد، سپس سوسپانسیون فیلتر شد و pH محلول باقی‌مانده با pH متر کالیبره شده، مدل YK-2001TC اندازه‌گیری شد. در جدول ۱-۳، مقادیر pH نمونه‌ها ارائه شده است.

جدول ۳-۱- pH ترکیب‌های مختلف گل قرمز و خاکستر بادی						
درصد گل قرمز- درصد خاکستر بادی						
۱۰۰-۰	۸۰-۲۰	۶۰-۴۰	۴۰-۶۰	۲۰-۸۰	۰-۱۰۰	
۱۲/۱	۱۲/۴	۱۲/۵	۱۲/۷	۱۲/۷	۱۳/۰	pH

بر اساس جدول ۱-۳، مقادیر pH سوسپانسیون‌های حاصل از ترکیب‌های مختلف خاکستر بادی و گل قرمز به شدت قلیایی است و با توجه به مقدار استاندارد pH پساب‌ها برای تخلیه به آب‌های سطحی (۸/۵-۶/۵) و چاه‌های جذبی (۹/۰-۵/۰) (سازمان محیط زیست ایران، ۱۳۷۳)، انجام فرایند خنثی‌سازی برای تمام نمونه‌ها ضروری است. جهت خنثی‌سازی و کاهش pH ترکیبات تا مقادیر خنثی، یکبار از آب مقطر و یکبار از آب شور دریا (دریای خزر) به نسبت ۱ به ۲۰ (جامد به مایع) استفاده شد (Genc et al., 2003). pH سوسپانسیون‌های تهیه شده با آب شور دریا، بعد از ۳۰ دقیقه همزدن به حد مطلوب (۷/۵-۸/۰) رسید، در حالی که pH سوسپانسیون‌های تهیه شده با آب مقطر، بعد از ۲۴ ساعت همزدن و چندین بار شستشو همچنان در محدوده قلیایی (۹/۵-۱۱) قرار داشت؛ بنابراین با توجه به خنثی‌شدن سریع‌تر pH نمونه‌ها با استفاده از آب شور، در این پژوهش از روش خنثی‌سازی با آب شور دریا استفاده شد. در نهایت سوسپانسیون‌های تهیه شده با آب شور از کاغذ فیلتر واتمن ۴۲ عبور داده شد و مواد جامد باقی‌مانده بر روی کاغذ صافی، به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شد. جامدهای حاصل به عنوان جاذب سرب مورد بررسی اولیه قرار گرفتند تا جاذب نهایی از میان آن‌ها انتخاب شود.

۳-۳- تهیه محلول استاندارد سرب

بر اساس رابطه زیر، برای تهیه محلول استاندارد سرب (۱۰۰۰ mg/l)، مقدار ۱/۵۹ گرم نیترات سرب (Pb(NO₃)₂) در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد:

$$Pb(NO_3)_2(g) = \frac{(MW_{Pb(NO_3)_2})}{M_{(Pb)}} \quad (۱-۳)$$

در رابطه ۱-۳، MW جرم مولکولی (برحسب گرم بر مول) و M جرم اتمی (برحسب گرم بر مول) می باشد. از طریق رقیق کردن محلول استاندارد و با کمک رابطه (۲-۳)، محلول های سرب با غلظت های مختلف تهیه شد:

$$M_1V_1=M_2V_2 \quad (۲-۳)$$

که در این رابطه M₁ غلظت محلول استاندارد (۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر)، M₂ غلظت محلول مورد نظر (بر حسب میلی گرم بر لیتر)، V₁ حجمی که از محلول استاندارد برداشته می شود (بر حسب میلی لیتر) و V₂ حجم مورد نیاز از محلول مورد نظر (بر حسب میلی لیتر) می باشد. pH محلول استاندارد سرب اندازه گیری شد که ۵/۲ بدست آمد، در آزمایش های جذب سطحی این مقدار pH به عنوان pH اولیه، مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۴- انتخاب موثرترین ترکیب گل قرمز و خاکستر بادی به عنوان

جاذب

برای انتخاب جاذب نهایی، یک گرم از نمونه های تهیه شده با ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر (با توجه به غلظت متوسط سرب در پساب های صنعتی که ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر بیان شده است ([www. okinternational. org](http://www.okinternational.org))) در دمای محیط ترکیب شد. سوسپانسیون های حاصل بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه قرار داده شدند. پس از گذشت ۱ ساعت، سوسپانسیون ها به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شدند تا فاز مایع از جامد

جدا شود. بعد از فیلتر کردن هر نمونه با کاغذ واتمن ۴۲، غلظت سرب در محلول باقی مانده با دستگاه جذب اتمی مدل Solarr S Series آزمایشگاه تجزیه مواد معدنی دانشکده معدن دانشگاه شاهرود، اندازه گیری شد. حد آشکارسازی دستگاه برای سرب ۰/۰۰۵ میلی گرم می باشد. درصد حذف سرب از طریق رابطه ۳-۳ محاسبه شد:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3-3)$$

در این رابطه R درصد حذف، C_0 غلظت اولیه سرب در محلول و C_e غلظت یون سرب در محلول پس از آزمایش جذب سطحی است.

نتایج درصد حذف یون سرب توسط جاذب های تهیه شده، در جدول ۳-۲ نشان داده شده است. با توجه به جدول، نمونه با نسبت ۰-۱۰۰ خاکستر بادی- گل قرمز با ۹۹/۸ درصد حذف، جاذب قوی-تری نسبت به نمونه های مورد آزمایش دیگر به شمار می رود؛ بنابراین گل قرمز خنثی شده با آب شور به عنوان جاذب نهایی مورد استفاده در این مطالعه، انتخاب شد.

جدول ۳-۲- تأثیر ترکیب های مختلف گل قرمز و خاکستر بادی بر راندمان حذف سرب (غلظت اولیه سرب ۱۰۰ mg/l)

درصد گل قرمز- درصد خاکستر بادی	۰-۱۰۰	۲۰-۸۰	۴۰-۶۰	۶۰-۴۰	۸۰-۲۰	۱۰۰-۰
غلظت سرب پس از آزمایش جذب (mg/l)	۰/۲	۰/۹	۰/۹	۱/۰	۰/۹	۱۷/۰
درصد حذف سرب (R%)	۹۹/۸۰	۹۹/۱۰	۹۹/۱۰	۹۹/۰۰	۹۹/۱۰	۸۳/۰۰

۳-۵- تهیه جاذب بارگذاری شده

برای درک بهتر سازوکار جذب سرب توسط گل قرمز خنثی شده با آب شور، علاوه بر تعیین خصوصیات فیزیکوشیمیایی جاذب قبل از جذب سرب، بعد از جذب سرب هم آنالیزهای FTIR و SEM/EDX بر روی جاذب بارگذاری شده انجام شد (Sahu et al., 2013). برای تهیه جاذب

بارگذاری شده، یک گرم از جاذب مورد مطالعه با ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی-گرم بر لیتر در دمای آزمایشگاه در ارلن مایر ترکیب شد. سوسپانسیون تهیه شده، به مدت ۱ ساعت همزده شد و بعد از ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شدن با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه با کاغذ واتمن ۴۲ فیلتر شد. جامد باقی مانده بر روی فیلتر، در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت در آون خشک شد و به عنوان جاذب بارگذاری شده در آزمایشها مورد استفاده قرار گرفت. pH محلول بعد از انجام آزمایش جاذب، برای بررسی های بیشتر اندازه گیری شد که برابر با ۶/۵ است.

۳-۶- خصوصیات فیزیکوشیمیایی جاذب

فرایند جاذب، پدیده ای سطحی است که سرعت و مقدار (به ازای واحد وزن جاذب) آن، تابعی از مساحت سطح ویژه، ترکیب شیمیایی و کانی شناسی، بافت، تخلخل و مورفولوژی جاذب است (Sarkar and Acharya., 2006). برای تعیین ترکیب شیمیایی جاذب، بررسی کانی شناسی جاذب، بررسی گروه های عاملی، مورفولوژی سطح و تعیین ترکیب عنصری، به ترتیب از دستگاه های طیف-سنجی پرتو اشعه ایکس^۱ مدل Axios FAST، طیف سنجی پراش اشعه ایکس^۲ مدل Bruker D8، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۳ مدل VERTEX 70، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ مدل S-3400 N و طیف سنجی پراش انرژی اشعه ایکس^۵ استفاده شد. این آزمایش ها توسط آزمایشگاه مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران انجام گرفت.

۳-۶-۱- آنالیز XRF

نتایج آنالیز XRF نمونه جاذب در جدول ۳-۳ آورده شده است. همانطور که مشخص است، جاذب عمدتاً از اکسیدهای آهن (۲۰/۴۷٪)، کلسیم (۲۰/۰۸٪)، آلومینیم (۱۹/۶۷٪)، سیلیسیم (۱۵/۷۵٪)،

^۱ X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF)

^۲ X-Ray Diffraction Spectroscopy (XRD)

^۳ Fourier Transform Infrared (FTIR)

^۴ Scanning Electron Microscope (SEM)

^۵ Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)

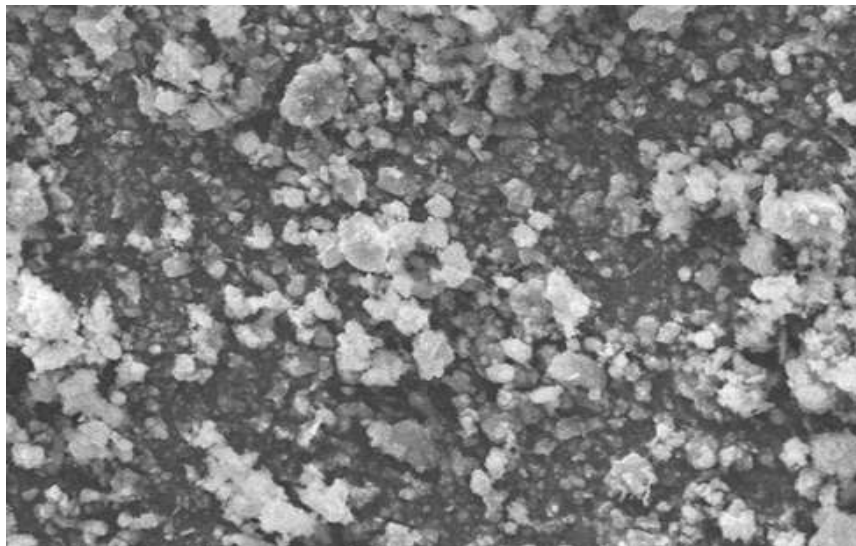
تیتانیم (۶/۰۱٪) و سدیم (۲/۴۴٪) تشکیل شده است. اکسیدهای آهن، آلومینیم، سیلیسیم و کلسیم که بیشترین سهم را در ترکیب شیمیایی جاذب مورد مطالعه دارند، از ترکیبات فعال و مؤثر در حذف فلزات سنگین به شمار می‌روند (Santona et al., 2006).

جدول ۳-۳- نتایج XRF جاذب قبل از بارگذاری

ترکیبات	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	MgO	SO ₃	K ₂ O	PbO	ZrO ₂	P ₂ O ₅
درصد	۴۷/۰	۰۸/۰	۶۷/۰	۷۴/۰	۰۱/۶	۴۴/۲	۹۷/۰	۳۷/۰	۳۵/۰	۲۳/۰	۱۷/۰	۱۶/۰

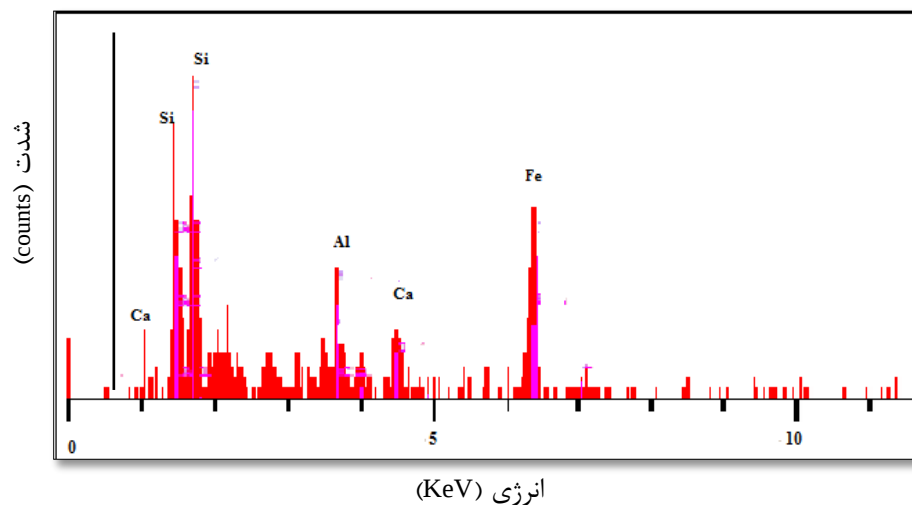
۳-۶-۲- آنالیز SEM/EDX

برای تعیین مورفولوژی سطح جاذب و ترکیب عنصری آن به طور همزمان، از آنالیز SEM/EDX استفاده شد. دستگاه EDX بخشی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) است. تصاویر SEM و EDX جاذب مورد استفاده در این تحقیق، قبل و بعد از بارگذاری در شکل‌های ۳-۱ و ۳-۲ نشان داده شده است. تصویر SEM جاذب قبل از بارگذاری، نشان می‌دهد که جاذب از ذراتی با اشکال و اندازه‌های متفاوت تشکیل شده است. ذرات گردشده عمدتاً بی‌شکل در جاذب، حضور هماتیت در ترکیب کانی‌شناسی جاذب را نشان می‌دهد. فشرده نبودن ذرات، نشان‌دهنده تخلخل بالای جاذب است. پیک‌های ظاهر شده در تصویر EDX جاذب پیش از بارگذاری نشان می‌دهد که جاذب عمدتاً از عناصر آلومینیم، سیلیسیم، آهن و کلسیم تشکیل شده است که تأییدی بر نتایج XRF می‌باشد. تصویر SEM جاذب بارگذاری شده، نشان دهنده‌ی حضور ذرات ریز براقی بر روی ذرات گردشده است که بیان‌کننده حضور یون‌های سرب در سطح جاذب است (Sahu et al., 2013). داده‌های EDX جاذب بارگذاری شده نیز حضور سرب در ترکیب جاذب را تأیید می‌کند.



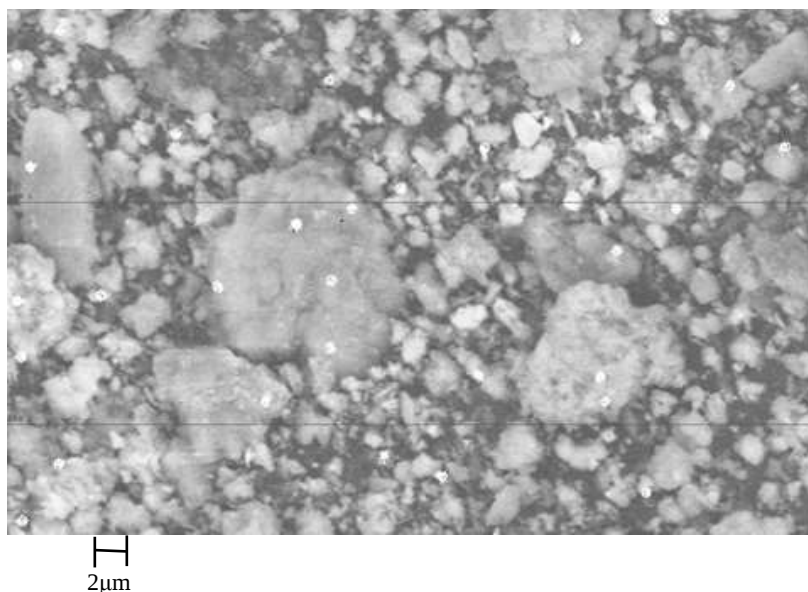
(الف)

2μm

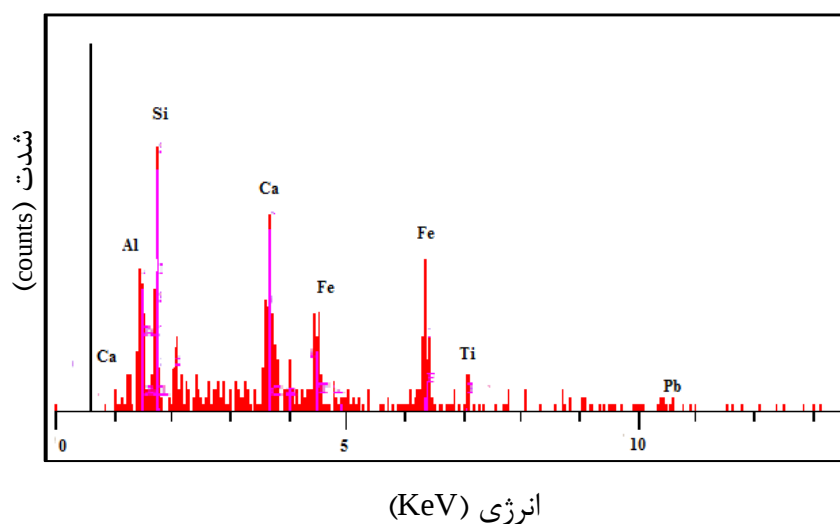


(ب)

شکل ۳-۱ - تصاویر SEM (الف) و EDX (ب) جاذب قبل از بارگذاری



(الف)



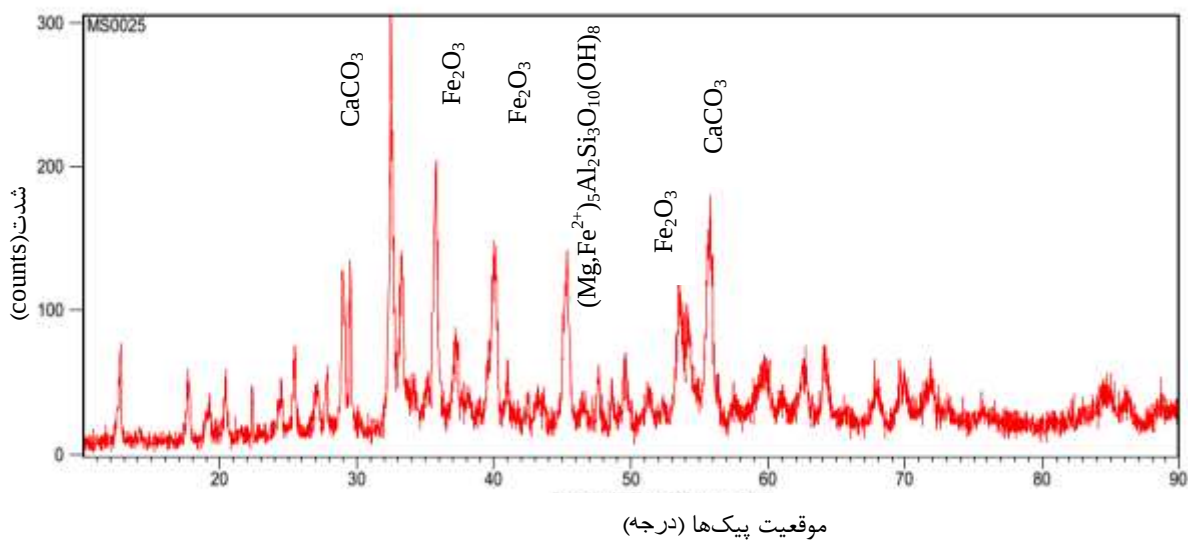
(ب)

شکل ۳-۲ - تصاویر الف (SEM) ب (EDX) جاذب بعد از بارگذاری

۳-۶-۳ - آنالیز XRD

روش پراش پرتو ایکس، ابزاری قدرتمند برای بررسی ماهیت بلوری مواد به شمار می‌رود. اگر ماده مورد مطالعه بلوری باشد، پیک‌های واضحی ظاهر خواهد شد. الگوی پراش پرتو ایکس جاذب مورد استفاده در این پژوهش، در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. عدم حضور پیک‌های تیز نشان می‌دهد که قسمت عمده جاذب مورد استفاده از مواد آمورف تشکیل شده است که از خصوصیات یک جاذب

خوب است (Madhava et al., 2008). براساس شکل ۳-۳، مهم‌ترین کانی‌های موجود در جاذب شامل هماتیت (Fe_2O_3)، کلسیت (CaCO_3) و کلینوکلر $(\text{Mg,Fe}^{2+})_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ می‌باشد. هماتیت از اجزای مؤثر یک ماده برای حذف یون‌های فلزی به شمار می‌آید (Santona et al., 2006) و کلینوکلر دارای عامل هیدروکسیل (OH) هستند که اصلی‌ترین عامل برای جذب سطحی ترکیبات محلول بر روی سطح جامد می‌باشد (Itskos, 2010).



شکل ۳-۳- الگوی پراش پرتو ایکس جاذب قبل از بارگذاری

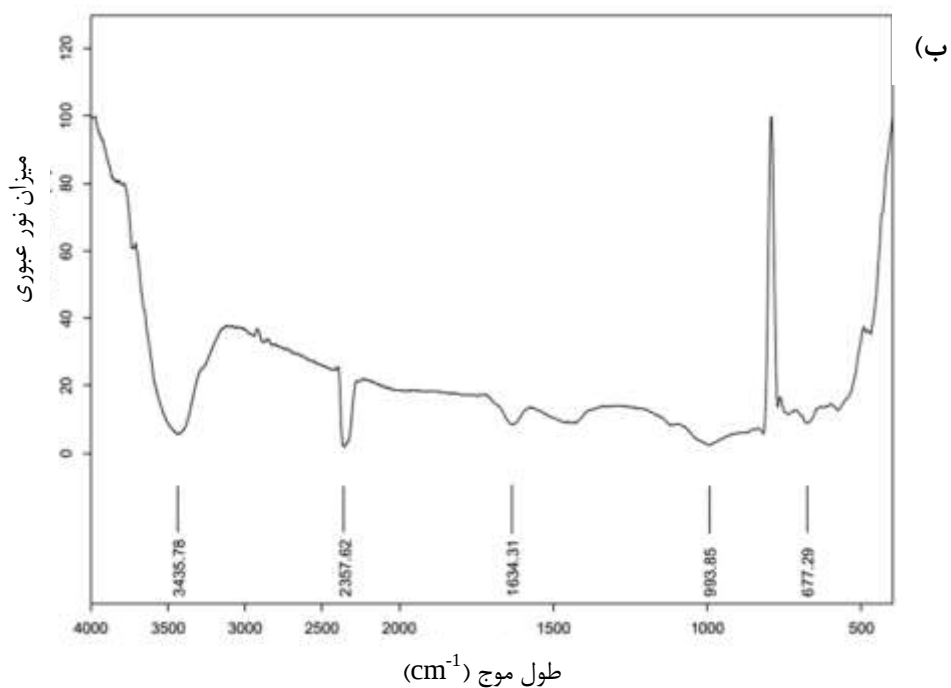
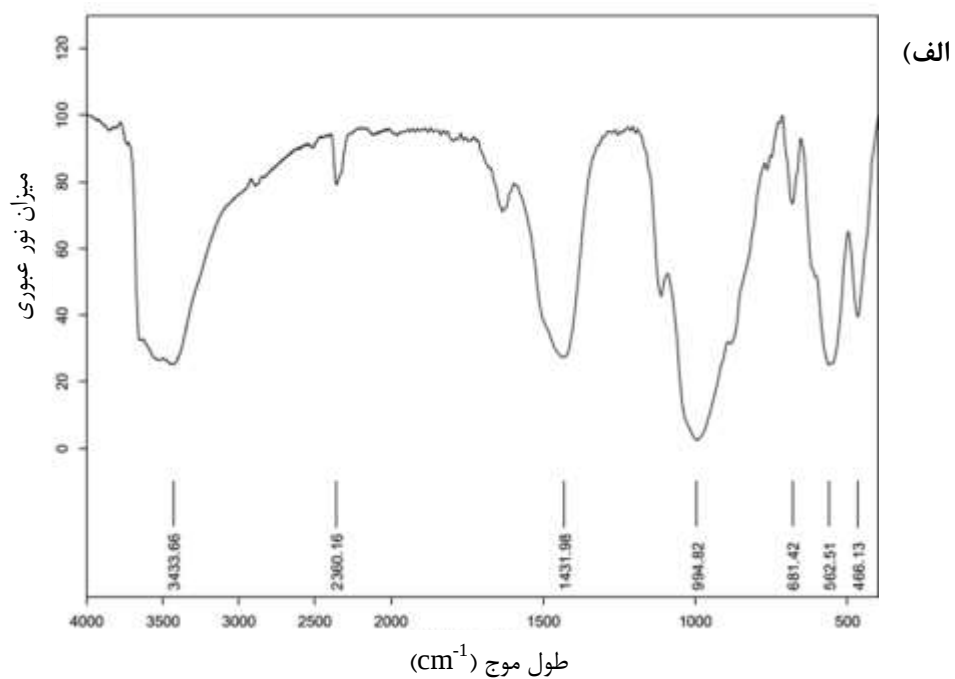
۳-۶-۴- آنالیز FTIR

برای درک بهتر ترکیب جاذب و تأیید نتایج حاصل از XRD، از نمونه جاذب در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ هرتز طیف FTIR گرفته شد. از این آنالیز برای بررسی گروه‌های عاملی و مطالعه سازوکار اتصال ماده جذب شونده بر روی ماده جاذب استفاده می‌شود (Sarkar and Acharya, 2006). به منظور بررسی تفاوت فرکانس ارتعاشات گروه‌های عاملی جاذب قبل و بعد از بارگذاری، طیف پراکنش FTIR جاذب قبل و بعد از بارگذاری مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳-۴). در جدول ۳-۴ نیز

مشخصات مربوط به موقعیت‌های FTIR جاذب، قبل و بعد از بارگذاری آورده شده است. موقعیت باندها در هر دو طیف، بسیار شبیه به هم هستند. حرکت جزئی در باندها بعد از فرآیند جذب به این معنی است که گروه‌های عاملی مرتبط به آن باند در فرآیند جذب سهیم بوده و برهم‌کنش شیمیایی با ماده جذب شونده (یون سرب) داشته‌اند (Mohan and Gandhimathi, 2009).

باندهای پهن ظاهرشده در طول موج $3600-3100\text{ cm}^{-1}$ ، به ارتعاشات انبساطی پیوند O-H و جذب آب مربوط می‌باشد (Soco et al, 2013). باند مربوط به طول موج $1634/21\text{ cm}^{-1}$ در جاذب بارگذاری شده به ارتعاشات خمشی H-O-H مولکول‌های H_2O جذب‌شده بین‌لایه‌ای، مرتبط است (Smiciklos, 2014). باندهای $2360/16\text{ cm}^{-1}$ در جاذب بارگذاری نشده و باند $2357/62\text{ cm}^{-1}$ در جاذب بارگذاری شده به دلیل وجود گاز دی‌اکسیدکربن در سیستم اندازه‌گیری است (Sahu et al., 2013). باند $1431/98\text{ cm}^{-1}$ در جاذب بارگذاری نشده به دلیل ارتعاشات انبساطی O-C-O است که حضور گروه‌های کربناته را تأیید می‌کند (Smiciklas, 2014). باندهای $994/82\text{ cm}^{-1}$ در جاذب بارگذاری نشده و $993/85\text{ cm}^{-1}$ در جاذب بارگذاری شده، به ارتعاشات انبساطی متقارن پیوندهای Si-O-Si و T-O-Si (T=Si;Al) مرتبط هستند. باندهای $681/62\text{ cm}^{-1}$ و $677/29\text{ cm}^{-1}$ (به ترتیب در جاذب بارگذاری نشده و بارگذاری شده) ارتعاشات انبساطی باندهای Al-O را نشان می‌دهد. باندهای $562/51\text{ cm}^{-1}$ و $466/13\text{ cm}^{-1}$ در جاذب بارگذاری نشده، به ترتیب به دلیل ارتعاشات انبساطی پیوندهای Fe-O و ارتعاشات خمشی (T=Si;Al)T-O می‌باشد (Sahu et al., 2013). با توجه به شکل ۳-۴، در جاذب بارگذاری شده، باندهای $1431/98\text{ cm}^{-1}$ ، $562/51\text{ cm}^{-1}$ و $466/16\text{ cm}^{-1}$ حذف شده است که احتمالاً به دلیل انحلال بخشی از کلسیم کربنات، اکسیدهای آلومینیم، آهن و سیلیسیم موجود در جاذب، در طول فرآیند جذب سطحی است. افزایش pH (تغییر pH از ۵/۲ به ۶/۵ بخش ۳-۳ و ۳-۵) بعد از فرایند جذب، تأییدی بر این موضوع است (Mohan and Gandhimathi, 2009). تغییر موقعیت در باندهای مربوط به پیوندهای Si-O و Al-O و گروه‌های هیدروکسیل نشان می‌دهد

که اکسیدهای آلومینیم و سیلیسیم و نیز گروه عاملی هیدروکسیل از اجزای فعال جاذب به شمار می- آیند که در جذب سطحی یون سرب شرکت می کنند.



شکل ۳-۴ - طیف FTIR جاذب الف) قبل از بارگذاری جاذب ب) بعد از بارگذاری جاذب

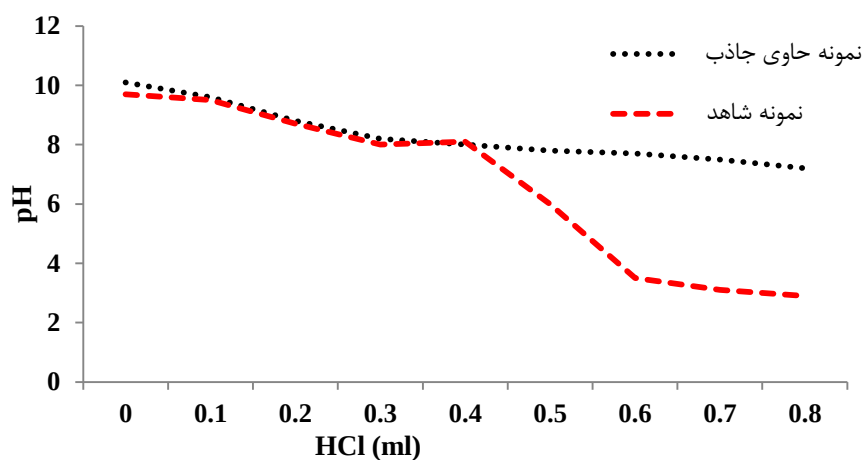
جدول ۳-۴- محل و مشخصه پیک‌های طیف FTIR

محل پیک در جاذب بارگذاری نشده (cm^{-1})	محل پیک در جاذب بارگذاری شده (cm^{-1})	مشخصه پیک
۳۴۳۳/۶۶	۳۴۳۵/۷۸	ارتعاشات انبساطی O-H
۲۳۶۰/۱۶	۲۳۵۷/۶۲	سیستم CO_2
-	۱۶۳۴/۳۱	ارتعاشات خمشی H-O-H
۱۴۳۱/۹۸	-	ارتعاشات انبساطی O-C-O
۹۹۴/۸۲	۹۹۳/۸۵	ارتعاشات انبساطی Si-O-Si
۶۸۱/۶۲	۶۷۷/۲۹	ارتعاشات انبساطی Al-O
۵۶۲/۵۱	-	ارتعاشات انبساطی Fe-O
۴۶۶/۱۳	-	ارتعاشات خمشی T-O

۳-۶-۵- نقطه بار الکتریکی صفر جاذب (PZC)

در مطالعات جذب سطحی، تعیین نقطه بار الکتریکی صفر جاذب بسیار حائز اهمیت است. نقطه بار الکتریکی صفر به pH ای اشاره می‌کند که در آن، چگالی بار الکتریکی بر روی سطح، برابر صفر باشد؛ بنابراین در pH کمتر از PZC، بار سطح جاذب مثبت و در pH بیشتر از آن، بار سطح جاذب منفی است. pH_{PZC} جاذب مورد مطالعه به روش واکروس و همکاران (Vakros et al., 2002) تعیین شد. در این روش ۵۰/۰ گرم از ماده جاذب با ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول کلرید سدیم ۰/۱ مولار و ۵۰/۰ میلی‌لیتر هیدروکسید سدیم ۱/۰ مولار ترکیب شد. این مخلوط به مدت یک شب در دمای آزمایشگاه نگهداری شد تا pH آن ثابت شود. سپس این سوسپانسیون با HCl ۱/۰ مولار تیترا شد. pH سوسپانسیون بعد از اضافه کردن هر ۰/۱ میلی‌لیتر اسید و همزدن به مدت ۳۰ دقیقه (برای اطمینان از ثابت شدن pH)، ثبت گردید.

نمونه شاهد هم مانند روش ذکر شده ولی بدون حضور جاذب تهیه و تیتراژ شد. بر اساس شکل ۳-۵، محل برخورد منحنی تغییرات pH مرتبط با نمونه واقعی و منحنی تغییرات pH نمونه شاهد، نشان دهنده pH_{PZC} جاذب مورد مطالعه است. همانطور که مشخص است، pH_{PZC} جاذب برابر با ۸/۰ است که نشان می‌دهد در pH کمتر از ۸، بار سطحی جاذب مورد مطالعه مثبت و در pH بیشتر از ۸، بار سطحی جاذب منفی است.



شکل ۳-۵- نمودار تعیین PZC جاذب

۳-۷- مطالعات زیست‌محیطی جاذب

از آنجا که گل‌قرمز احتمالاً خود حاوی عناصر بالقوه سمی است، امکان دارد که در طول فرآیند جذب برخی از عناصر مضر وارد محلول شوند و آبی که فرایند پاکسازی روی آن انجام می‌شود، بیشتر دچار آلودگی شود. همچنین ممکن است در هنگام دورریزی جاذب در لندفیل‌ها، عناصر خطرناک از جاذب آزاد شود و به محیط‌زیست آسیب برساند. به همین دلیل بررسی‌های اولیه بر روی محلول و جامد باقی‌مانده بعد از آزمایش جذب سطحی، انجام شد.

برای بررسی امکان آزادسازی یون‌های فلزی از جاذب در طول فرآیند جذب سطحی، پس از انجام آزمایش جذب (برهم‌کنش ۱/۰۰ گرم از جاذب با ۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب ($pH=5/2$) در طی ۱ ساعت همزدن و سپس فیلتر کردن (بخش ۳-۴)) محلول به آزمایشگاه

مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران فرستاده شد. غلظت عناصر در این محلول توسط دستگاه ICP-OES مدل Varian Liberty- R تعیین شد. در جدول ۳-۵، غلظت عناصر در محلول در مقایسه با استانداردهای تخلیه پساب‌های صنعتی (سازمان محیط زیست ایران، ۱۳۷۳) ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که غلظت عناصر نقره، آرسنیک، برلیوم، کادمیم، کبالت، مس، آهن، منگنز، مولیبدن، سرب، سلنیم و وانادیم زیر حد آشکارسازی دستگاه هستند. غلظت عناصر آلومینیم، بور، باریم، کلسیم، لیتیم، منیزیم و روی، پایین‌تر از حد استاندارد ارائه شده توسط سازمان محیط‌زیست ایران است؛ بنابراین، محلول باقی‌مانده پس از کاربرد روش جذب سطحی را می‌توان به آب‌های سطحی و یا در چاه‌های جذبی تخلیه کرد.

جدول ۳-۵- مقایسه غلظت عناصر در محلول باقی مانده بعد از جذب با استاندارد تخلیه پساب (سازمان محیط زیست ایران ۱۳۷۳)

حد آشکارسازی دستگاه (mg/l)	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	Li	Mg	Mn	Mo	Pb	Se	V	Zn
۰/۰۲	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۲
نتایج	b.d.l.	۰/۳۹	b.d.l.	۰/۰۶	b.d.l.	b.d.l.	۶۷	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	۰/۰۹	۵	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
استاندارد تخلیه به آبهای سطحی (mg/l)	۱	۵	۰/۱	۲	۵	۰/۱	۷۵	۰/۱	۱	۱	۳	۲/۵	۱۰۰	۱	۰/۰۱	۱	۱	۰/۱	۲
استاندارد تخلیه به چاه جذبی (mg/l)	۰/۱	۵	۰/۱	۱	۱	۱	—	۰/۱	۱	۱	۳	۲/۵	۱۰۰	۱	۰/۰۱	۱	۰/۱	۰/۱	۲

یکی از روش‌های ارزیابی زیست‌محیطی جاذب که توسط سازمان حفاظت محیط زیست امریکا (USEPA, 1996) ارائه شده است، استفاده از روش^۱ TCLP است. از این روش برای بررسی پتانسیل مواد جامد در آزاد کردن آلاینده‌های شیمیایی در محیط‌های لندفیل استفاده می‌شود. برای انجام این روش، جاذب بارگذاری شده به نسبت ۱ به ۲۰ (جامد به مایع) با آب مقطر مخلوط شد و pH آن با استفاده از استیک اسید به ۲/۸۸ رسید. سوسپانسیون حاصل به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۲۳ درجه سانتیگراد همزده شد. بعد از سانتریفیوژ و جدا کردن فاز جامد از مایع توسط کاغذ فیلتر واتمن ۴۲، محلول حاصل برای اندازه‌گیری غلظت عناصر با دستگاه ICP-OES، به آزمایشگاه مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران فرستاده شد. مقایسه غلظت عناصر با استاندارد TCLP (جدول ۳-۶) نشان می‌دهد که غلظت تمامی عناصر مورد بررسی، از مقدار استاندارد TCLP کمتر است؛ بنابراین جاذب مورد مطالعه در دسته مواد خطرناک به شمار نمی‌رود. مواد خطرناک به موادی گفته می‌شود که غیرقابل تجزیه و سمی بوده و تهدیدی برای سلامت انسان و ارگانیسم‌های زنده به شمار می‌آیند (Genc et al., 2003).

جدول ۳-۶- مقایسه غلظت عناصر آزاد شده از جاذب بعد از استفاده از آن در فرایند جذب با استاندارد TCLP (USEPA, 1996)

عناصر	نتایج (mg/l)	استاندارد (mg/l)
As	<۵	۵
Ba	<۰/۱	۱۰۰
Be	<۰/۰۵	۰/۱
Cd	<۰/۱	۱
Cr	۰/۸	۵
Hg	<۱	۰/۲
Ni	<۰/۱	۷
Pb	۱/۵	۵
Se	<۵	۱
Ag	<۰/۱	۵

^۱ The Toxicity Characteristic Leaching Procedure

۳-۸- آزمایش‌های جذب سطحی

تمام آزمایش‌های جذب به شکل ناپیوسته، در دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد) و در ارلن مایر ۱۰۰ میلی‌لیتری انجام شد. همچنین، حجم محلول‌های حاوی سرب، در تمام آزمایش‌ها ۵۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. برای تنظیم pH محلول‌ها، از اسید نیتریک ۰/۱ مولار و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار استفاده شد (Cetin and Pehlivan, 2007). پس از انجام هر مرحله آزمایش، با استفاده از دستگاه سانتیفریوژ با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه در مدت ۲۰ دقیقه بخش جامد سوسپانسیون از بخش مایع جدا شد. سپس محلول با استفاده از کاغذ فیلتر ۴۲ واتمن از جاذب جدا شده و غلظت سرب در آن، با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل Varian 220Z، آزمایشگاه مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران اندازه‌گیری شد. درصد حذف سرب از رابطه ۳-۱ و ظرفیت تعادلی جذب سرب توسط جاذب، از رابطه ۳-۴ بدست آمد:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)v}{m} \quad (3-4)$$

در این رابطه، q ظرفیت جذب یا مقدار یون جذب‌شده (بر حسب میلی‌گرم بر گرم)، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی یون سرب در محلول (بر حسب میلی‌گرم بر لیتر)، v حجم محلول (بر حسب لیتر) و m جرم جاذب (بر حسب گرم) است.

۳-۸-۱- بررسی اثر تغییرات pH غلظت یون سرب در محلول

قبل از بررسی تأثیر تغییرات pH محلول‌های حاوی سرب بر میزان جذب این یون توسط جاذب و بهینه‌سازی pH، لازم است دو مسأله مورد بررسی قرار گیرد:

۱- میزان رها شدن سرب از جاذب با تغییر pH محلول

۲- میزان ته‌نشین شدن سرب از محلول با تغییر pH محلول

۳-۸-۱-۱- بررسی میزان رها شدن سرب از جاذب با تغییر pH

برای بررسی اثر تغییرات pH بر مقدار سرب رها شده از جاذب در طول فرآیند جذب، ۵ ارلن مایر با حجم ۱۰۰ میلی لیتر انتخاب کرده و به هر کدام ۱ گرم جاذب و ۵۰ میلی لیتر آب مقطر با pH های متفاوت (۳/۰، ۵/۰، ۷/۰، ۹/۰، ۱۱/۰) اضافه شد. بعد از ۱ ساعت همزدن با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه، سوسپانسیون فیلتر شد و غلظت سرب در محلول های حاصل توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. مقدار سرب رها شده از جاذب در pH های مختلف، در جدول ۳-۷ نشان داده شده است. طبق جدول ۳-۷، جاذب در $pH=3/0$ بیشترین مقدار رهاسازی یون سرب را دارد (۰/۵ میلی گرم بر لیتر) و با افزایش pH مقدار سرب رها شده از جاذب کاهش می یابد.

۳-۸-۱-۲- بررسی میزان ته نشین شدن سرب از محلول با تغییر pH

از آنجا که تغییر pH محلول بر یونیزاسیون ماده حل شده (سرب) اثر می گذارد، برای تعیین مقدار سرب ته نشین شده در pH های متفاوت و تعیین راندمان واقعی حذف سرب توسط جاذب، غلظت سرب در نمونه های نیترا سرب (با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و حجم ۵۰ میلی لیتر) بدون جاذب در pH های ۳/۰، ۵/۰، ۷/۰، ۹/۰ و ۱۱/۰، توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. غلظت سرب حل شده در pH های مختلف، در جدول ۳-۷ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که در pH های اسیدی (۳ تا ۵)، غلظت سرب در محلول بالا است (۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) و با افزایش pH به سمت مقادیر خنثی و قلیایی، غلظت کاهش می یابد، به گونه ای که در $pH=11$ غلظت سرب به ۵/۸۸ میلی گرم بر لیتر کاهش یافته است. این امر نشان دهنده رسوب یون سرب به شکل هیدروکسید سرب می باشد، بنابراین بر اساس غلظت سرب رها شده از جاذب و غلظت سرب حل شده با تغییر pH، غلظت واقعی سرب، که در واکنش جذب سطحی شرکت می کند، قابل محاسبه است (جدول ۳-۷).

جدول ۳-۷- تأثیر pH بر مقدار یون سرب به صورت محلول و سرب رهاشده از جاذب

pH	غلظت سرب رهاشده	غلظت یون سرب حل	غلظت واقعی سرب در محلول اولیه
	از جاذب به آب مقطر (mg/l)	شده بدون جاذب (mg/l)	(mg/l)
۳/۰	۰/۵	۱۰۰	۱۰۰/۵
۵/۰	۰/۱۳	۱۰۰	۱۰۰/۱۳
۷/۰	b.d.l.	۲۷/۳۴	۲۷/۳۹
۹/۰	b.d.l.	۲۳/۱۱	۲۳/۱۶
۱۱/۰	b.d.l.	۵/۸۸	۵/۹۳

b.d.l.: زیر حد آشکارسازی دستگاه جذب اتمی (۰/۰۰۵ میلی گرم)

۳-۸-۱-۳- بهینه سازی pH

بعد از مطالعه تأثیر تغییرات pH بر غلظت سرب حل شده و سرب رها شده از جاذب و بدست آوردن غلظت واقعی سرب در محلول اولیه، اثر مقادیر متفاوت pH (۳/۰، ۵/۰، ۷/۰، ۹/۰، ۱۱/۰) بر جذب سطحی یون های سرب، مورد بررسی قرار گرفت. از آن جایی که پس از اضافه کردن جاذب، pH محلول افزایش می یابد، تنظیم مقادیر pH، قبل از اضافه کردن جاذب صورت گرفت.

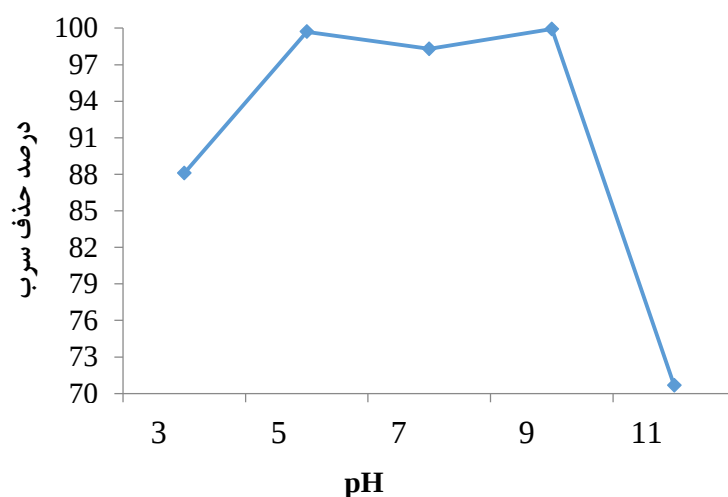
برای بدست آوردن pH بهینه برای فرایند جذب، حجم محلول، غلظت سرب، جرم جاذب، زمان همزدن، سرعت همزدن و دما ثابت نگه داشته شد و پارامتر pH به عنوان متغیر در نظر گرفته شد؛ بنابراین، ۵۰ میلی لیتر محلول های با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب با pH های متفاوت، به ۱/۰۰ گرم جاذب در دمای آزمایشگاه اضافه شد. سوسپانسیون های حاصل به مدت ۱ ساعت با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه هم زده شدند. پس از سانتریفیوژ کردن سوسپانسیون ها به مدت ۲۰ دقیقه و با سرعت

۳۵۰۰ دور بر دقیقه، غلظت سرب در محلول فیلتر شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

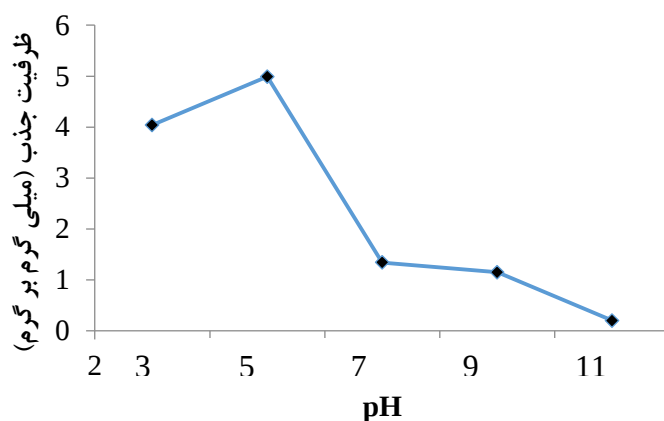
بر اساس شکل‌های ۳-۶ و ۳-۷ و جدول ۳-۸، با افزایش pH از ۳ به ۵، درصد حذف از ۸۸/۳۶٪ به ۹۹/۷٪، و ظرفیت جذب از ۴/۳۹ به ۴/۹۹ میلی گرم بر گرم افزایش می‌یابد. در pH های ۵ تا ۹، درصد حذف تقریباً ثابت می‌باشد، در حالی که ظرفیت جذب با افزایش pH از ۵ به ۷، به شدت کاهش می‌یابد. با تغییر pH از ۹ به ۱۱، درصد حذف سرب و ظرفیت جذب، به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. پایین‌تر بودن راندمان حذف سرب در pH ۳، به حضور یون‌های هیدروژن در محیط مربوط می‌شود، زیرا یون‌های هیدروژن در رقابت با یون‌های سرب، با مکان‌های فعال سطح ذرات جاذب و به ویژه گروه عاملی OH واکنش می‌دهند (Wang et al., 2008). از دلایل دیگر کمتر بودن راندمان حذف در pH های اسیدی، حضور کلسیت در ترکیب اصلی جاذب است (شکل ۳-۳). کلسیت در pH های کمتر از ۵ حل می‌شود، این امر باعث کم شدن مساحت سطح ویژه جاذب و کاهش راندمان حذف می‌شود (Mohan and Gandhimathi, 2009). با افزایش pH از ۵ تا ۹، یون سرب به دلیل افزایش غلظت OH⁻ در محلول، به صورت Pb(OH)₂ درآمده و رسوب می‌کند که باعث ثابت ماندن راندمان حذف و کاهش ظرفیت جذب سرب می‌شود. با افزایش pH به ۱۱، به دلیل افزایش حضور هیدروکسید سدیم در محلول و رقابت یون‌های سدیم با سرب برای اشغال مکان‌های فعال سطح ذرات جاذب، راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب به شدت کاهش یافته است. با توجه به مطالبی که بیان شد، pH=۵ به عنوان pH بهینه برای آزمایش‌های جذب سطحی انتخاب گردید.

جدول ۳-۸- تأثیر pH بر راندمان حذف سرب و ظرفیت جذب

pH	غلظت واقعی سرب در محلول اولیه (mg/l)	غلظت سرب پس از آزمایش جذب (mg/l)	درصد حذف	ظرفیت جذب (mg/g)
۳/۰	۱۰۰/۵	۱۲/۷۰	۸۸/۳۶	۴/۳۹
۵/۰	۱۰۰/۱۳	۰/۳۰	۹۹/۷۰	۴/۹۹
۷/۰	۲۷/۳۹	۰/۴۵	۹۸/۳۵	۱/۳۴
۹/۰	۲۳/۱۶	۰/۰۱	۹۹/۹۳	۱/۱۵
۱۱/۰	۵/۹۳	۱/۷۴	۷۰/۶۵	۰/۲۰



شکل ۳-۶- تأثیر تغییر pH بر راندمان حذف سرب



شکل ۳-۷- تأثیر تغییر pH بر ظرفیت جذب سطحی جاذب

۳-۸-۲- بهینه‌سازی مقدار جاذب

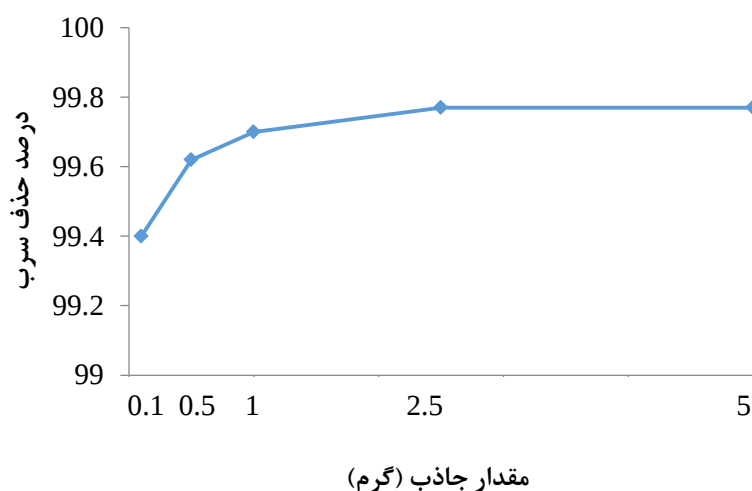
پس از بدست آوردن pH بهینه، اثر مقدار جاذب مورد استفاده بر میزان جذب، مورد بررسی قرار گرفت. مقدار جاذب، پارامتری مهم در تعیین ظرفیت جذب فلز می‌باشد، با افزایش مقدار جاذب مکان‌های جذب در دسترس برای جذب شونده، افزایش می‌یابد و جذب بهتر صورت می‌گیرد (Nadaroglu et al., 2010).

در این مرحله حجم محلول، غلظت سرب، زمان همزدن، سرعت همزدن، دما و pH (pH بهینه) ثابت در نظر گرفته شد و مقدار جاذب به عنوان پارامتر متغیر مورد بررسی قرار گرفت؛ بنابراین برای بررسی اثر مقدار جاذب بر راندمان حذف سرب و ظرفیت جذب، از مقادیر متفاوت جاذب (۰/۱۰، ۰/۵۰، ۱/۰۰، ۲/۵۰ و ۵/۰۰ گرم) در محلولی با غلظت سرب ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH بهینه (۵/۰) و زمان برهم‌کنش ۱ ساعت استفاده شد. در جدول ۳-۹، میزان حذف سرب و ظرفیت جذب برای مقادیر مختلف جاذب ارائه شده است.

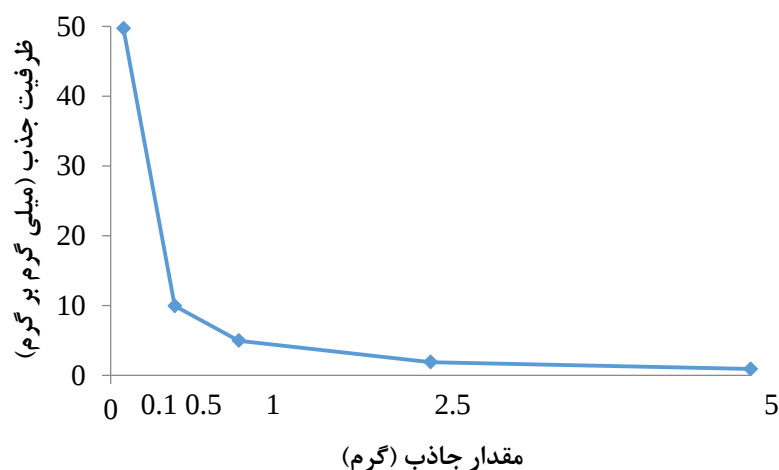
جدول ۳-۹- تأثیر مقدار جاذب بر راندمان حذف سرب و ظرفیت جذب

مقدار جاذب (g)	غلظت واقعی سرب در محلول اولیه (mg/l)	غلظت سرب پس از آزمایش جذب (mg/l)	درصد حذف	ظرفیت جذب (mg/g)
۰/۱۰	۱۰۰/۱۳	۰/۶۰	۹۹/۴۰	۴۹/۷۰
۰/۵۰	۱۰۰/۱۳	۰/۳۸	۹۹/۶۳	۹/۹۶
۱/۰۰	۱۰۰/۱۳	۰/۳۰	۹۹/۷۰	۴/۹۸
۲/۵۰	۱۰۰/۱۳	۰/۲۳	۹۹/۷۷	۱/۹۰
۵/۰۰	۱۰۰/۱۳	۰/۲۳	۹۹/۷۷	۰/۹۰

شکل ۳-۸ و ۳-۹ نیز تأثیر افزایش مقدار جاذب بر درصد حذف و ظرفیت جذب یون‌های سرب را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ تا ۵ گرم، درصد حذف یون‌های سرب از ۹۹/۴۰ به ۹۹/۷۷ افزایش می‌یابد، زیرا در صورت ثابت بودن غلظت یون‌های سرب در محلول، افزایش مقدار جاذب باعث افزایش مساحت سطحی یا افزایش تعداد مکان‌های جذب سطحی می‌شود و در نتیجه پتانسیل جذب سطحی افزایش می‌یابد. با این حال با افزایش بیش از ۰/۵ گرم از جاذب، تغییر قابل ملاحظه‌ای در درصد حذف سرب مشاهده نمی‌شود. ثابت شدن درصد حذف و کاهش ظرفیت جذب از ۴۹/۷ به ۰/۹ میلی گرم بر گرم عمدتاً به دلیل اشباع نشدن مکان‌های جذب در طی فرآیند جذب، اختلاط ذرات جاذب و هم‌پوشانی مکان‌های فعال می‌باشد که به کاهش مساحت سطح مؤثر منجر می‌شود (Sahu et al., 2013)، بنابراین مقدار ۰/۵ گرم از جاذب، به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب شد.



شکل ۳-۸- تأثیر تغییر مقدار جاذب بر راندمان حذف سرب



شکل ۳-۹- تأثیر تغییر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب سطحی جاذب

۳-۸-۳- بهینه سازی زمان انجام واکنش

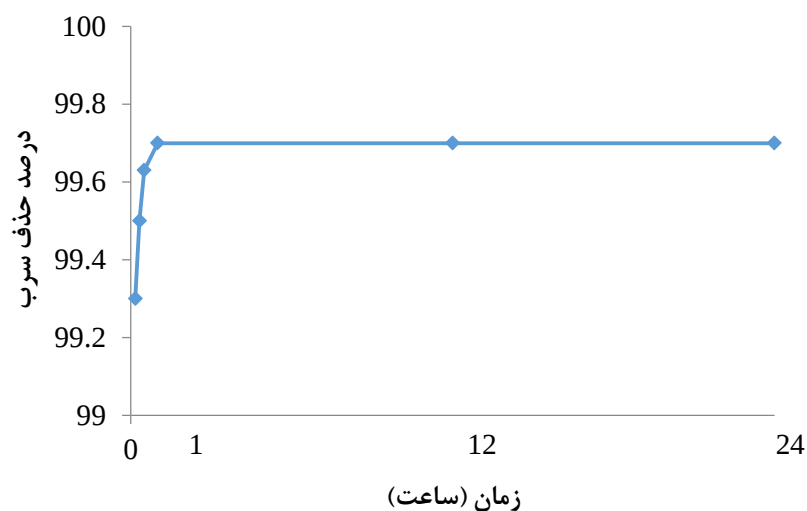
زمان برقراری تعادل در آزمایش‌های جذب سطحی زمانی است که در آن، تمام مکان‌های جذبی واقع در سطح جاذب توسط ماده جذب‌شونده اشغال شده است و پس از آن با گذشت زمان، غلظت ماده جذب‌شونده در فاز محلول تغییر نمی‌کند (Ahmaruzzaman, 2011). تعیین این زمان، در کاهش زمان انجام فرآیند و جلوگیری از برگشت ماده جذب‌شده به فاز محلول بسیار اهمیت دارد.

برای بررسی زمان برهم‌کنش بهینه، حجم محلول، غلظت سرب، زمان همزدن، سرعت همزدن و دما ثابت نگه داشته شد و از pH بهینه (۵) و مقدار بهینه جاذب (۰/۵ گرم) استفاده شد. در این مرحله زمان واکنش، به عنوان متغیر در نظر گرفته شد؛ بنابراین، با تغییر در زمان واکنش از ۱۰ دقیقه تا ۲۴ ساعت در محلولی با غلظت سرب ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار بهینه جاذب (۰/۵ گرم) در pH بهینه (۵) بررسی شد. نتایج حاصل از بررسی تأثیر زمان بر راندمان حذف سرب و ظرفیت جذب در جدول ۳-۱۰ ارائه شده است. بر اساس شکل ۳-۱۰ و شکل ۳-۱۱، درصد حذف سرب و ظرفیت جذب با گذشت زمان افزایش می‌یابد. در ابتدای انجام آزمایش، سرعت جذب بسیار بالا است، به طوری که بخش اعظمی از حذف (۹۹/۳۰ درصد) در ۱۰ دقیقه اول مرحله جذب رخ داده است.

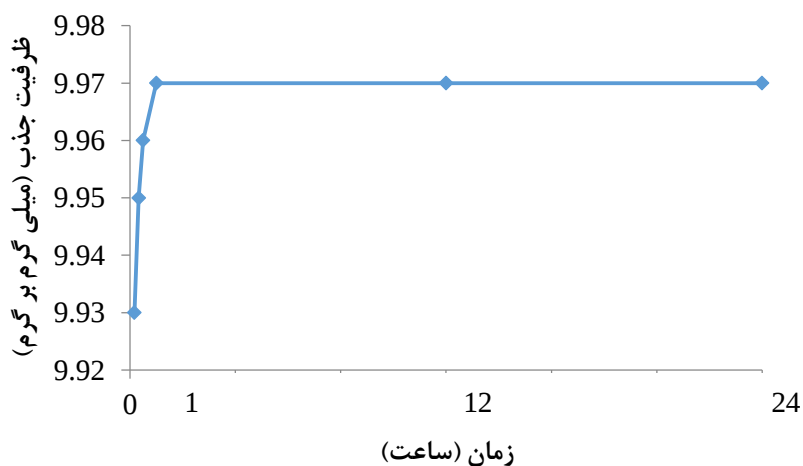
پس از گذشت ۳۰ دقیقه تغییر قابل ملاحظه‌ای در میزان درصد حذف مشاهده نمی‌شود، به عبارتی تعادل در سیستم برقرار شده است. تغییر در سرعت حذف به این نکته اشاره دارد که ابتدا درصد بالایی از مکان‌های جذب اشغال نشده و خالی هستند و در حالی که گرادیان غلظت یون سرب در محلول بالا است، یون‌های سرب به راحتی با این مکان‌ها واکنش می‌دهند؛ در نتیجه سرعت جذب نیز بالا است (Sahu et al., 2013). با گذشت زمان (۳۰ دقیقه تا ۲۴ ساعت) به دلیل کاهش مکان‌های جذب موجود در جاذب و کاهش غلظت یون سرب در محلول، سرعت حذف به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد (Mohan and Gandhimathi, 2009). در زمان برقراری تعادل، همه مکان‌های جذب در سطح جاذب اشغال شده‌اند و سرعت جذب با سرعت واجذب برابر است (Sahu et al., 2013)؛ به همین دلیل بعد از زمان ۳۰ دقیقه با افزایش زمان، افزایش قابل توجهی در میزان حذف رخ نداده است. کاهش سرعت حذف به ویژه به سمت پایان زمان آزمایش، احتمالاً نشانگر تشکیل تک لایه‌ای از یون سرب در سطح خارجی جاذب است. پایین‌بودن زمان رسیدن به تعادل از مشخصه‌های یک جاذب مرغوب و اقتصادی می‌باشد (Nadaroglu et al., 2010).

جدول ۳-۱۰- تأثیر زمان واکنش بر راندمان حذف سرب و ظرفیت جذب

زمان برهم‌کنش	غلظت واقعی سرب در	غلظت سرب پس از	درصد حذف	ظرفیت جذب
(h)	محلول اولیه (mg/l)	آزمایش جذب (mg/l)		(mg/g)
۰/۱۶	۱۰۰/۱۳	۰/۷۰	۹۹/۳	۹/۹۳
۰/۳۰	۱۰۰/۱۳	۰/۵۰	۹۹/۵۰	۹/۹۵
۰/۵۰	۱۰۰/۱۳	۰/۳۷	۹۹/۶۳	۹/۹۶
۱/۰۰	۱۰۰/۱۳	۰/۳۰	۹۹/۷۰	۹/۹۷
۱۲/۰۰	۱۰۰/۱۳	۰/۳۰	۹۹/۷۰	۹/۹۷
۲۴/۰۰	۱۰۰/۱۳	۰/۳۰	۹۹/۷۰	۹/۹۷



شکل ۳-۱۰- تأثیر تغییر زمان واکنش بر راندمان حذف سرب



شکل ۳-۱۱- تأثیر تغییر زمان واکنش بر ظرفیت جذب سطحی جاذب

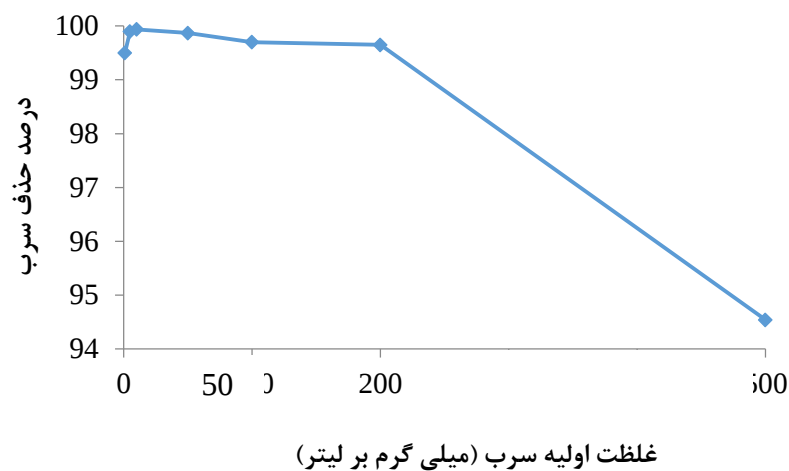
۳-۸-۴- بهینه سازی غلظت اولیه سرب

برای بررسی تأثیر غلظت اولیه یون سرب بر راندمان حذف، از محلول‌های با غلظت‌های مختلف سرب (۱، ۵، ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) با pH بهینه (۵)، مقدار بهینه جاذب (۰/۵ گرم) و زمان بهینه (۳۰ دقیقه) استفاده شد و حجم محلول، زمان همزدن، سرعت همزدن و دما ثابت

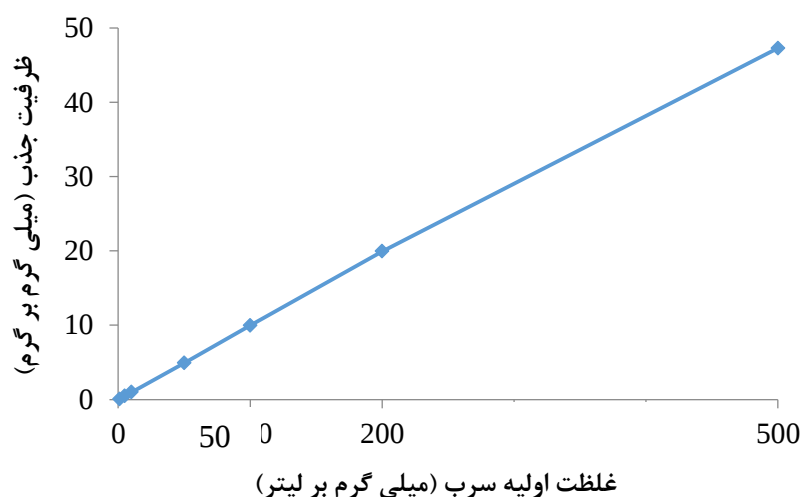
نگه داشته شد. در جدول ۳-۱۱، نتایج حاصل از این بررسی ارائه شده است. نتایج درصد حذف و ظرفیت جذب نشان می‌دهد که در شرایط بهینه به دست آمده می‌توان از محلول با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیز استفاده کرد. بر اساس شکل‌های ۳-۱۲ و ۳-۱۳، با افزایش غلظت اولیه سرب، ظرفیت جذب از ۰/۰۹ به ۴۷/۲۷ میلی‌گرم بر گرم افزایش می‌یابد، ولی درصد حذف از ۹۹/۵۰ به ۹۴/۵۴ درصد کاهش پیدا می‌کند. افزایش غلظت، تا زمانی که سطح و مکان‌های فعال در دسترس توسط ماده جذب شونده اشغال نشود، باعث افزایش ظرفیت جذب می‌گردد، ولی زمانی که تمام این سایت‌ها پر شود، دیگر افزایش غلظت تأثیری بر ظرفیت جذب ندارد (Sahu et al., 2013)، به عبارت دیگر در غلظت پایین سرب، سطح ویژه و مکان‌های جذب در دسترس جاذب بیشتر بوده و یون‌های سرب قادرند با مکان‌های جذب موجود بر سطح جاذب برهم‌کنش داشته باشند و لذا راندمان حذف بیشتر است. با افزایش غلظت اولیه، هرچند مقدار وزنی جذب بالا رفته، اما چون نسبت جاذب به محلول ثابت است، به دلیل اشباع بودن مکان‌های جذب توسط جذب شونده در غلظت‌های بالا، راندمان حذف کاهش می‌یابد.

جدول ۳-۱۱- تأثیر مقدار غلظت اولیه سرب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب

غلظت واقعی سرب در محلول اولیه (mg/l)	آزمایش جذب (mg/l)	درصد حذف	ظرفیت جذب (mg/g)
۱/۱۳	۰/۰۰۵	۹۹/۵۰	۰/۰۹
۵/۱۳	۰/۰۰۵	۹۹/۹۰	۰/۴۹
۱۰/۱۳	۰/۰۰۶	۹۹/۹۴	۰/۹۹
۵۰/۱۳	۰/۰۶۲	۹۹/۸۷	۴/۹۰
۱۰۰/۱۳	۰/۳۰۰	۹۹/۷۰	۹/۹۷
۲۰۰/۱۳	۰/۷۰۰	۹۹/۶۵	۱۹/۹۳
۵۰۰/۱۳	۲۷/۲۷۰	۹۴/۵۴	۴۷/۲۷



شکل ۳-۱۲- تأثیر تغییر غلظت سرب حل شده بر راندمان حذف



شکل ۳-۱۳- تأثیر تغییر غلظت سرب حل شده بر ظرفیت جذب سطحی جاذب

۳-۸-۵- ایزوترم‌های جذب سطحی

ایزوترم‌های جذب، اطلاعات ارزشمندی را در رابطه با بهینه‌سازی استفاده از جاذب‌ها فراهم می‌کند. به کمک ایزوترم‌های جذب، می‌توان میزان تمایل بین ماده جذب‌شونده و جاذب، انرژی پیوند و ظرفیت جذب را در دمای ثابت محاسبه کرد (Febriano et al., 2009). دو معادله‌ای که اغلب جهت توصیف داده‌های آزمایشگاهی جذب سطحی استفاده می‌شود، توسط فرندلیچ (Freundlich, 1906) و

لانگمویر (Langmuir, 1918) ارائه شده است (Ho, 2004; Basha et al., 2008). در این تحقیق نیز برای توصیف داده‌های آزمایشگاهی جذب سطحی سرب توسط گل قرمز خنثی شده با آب شور، از ایزوترم‌های لانگمویر و فرنلیچ استفاده شد.

۳-۸-۵-۱- ایزوترم جذب لانگمویر^۱

لانگمویر (۱۹۱۸) به صورت تئوری، فرایند جذب سطحی در دمای ثابت را به عنوان یک پدیده شیمیایی تشریح کرد. از ایزوترم لانگمویر به طور گسترده در مطالعات جذب سطحی استفاده شده است؛ با این حال باید توجه داشت که ایزوترم لانگمویر جزئیات مکانیسم جذب سطحی را ارائه نمی‌دهد (Liu, 2008). مدل لانگمویر بر فرض‌های زیر استوار است (Sarkar and Acharya, 2006; Febriano et al., 2009):

- جذب سطحی به پوشش تک لایه محدود است.
- مکان‌های جذب یکسان بوده و تنها می‌توانند یک مولکول جذب شونده را در خود جای دهند.
- توانایی جذب مولکول در هر مکان، مستقل از اشغال محل‌های هم‌جوار آن است.
- جذب سطحی برگشت‌پذیر است.
- مولکول‌های جذب شده توانایی جابه‌جا شدن میان سطوح یا واکنش با مولکول‌های همسایه را ندارد.

با در نظر گرفتن این فرضیات، معادله لانگمویر به فرم خطی زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m K_l} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (۵-۳)$$

^۱ Langmuir

در این رابطه، C_{eq} غلظت ماده جذب شونده در محلول (بر حسب میلی گرم بر لیتر) در زمان تعادل، q_{eq} ظرفیت جذب (بر حسب میلی گرم بر لیتر) در زمان تعادل، k_l ثابت لانگمویر (بر حسب یک بر میلی گرم) و q_m بالاترین مقدار جذب توسط جاذب (بر حسب میلی گرم بر گرم) می باشد. با توجه به رابطه بالا، از رسم نمودار C_{eq}/q_{eq} در برابر C_{eq} ، یک خط راست با شیب $1/q_m$ و عرض از مبدا $1/k_l$ بدست می آید.

۳-۸-۵-۲- ایزوترم جذب فرندلیچ^۱

ایزوترم فرندلیچ ماهیت تجربی دارد و از آن برای تشریح فرایند جذب سطحی بر روی سطوح ناهمگن استفاده می شود. در معادله فرندلیچ فرض بر این است که ابتدا مکان های قوی تر اشغال می شوند و قدرت پیوند با افزایش میزان اشغال شدن مکان های جذب، کاهش می یابد (Davis et al., 2003). توسط ایزوترم فرندلیچ می توان جذب سطحی ترکیبات آلی و غیرآلی توسط جاذب های گوناگون را توصیف کرد (Febriano et al., 2009). براساس مدل فرندلیچ، جرم ماده جذب شده بر جرم جاذب تابعی از غلظت ماده حل شده می باشد (Freundlich, 1906). معادله فرندلیچ به شکل زیر نوشته می شود:

$$q_{eq} = k_f C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (۳-۶)$$

در این رابطه، q_{eq} ظرفیت جذب (بر حسب میلی گرم بر گرم) در زمان تعادل، k_f ثابت فرندلیچ مرتبط با ظرفیت جذب (بر حسب میلی گرم بر گرم)، C_{eq} غلظت ماده جذب شونده در محلول (بر حسب میلی گرم بر لیتر) در زمان تعادل و n ، ضریب ناهمگنی است.

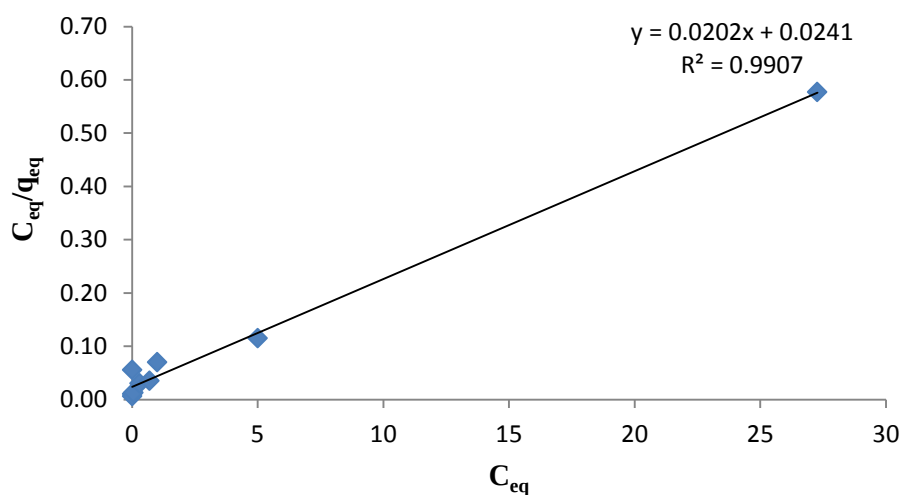
برای رسم نمودار خطی، معادله ی فرندلیچ به صورت لگاریتمی نوشته می شود:

^۱ Freundlich

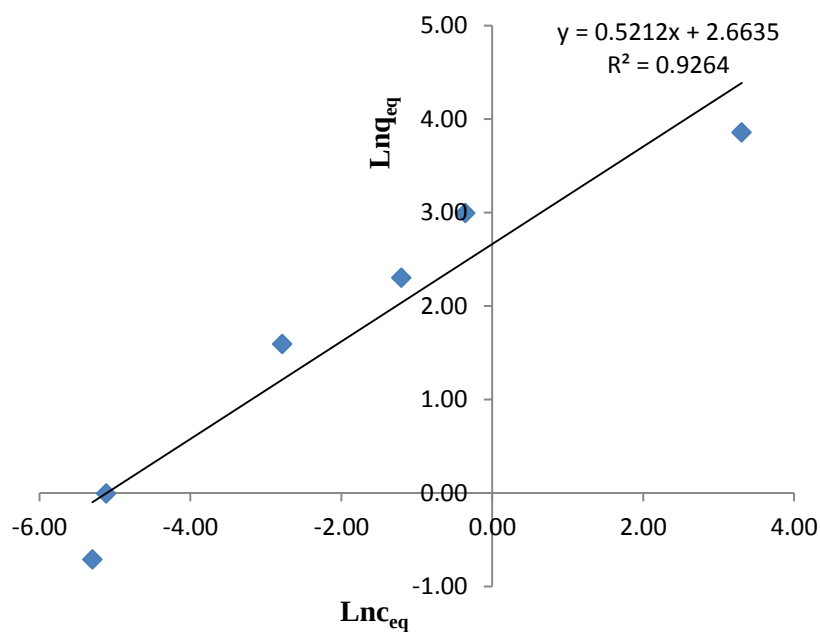
$$\ln q_{eq} = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (7-3)$$

از ترسیم کردن مقادیر لگاریتم q_{eq} در مقابل لگاریتم C_{eq} ، خط راستی به دست می‌آید که شیب آن مساوی با $\frac{1}{n}$ و عرض از مبدا آن لگاریتم K_f می‌باشد. مقدار بالای n ، نشانگر برهم‌کنش‌های قوی‌تر بین جاذب و ماده جذب شونده می‌باشد، در حالی که اگر $\frac{1}{n}$ برابر با یک باشد نشانگر این است که جذب به صورت خطی رخ داده و انرژی جذب برای تمام محل‌ها یکسان است. جذب خطی عموماً در غلظت پایین ماده جذب شونده و بارگیری پایین ماده جاذب، رخ می‌دهد (Site, 2001).

بر اساس داده‌های جدول ۳-۱۱، ایزوترم جذب لانگمویر در شکل ۳-۱۴ و ایزوترم جذب فرنللیچ در شکل ۳-۱۵ آورده شده است. پارامترهای مربوط به این ایزوترم‌ها در جدول ۳-۱۲ ارائه شده است. ثابت‌های ایزوترم‌های جذب با توجه به شیب و عرض از مبدا برازش‌های خطی به دست می‌آید. همانطور که مشاهده می‌شود، مقدار ضریب همبستگی (R^2) در هر دو ایزوترم بالا می‌باشد ($R^2=0/99$) برای ایزوترم لانگمویر و $R^2=0/92$ برای ایزوترم فرنللیچ). این امر نشان می‌دهد که داده‌های آزمایش از هر دو رابطه لانگمویر و فرنللیچ تبعیت می‌کنند، اما با توجه به مقادیر بالاتر R^2 در مدل لانگمویر ($0/99$)، این مدل برازش بهتری بر داده‌های آزمایشگاهی دارد. برازش بهتر داده‌ها با مدل لانگمویر به این نکته اشاره دارد که جذب یون سرب، بیشتر به صورت تک لایه بر سطح جاذب صورت گرفته است.



شکل ۳-۱۴- برازش داده‌های تعادلی با مدل ایزوترم لانگمویر



شکل ۳-۱۵- برازش داده‌های تعادلی با مدل ایزوترم فرنرلیچ

جدول ۳-۱۲- پارامترهای ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فرنرلیچ برای جذب سطحی سرب

ایزوترم لانگمویر	ایزوترم فرنرلیچ
$q_m=49.5(\text{mg/g})$	$K_f=14.34 \text{ mg/g}$
$K_l=0.84(\text{lit/mg})$	$n= 1.92$
$R^2= 0.99$	$R^2= 0.92$

۳-۸-۶- بررسی سینتیک جذب

از نتایج بدست آمده در بررسی تأثیر زمان تماس جاذب و ماده جذب‌شونده (بخش ۳-۸-۳)، برای مطالعه‌ی مرحله محدود‌کننده‌ی سرعت و سینتیک جذب در آزمایش‌های جذب سطحی استفاده می‌شود. به‌طور کلی فرایند جذب توسط یک یا چند مرحله انتشار (مانند انتشار خارجی یا غشایی، انتشار حفره‌ای، انتشار سطحی و جذب روی سطح حفره) کنترل می‌شود (Srivastava et al., 2006). سینتیک جذب سطحی ارتباط زیادی با ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی جاذب و ذرات ماده جذب‌شونده دارد. برای بررسی سازوکار فرایند جذب سطحی، از چند مدل سینتیکی در شرایط آزمایشگاهی مختلف استفاده می‌شود. از میان مدل‌های ارائه شده، معادله شبه‌مرتبه اول لاگرگین (Lagergren, 1819) و معادله شبه‌مرتبه دوم، مدل‌های سینتیکی هستند که به‌طور گسترده برای توصیف جذب سطحی ماده حل‌شونده استفاده می‌شود (Ahmaruzzamau, 2011).

۳-۸-۶-۱- معادله شبه‌مرتبه اول^۱

لاگرگین در سال ۱۸۹۸ معادله شبه‌مرتبه اول را برای توصیف سینتیک جذب ارائه داد. معادله شبه‌مرتبه اول لاگرگین با رابطه ۳-۸ بیان می‌شود:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_{eq} - q_t) \quad (۳-۸)$$

در این رابطه، q_t و q_{eq} به ترتیب مقادیر ماده جذب شده (بر حسب میلی‌گرم ماده جذب شده بر گرم ماده جاذب) در زمان t و در زمان تعادل و k_1 ثابت سرعت معادله شبه‌مرتبه اول (بر حسب یک بر دقیقه) برای فرایند جذب سطحی است. بعد از انتگرال‌گیری از رابطه ۳-۸ و با اعمال شرایط مرزی $t=0$ و $t=t$ و $q_t=0$ تا $q_t=q_{eq}$ رابطه ۳-۹ به‌دست می‌آید:

^۱ Pseudo First Order Kinetics

$$\ln \frac{q_{eq}}{q_{eq} - q_t} = k_1 t \quad (9-3)$$

از رابطه ۹-۳، رابطه خطی ۱۰-۳ به دست می آید:

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln(q_{eq}) - k_1 t \quad (10-3)$$

در سال‌های اخیر به طور گسترده برای توصیف سینتیک جذب سطحی آلاینده‌های آب، از رابطه ۱۰-۳ استفاده شده است (برای مثال Ho, 2004; Sahu et al., 2013).

۳-۸-۶-۲ - معادله شبه مرتبه دوم^۱

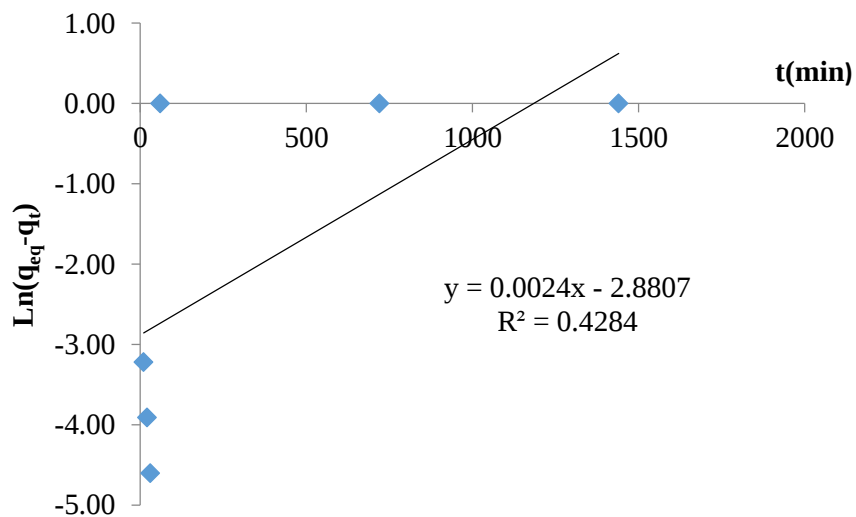
از معادله شبه مرتبه دوم برای توصیف جذب شیمیایی ایجاد شده توسط نیروی والانس (از طریق اشتراک یا تبادل الکترون بین جاذب و جذب‌شونده) استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر در بسیاری از موارد از معادله شبه مرتبه دوم برای بررسی جذب سطحی آلاینده‌ها از محلول‌های آبی استفاده شده است (Ahmaruzzamau, 2010). از مزیت این مدل، عدم نیاز به دانستن ظرفیت تعادلی در آزمایش-های جذب سطحی است و می‌توان آن را با مدل محاسبه کرد. معادله شبه مرتبه دوم به این صورت است:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \left(\frac{1}{q_{eq}} \right) t \quad (11-3)$$

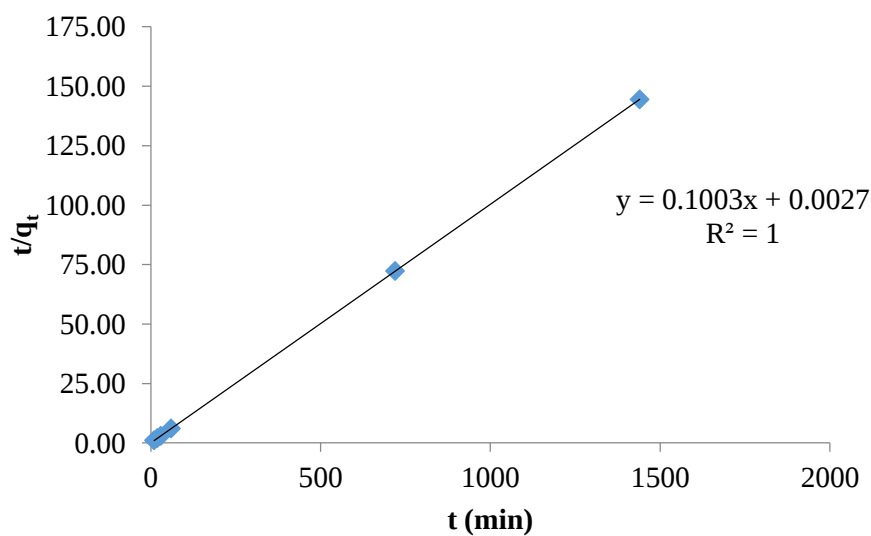
در رابطه ۱۱-۳، q_t و q_{eq} مقادیر ماده جذب‌شده توسط جاذب (بر حسب میلی گرم بر گرم) در زمان t و در زمان تعادل و k_2 ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم (بر حسب گرم بر میلی گرم-دقیقه) است.

^۱ Pseudo Second Order Kinetics

در این مطالعه، سازوکار و سرعت جذب سطحی یون‌های سرب با استفاده از سینتیک شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم بررسی شد. با توجه به جدول ۳-۱۰، نتایج مربوط به مدل سینتیک جذب شبه-مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم در شکل‌های ۳-۱۶ و ۳-۱۷ و جدول ۳-۱۳ آورده شده است.



شکل ۳-۱۶- برازش داده‌های جذب با مدل سینتیک شبه‌مرتبه اول



شکل ۳-۱۷- برازش داده‌های جذب با مدل سینتیک شبه‌مرتبه دوم

جدول ۳-۱۳ - پارامترهای مدل‌های سینتیک جذب شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم

شبه‌مرتبه اول	شبه‌مرتبه دوم
$R^2=0.4$	$R^2=1$
$q_e=0.06 \text{ mg/g}$	$q_e=10 \text{ mg/g}$
$k_1=0.002 \text{ 1/min}$	$k_2=3.7 \text{ g/mg.min}$

برخی از فرآیندهای جذب، تک‌مرحله‌ای هستند، یعنی فقط مرحله سریع جذب سطحی را دارند که از معادله سینتیکی مرحله اول پیروی می‌کنند. اما در بیشتر موارد، پدیده جذب شامل دو مرحله است: در مرحله اول، جذب سطحی به شکل سریع رخ می‌دهد و در مرحله دوم، نفوذ میان لایه‌ای (که مرحله‌ای کند است)، اتفاق می‌افتد. فرآیندهایی که در دو مرحله رخ می‌دهد از معادله شبه‌مرتبه دوم تبعیت می‌کنند. مقادیر R^2 به دست آمده در این پژوهش ($R^2=1$) مشخص می‌کند که فرآیند جذب سطحی از مدل سینتیک شبه‌مرتبه دوم پیروی می‌کند؛ بنابراین مرحله‌ی تعیین‌کننده‌ی سرعت، جذب سطحی شیمیایی است و از طریق اشتراک یا تبادل الکترون بین جاذب و یون‌های سرب ایجاد می‌شود.

۳-۸-۷- بررسی اثر مزاحمت‌های کاتیونی بر راندمان حذف سرب

به طور کلی پساب‌های صنعتی، حاوی نمک‌های حل شده و یون‌های فلزی مختلفی هستند. حضور این یون‌ها کارایی جاذب در پاکسازی پساب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. دلیل این امر، رقابت این اجزا برای جذب بر روی مکان‌های فعال سطح جاذب است؛ بنابراین بررسی اثر رقابت یون‌ها بر حذف هر آلاینده از محلول‌های آبی بسیار مهم است.

برای مطالعه اثر مزاحمت‌های کاتیونی بر راندمان حذف سرب توسط گل قرمز خنثی شده با آب شور، از غلظت‌های متفاوت (بین ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) از کاتیون‌های تک‌ظرفیتی پتاسیم و

سدیم، کاتیون‌های دوظرفیتی کلسیم، منیزیم (کاتیون‌های رایج در پسابهای صنعتی) و کاتیون‌های فلزی مس و کادمیم استفاده شد. غلظت سرب در تمام محلول‌ها ثابت (۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) در نظر گرفته شد. محلول حاوی کاتیون‌های مورد مطالعه، از نمک نیترات آن‌ها تهیه شد و از شرایط بهینه به‌دست آمده در آزمایش‌های جذب، در طول آزمایش استفاده شد. برای انجام این بررسی، ابتدا از ۴ نمونه محلول ۵۰ میلی لیتری حاوی ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب استفاده شد. بعد از انجام آزمایش جذب در شرایط بهینه (از pH بهینه (۵)، مقدار بهینه جاذب (۰/۵ گرم) و زمان بهینه (۳۰ دقیقه) استفاده شد و حجم محلول، زمان همزدن، سرعت همزدن و دما ثابت نگه داشته شد)، غلظت سرب در محلول باقی‌مانده توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. با استفاده از غلظت‌های سرب بدست آمده، میانگین ($\bar{A}$) و انحراف معیار (SD) داده‌های غلظت محاسبه شد. بعد از بررسی اثر غلظت هر کاتیون بر حذف سرب، هنگامی که غلظت سرب بعد از انجام آزمایش برابر با $\bar{A} \pm 3SD$ باشد، در آن غلظت تحت بررسی، کاتیون اثر مزاحمتی بر فرایند جذب سرب ندارد. در جدول ۳-۱۴، نتایج تأثیر کاتیون‌های مورد مطالعه بر راندمان حذف سرب آورده شده است. همانطور که از جدول مشخص است، اثر یون پتاسیم در کاهش حذف سرب بیشتر از یون سدیم است که به دلیل ماهیت رقابتی کمتر سدیم با سرب برای اشغال سایت‌های جاذب در مقایسه با یون پتاسیم است. یون سدیم به دلیل اندازه شعاع آب‌پوشی بزرگتر ($2.76 \text{ \AA}$)، تنها کمپلکس کره خارجی تشکیل می‌دهد، در حالی که یون پتاسیم با شعاع آب‌پوشی $2.32 \text{ \AA}$ قادر به تشکیل کمپلکس کره داخلی است (Bayau et al., 2007).

به دلایل زیر، تأثیر کاتیون‌های دوظرفیتی مس، کادمیم، کلسیم و منیزیم بر کاهش راندمان حذف، بیشتر از تأثیر کاتیون‌های تک‌ظرفیتی سدیم و پتاسیم است (Yang et al., 2012):

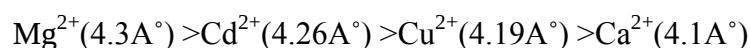
- ۱- مقدار نیترات در محلول حاوی نمک کاتیون دوظرفیتی بیشتر از مقدار آن در محلول حاوی نمک‌های تک‌ظرفیتی است. بنابراین Pb^{2+} با NO_3^- واکنش می‌دهد و میزان $Pb(NO_3)_2$ در محلول حاوی کاتیون‌های دوظرفیتی، بیشتر از مقدار آن در محلول‌های حاوی کاتیون‌های تک‌ظرفیتی خواهد

بود. تشکیل ترکیب انحلال‌پذیر نیترات سرب باعث کاهش جاذبه الکترواستاتیکی بین سرب و جاذب می‌شود و در نتیجه جذب سطحی سرب کاهش می‌یابد.

۲- یون‌هایی با ظرفیت بالاتر آسان‌تر و قوی‌تر با سطح جاذب واکنش می‌دهند.

۳- سدیم و پتاسیم جذب‌شده به سطح جاذب، تنها یک سایت جذب را اشغال می‌کنند، در حالی که کاتیون‌های دوظرفیتی دو سایت را اشغال می‌کنند که باعث کاهش بیشتر حذف سرب می‌شود.

نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که کاتیون‌های کلسیم، منیزیم، مس و کادمیم به ترتیب زیر در کاهش حذف سرب، تأثیرگذار هستند: $\text{Ca}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. روند تأثیرگذاری کاتیون‌های مورد مطالعه بر حذف سرب را می‌توان با شعاع آب‌پوشی یون‌ها، توضیح داد. برای کاتیون‌های با ظرفیت یکسان، قدرت جذب با شعاع آب‌پوشی یون‌ها تعیین می‌شود و با آن رابطه عکس دارد؛ بنابراین یون‌های با شعاع آب‌پوشی بزرگتر جذب سطحی ضعیف‌تری دارند (Chen et al., 2010). شعاع آب‌پوشی کاتیون‌های کلسیم، منیزیم، مس و کادمیم ترتیب زیر است (Esmadi and simm, 1995; Chen et al., 2010):



بنابراین اثر کلسیم بر کاهش راندمان حذف سرب بیشتر از کاتیون‌های دیگر است. در جدول ۳-۱۴ میانگین، انحراف معیار و غلظت سرب اندازه‌گیری شده بعد از اضافه کردن هر کاتیون آورده شده است. بر اساس این جدول، سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم، مس و کادمیم به ترتیب در غلظت‌های کمتر از ۵۰۰، ۴۸۰، ۲۵۰، ۴۵۰، ۳۰۰ و ۴۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، یون مزاحم به شمار نمی‌آیند و در حذف سرب هیچ‌گونه تأثیری ندارند.

جدول ۳-۱۴ - بررسی تأثیر مزاحمت‌های کاتیونی بر فرآیند جذب سطحی سرب توسط گل قرمز
خنثی شده

۵۰۰	۴۰۰	۳۰۰	۲۰۰	۱۰۰	-	غلظت سدیم در محلول
۰/۳۰	۰/۳۰	۰/۳۰	۰/۳۰	۰/۳۰	-	غلظت سرب بعد از آزمایش
۹۹/۷۰	۹۹/۷۰	۹۹/۷۰	۹۹/۷۰	۹۹/۷۰	-	درصد حذف سرب
۵۰۰	۴۸۰	۴۰۰	۳۰۰	۲۰۰	۱۰۰	غلظت پتاسیم در محلول
۰/۳۲	۰/۳۰	۰/۳۰	۰/۳۰	۰/۳۰	۰/۳۰	غلظت سرب بعد از آزمایش
۹۹/۶۸	۹۹/۷۰	۹۹/۷۰	۹۹/۷۰	۹۹/۷۰	۹۹/۷۰	درصد حذف سرب
۵۰۰	۴۵۰	۴۰۰	۳۰۰	۲۰۰	۱۰۰	غلظت منیزیم در محلول
۰/۳۶	۰/۲۹	۰/۲۹	۰/۲۹	۰/۲۹	۰/۲۹	غلظت سرب بعد از آزمایش
۹۹/۶۴	۹۹/۷	۹۹/۷	۹۹/۷	۹۹/۷	۹۹/۷	درصد حذف سرب
۵۰۰	۴۰۰	۳۰۰	۲۵۰	۲۰۰	۱۰۰	غلظت کلسیم در محلول
۱/۲۰	۱/۰۰	۰/۸۰	۰/۳۰	۰/۳۰	۰/۳۰	غلظت سرب بعد از آزمایش
۹۸/۸	۹۹	۹۹/۲	۹۹/۷۰	۹۹/۷۰	۹۹/۷۰	درصد حذف سرب
۵۰۰	۴۵۰	۴۰۰	۳۰۰	۲۰۰	۱۰۰	غلظت کادمیم در محلول
۰/۴۰	۰/۳۰	۰/۳۰	۰/۳۰	۰/۳۰	۰/۳۰	غلظت سرب بعد از آزمایش
۹۹/۶	۹۹/۷۰	۹۹/۷۰	۹۹/۷۰	۹۹/۷۰	۹۹/۷۰	درصد حذف سرب
۵۰۰	۴۰۰	۳۰۰	۲۰۰	۱۰۰	-	غلظت مس در محلول
۱/۰۰	۰/۸۳	۰/۲۹	۰/۲۹	۰/۲۹	-	غلظت سرب بعد از آزمایش
۹۹	۹۹/۱۷	۹۹/۷۰	۹۹/۷۰	۹۹/۷۰	-	درصد حذف سرب

- غلظت‌ها برحسب میلی گرم بر لیتر است.

SD= 0.006, $\bar{A}$ = 0.3 -

۳-۸-۸- بررسی اثر قدرت یونی بر راندمان حذف سرب

قدرت یونی یکی از عوامل مهم در فرایند جذب سطی یون‌های فلزی به شمار می‌آید. قدرت یونی به غلظت نمک‌ها در محلول مرتبط است (Boudrahem et al., 2009) و با رابطه ۳-۱۲ محاسبه می‌شود:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (۳-۱۲)$$

در رابطه ۳-۱۲، c_i نشان‌دهنده غلظت یون بر حسب مولار و z_i بار سطحی یون موردنظر است. با بررسی اثر قدرت یونی بر فرآیند جذب سطحی می‌توان مکانیسم جذب سطحی را مشخص کرد. یک کاتیون از طریق تشکیل کمپلکس کره داخلی و یا تشکیل کمپلکس کره خارجی، جذب مکان‌های فعال سطح جاذب می‌شود. کمپلکس‌های کره خارجی ضعیف هستند و از طریق جاذبه الکترواستاتیکی تشکیل می‌شوند. این کمپلکس‌ها به شدت از تغییر قدرت یونی محلول تأثیر می‌گیرند و به تغییرات قدرت یونی حساس‌تر هستند، از این‌رو یون‌های الکترولیت همراه با کمپلکس‌های کره خارجی در سطوح خارجی اطراف فاز جامد (جاذب) جاگیری می‌کنند (Hayes et al, 1988). از طرف دیگر کمپلکس‌های کره داخلی از طریق پیوندهای کووالانسی و یونی، اتصال‌های قوی شیمیایی تشکیل می‌دهند و حساسیت آن‌ها به تغییرات قدرت یونی ضعیف است و کمتر از آن تأثیر می‌گیرند (Tiwari et al, 2007). برای بررسی اثر قدرت یونی بر راندمان حذف سرب از نمک NaNO_3 استفاده شد (Cetin and Pehlivan, 2007). ۰/۵ گرم جاذب با ۵۰ میلی لیتر محلول حاوی ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب با قدرت یونی متفاوت (۰، ۰/۰۴، ۰/۰۸، ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۱۰) در شرایط بهینه (از pH بهینه (۵)، مقدار بهینه جاذب (۰/۵ گرم) و زمان بهینه (۳۰ دقیقه) استفاده شد و حجم محلول، زمان همزدن، سرعت همزدن و دما ثابت نگه داشته شد) ترکیب شد. بعد از فیلتر کردن سوسپانسیون‌ها، غلظت سرب در محلول باقی‌مانده توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد که نتایج آن در جدول ۳-۱۵ آورده شده است.

جدول ۳-۱۵ - بررسی تأثیر قدرت یونی بر فرآیند جذب سطحی سرب توسط گل قرمز خنثی شده

غلظت NaNO_3 (mol/l)	قدرت یونی (mol/l)	غلظت اولیه سرب (mg/l)	غلظت سرب پس از آزمایش جذب (mg/l)	درصد حذف	ظرفیت جذب (mg/g)
۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۱۰۰/۱۳	۰/۳۰	۹۹/۷۰	۹/۹۷
۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۱۰۰/۱۳	۰/۳۰	۹۹/۷۰	۹/۹۷
۰/۰۰۸	۰/۰۰۸	۱۰۰/۱۳	۰/۳۰	۹۹/۷۰	۹/۹۷
۰/۰۲۰	۰/۰۲۰	۱۰۰/۱۳	۰/۳۰	۹۹/۷۰	۹/۹۷
۰/۰۴۰	۰/۰۴۰	۱۰۰/۱۳	۰/۳۳	۹۹/۶۷	۹/۹۶
۰/۱۰	۰/۱۰	۱۰۰/۱۳	۰/۵۰	۹۹/۵۰	۹/۹۵

با توجه به جدول ۳-۱۵، گرچه حضور نیترات سدیم، به دلیل اشغال سایت‌های جذب و ایجاد نیروی دافعه در لایه خارجی جاذب، باعث کاهش ظرفیت جذب و راندمان حذف سرب شده است، ولی این کاهش قابل توجه نیست و همچنان درصد حذف بالای ۹۹٪ باقی مانده است. این حساس نبودن فرآیند جذب به قدرت یونی محلول نشان می‌دهد که یون‌های سرب با سطح جاذب تشکیل کمپلکس کره داخلی می‌دهند و از این طریق، سرب از محلول حذف می‌شود.

۳-۹- کاربرد گل قرمز خنثی‌شده برای حذف سرب از پساب واقعی

بعد از انجام آزمایش‌های جذب سطحی با استفاده از محلول‌های آزمایشگاهی حاوی یون‌های سرب، کارایی جاذب مورد مطالعه در حذف یون‌های سرب از پساب واقعی ارزیابی شد. برای این هدف از پساب خروجی کارخانه باتری‌سازی استفاده شد. غلظت عناصر موجود در پساب توسط دستگاه

ICP-OES آزمایشگاه مرکز تحقیقات فراوری مواد معدنی اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از این اندازه‌گیری در جدول ۳-۱۶ ارائه شده است.

جدول ۳-۱۶ - غلظت عناصر در پساب کارخانه باتری‌سازی (غلظت‌ها بر حسب میلی‌گرم بر لیتر)

Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce
b.d.l.	۰/۴۵	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	۰/۰۵	۲۲۵	b.d.l.	b.d.l.
Co	Cr	Cu	Fe	K	La	Li	Mg	Mn
b.d.l.	۰/۰۸	b.d.l.	۱/۴۱	۴/۷	b.d.l.	b.d.l.	۱۱۸/۸	۰/۱
Na	Ni	P	Pb	Rb	SO₄²⁻	Sb	Sc	Si
۲۵۶۰	b.d.l.	b.d.l.	۵	b.d.l.	۱۳۲۸	b.d.l.	b.d.l.	۱۵/۴۸
Sn	Sr	Th	Ti	U	V	W	Y	Zn
b.d.l.	۲/۴۸	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	۰/۰۵

- b.d.l.: زیر حد آشکارسازی دستگاه (۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر)

برای نشان دادن کارایی جاذب در پاکسازی پساب واقعی، غلظت‌های مختلف سرب اضافه گردید و نیز در pH پساب که ۳/۵ می‌باشد، تغییری ایجاد نشد؛ بنابراین آزمایش‌های جذب سطحی، توسط برهم‌کنش ۵۰ میلی‌لیتر پساب با غلظت‌های ۵، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب با ۰/۵ گرم جاذب در زمان ۳۰ دقیقه در pH= ۳/۵ انجام شد. سوسپانسیون‌های حاصل، بعد از ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شدن با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه، با کاغذ واتمن ۴۲ فیلتر شدند. در جدول ۳-۱۷، غلظت سرب باقی‌مانده در محلول و درصد حذف سرب ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که گل قرمز خنثی‌شده با آب شور، در pH کمتر از pH بهینه (۵) و در حضور غلظت بالایی از یون‌های مختلف، مانند سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم، سیلیسیم و سولفات، توانایی حذف یون سرب تا مقادیر کمتر از حد استاندارد تعیین شده توسط سازمان محیط زیست ایران (جدول ۳-۵) را دارد؛ بنابراین گل قرمز خنثی‌شده با آب شور، جاذبی مؤثر و ارزان قیمت جهت حذف سرب از پساب‌های صنعتی است.

جدول ۳-۱۷ - حذف سرب از پساب کارخانه باتری سازی توسط گل قرمز خنثی شده با آب شور

غلظت اولیه سرب (mg/l)	غلظت سرب اضافه شده به پساب (mg/l)	غلظت نهایی سرب (mg/l)	غلظت سرب بعد از آزمایش جذب (mg/l)	درصد حذف سرب
۵	۰	۵	۰/۴۵	۹۱/۰۰
۵	۲۰	۲۵	۰/۴۶	۹۸/۱۶
۵	۴۵	۵۰	۰/۴۶	۹۹/۰۸
۵	۹۵	۱۰۰	۰/۵۰	۹۹/۵۰

فصل چهارم: نتیجه گیری و پیشنهادها

۴-۱- نتایج

نتایج حاصل از این مطالعه را می توان به صورت زیر خلاصه کرد:

۱- در این تحقیق برای حذف سرب از محلول های آبی، ابتدا ترکیب هایی از گل قرمز و خاکستر بادی زغال سنگ با درصدهای متفاوت مورد ارزیابی قرار گرفت. گل قرمز به دلیل حذف درصد بالاتری از سرب (۹۹/۷٪) به عنوان جاذب مورد استفاده در این پژوهش، انتخاب شد.

۲- به منظور کاهش pH گل قرمز و رساندن آن به محدوده خنثی (۷/۵-۸)، استفاده از آب شور نتایج مطلوب تری به همراه دارد.

۳- نتایج آنالیز XRD بر روی گل قرمز خنثی شده با آب شور، نشان دهنده حضور هماتیت و کانی با عامل OH است (کلینوکلر) که از اصلی ترین عوامل جذب سطحی یونهای فلزی بر روی سطح جامد می باشد. آمورف بودن بخش زیادی از گل قرمز خنثی شده نیز از مزایای استفاده از آن به عنوان جاذب است.

۴- نتایج XRF نشان می دهد که گل قرمز خنثی شده، عمدتاً از اکسیدهای آهن، آلومینیم، سیلیسیم و کلسیم تشکیل شده است. این اکسیدها از ترکیبات فعال و مؤثر در حذف فلزات سنگین به شمار می روند.

۵- مقایسه نتایج FTIR گل قرمز خنثی شده، قبل و بعد از بارگذاری، نشان می دهد که وجود پیوندهای Si-O، Al-O و OH و همراه شدن سرب با آنها از دلایل احتمالی حذف سرب از محلول است.

۶- نتایج SEM/EDX جاذب مورد استفاده، قبل و بعد از بارگذاری، وجود یون سرب را در ترکیب شیمیایی جاذب نشان می‌دهد. تصاویر SEM نشان می‌دهد که جاذب از ذراتی با اشکال و اندازه‌های متفاوت و تخلخل بالا تشکیل شده است.

۷- نتایج بررسی زیست‌محیطی گل قرمز خنثی‌شده با آب شور نشان می‌دهد که محلول و جامد باقی‌مانده از فرآیند جذب سطحی برای محیط‌زیست خطری به همراه ندارد و بدون در نظر گرفتن تمهیدات خاصی قابل دورریزی می‌باشد.

۸- برای بررسی اثر pH محلول بر فرآیند جذب سطحی سرب، pH های ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که در $pH=5$ ، راندمان حذف و ظرفیت جذب به بالاترین مقدار خود می‌رسد. در pH های پایین‌تر از ۵ به دلیل رقابت یون H^+ با یون سرب و در pH های بالاتر از ۵، به دلیل افزایش عامل OH^- و تشکیل رسوب هیدروکسید سرب، ظرفیت جذب و راندمان حذف کاهش می‌یابد.

۹- نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جرم جاذب، میزان راندمان حذف افزایش می‌یابد؛ این امر به دلیل افزایش تعداد مکان‌های جذبی موجود در سطح جاذب در مقابل غلظت ثابت سرب است. کاهش یافتن ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب، به دلیل اشغال نشدن مکان‌های جذبی جاذب می‌باشد. از آنجا که استفاده بیش از ۰/۵ گرم جاذب بر راندمان حذف تأثیر چندانی نداشت، مقدار ۰/۵ گرم جاذب را می‌توان به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب کرد.

۱۰- برای بررسی اثر زمان انجام واکنش بر راندمان حذف سرب، با استفاده از محلول‌هایی با pH و مقدار جاذب بهینه، زمان‌هایی از ۱۰ دقیقه تا ۲۴ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان برهم‌کنش، راندمان حذف و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد و پس از ۳۰ دقیقه، فرایند جذب به تعادل می‌رسد. پس از گذشت ۳۰ دقیقه، تغییر چندانی بر راندمان حذف سرب

مشاهده نمی‌شود؛ بنابراین زمان برهم‌کنش ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای فرایند جذب سطحی سرب در نظر گرفته شد.

۱۱- برای بررسی اثر غلظت اولیه سرب بر راندمان حذف، از محلول‌های با غلظت ۱، ۵، ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در شرایط pH بهینه (۵)، مقدار بهینه جاذب (۰/۵ گرم) و زمان برهم‌کنش بهینه (۳۰ دقیقه)، استفاده شد. با افزایش غلظت اولیه سرب، راندمان حذف کاهش می‌یابد که به دلیل ثابت بودن مکان‌های جذب در برابر افزایش مقدار یون‌های سرب در محلول است. افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه سرب به دلیل افزایش سرعت انتقال جرم به سطح جاذب است.

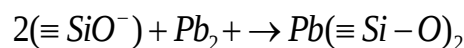
۱۲- رسم ایزوترم‌های جذب سطحی در این تحقیق نشان می‌دهد که ایزوترم جذب لانگمویر (با $R^2=0/99$) نسبت به ایزوترم جذب فرنلچ (با $R^2=0/92$) برازش بهتری بر داده‌های جذب دارد. برازش داده‌ها با مدل لانگمویر به این نکته اشاره دارد که جذب یون سرب به صورت تک لایه بر سطح جاذب صورت گرفته است.

۱۳- برای بررسی سینتیک جذب سطحی سرب، از مدل سینتیکی شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم استفاده شد. نتایج بیانگر این است که داده‌های جذب از مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم تبعیت می‌کند، بنابراین مرحله‌ی تعیین‌کننده‌ی سرعت، جذب سطحی شیمیایی است که از طریق اشتراک یا تبادل الکترون بین جاذب و یون‌های سرب ایجاد شده است.

۱۴- از آنجا که نمک‌ها و یون‌های مختلف، از اجزای جدایی‌ناپذیر پساب‌های صنعتی هستند، تأثیر وجود برخی از یون‌ها (به صورت انتخابی) بر فرآیند جذب سطحی سرب بررسی شد. نتایج نشان داد که وجود کاتیون‌های Ca^{2+} ، Na^+ ، Mg^{2+} ، K^+ و Cu^{2+} و Cd^{2+} ، راندمان حذف را کاهش می‌دهند، ولی این کاهش قابل توجه نیست و از میان این کاتیون‌ها، کلسیم اثر بیشتری بر کاهش راندمان حذف سرب دارد.

۱۵- برای بررسی اثر رقابت یونی بر راندمان حذف سرب از نمک NaNO_3 (۰ تا ۰/۱ مولار) استفاده شد. عدم تأثیر قدرت یونی بر فرآیند جذب سطحی سرب نشان می‌دهد که حذف سرب از طریق تشکیل کمپلکس کره داخلی انجام می‌شود.

۱۶- مقایسه pH بهینه به دست آمده (۵) با نقطه بار الکتریکی صفر (PZC) جاذب (۸) نیز تأییدکننده تشکیل کمپلکس کره داخلی است. نتایج XRD، XRF و FTIR نشان داد که اکسیدهای آهن، آلومینیم و سیلیسیم از اجزای فعال در حذف یون سرب به شمار می‌آیند. سطح SiO_2 میل شدیدی به جذب یون‌های فلزی دارد. بار سطحی SiO_2 به pH محیطی که در آن قرار می‌گیرد بستگی دارد. از آنجا که نقطه بار الکتریکی صفر SiO_2 برابر ۲ است، در pH بالاتر از ۲ بار سطحی آن منفی و در کمتر از ۲ بار سطحی آن مثبت می‌شود. از آنجا که در این مطالعه pH بهینه ۵ به دست آمد، SiO_2 از طریق بار الکتریکی منفی سطح خود وارد واکنش با سرب می‌شود و از طریق معادله زیر با یون سرب واکنش می‌دهد:



بار سطحی اکسیدهای آهن و آلومینیم هم مانند اکسید سیلیسیم به pH محیطی که در آن قرار می‌گیرند، بستگی دارد. از آنجا که PZC این اکسیدها بالاتر ۶/۹ است، این ترکیبات در شرایط pH=۵ بار سطحی مثبت دارند. این گروه‌های عاملی از طریق تشکیل پیوندهای درون‌کره‌ای در جذب سطحی یون سرب شرکت می‌کنند.

۱۷- بررسی پتانسیل گل قرمز خنثی‌شده با آب شور برای حذف سرب از پساب واقعی (پساب کارخانه باتری‌سازی) نشان می‌دهد که جاذب، کارایی بسیار خوبی برای پاکسازی پساب‌های واقعی دارد.

۱۸- بر اساس نتایج به دست آمده از بررسی ایزوترم جذب، سینتیک جذب و بررسی تأثیر قدرت یونی بر میزان جذب، چنین می‌توان استنباط کرد که جذب سطحی سرب توسط گل قرمز خنثی شده با آب شور به صورت تک‌لایه و از طریق کمپلکس کره داخلی انجام می‌گیرد. پیوندهای شیمیایی بین جاذب و سرب سبب می‌شود که فرآیند جذب سطحی تحت تأثیر عوامل بیرونی قرار نگیرد، بنابراین از مزیت‌های اصلی استفاده از گل قرمز خنثی شده با آب شور، سرعت جذب بالا، ظرفیت جذب بالا، پایین بودن زمان برقراری تعادل و کم بودن هزینه آن است.

مقایسه نتایج این تحقیق با سایر پژوهش‌ها در جدول ۴-۱، آورده شده است. به دلیل متفاوت بودن شرایط محیطی در هر فرآیند جذب سطحی و متفاوت بودن ترکیب شیمیایی گل قرمز مورد استفاده، مقایسه مستقیم ظرفیت جذب جاذب‌ها امکان‌پذیر نیست. با توجه به مطالب گفته شده، از گل قرمز خنثی شده با آب شور می‌توان در پاکسازی پساب‌های صنعتی به‌ویژه پساب‌های حاوی سرب استفاده نمود. به ویژه که این ماده، باطله تولید آلومینا محسوب می‌شود و از ارزش بالایی برخوردار نیست.

جدول ۴-۱ - مقایسه ظرفیت گل قرمز در حذف سرب از محلول‌های آبی

جاذب	pH	بیشترین مقدار جذب (mg/g)	مرجع
گل قرمز فعال شده با HCl	۴	۶/۲	Sahu et al., 2013
گل قرمز فعال شده با H ₂ O ₂	۴	۶۴/۷۹	Gupta et al., 2001
گل قرمز شسته شده با آب	۶	۱۶۵/۸	Apak et al., 1998a
گل قرمز فعال شده با HCl	۴/۴	۱۱۷/۳	Apak et al., 1998a
گل قرمز فعال شده با HCl و گرما	۵/۷	۱۳۸/۸	Apak et al., 1998a
گل قرمز فعال شده با HCl	۵	۰/۸۳	Apak et al., 1998b
قرص‌های گل قرمز	۵/۶	۲۲	Han et al., 2001
گل قرمز اصلاح نشده	۵/۵	۱/۸۸	Santona et al., 2006
گل قرمز فعال شده با HCl	۵/۵	۰/۷۷	Santona et al., 2006
گل قرمز کارخانه آلومینیم سازی جاجرم شسته شده با آب مقطر	۷/۵	۱۸/۸۷	Mobasherpour et al., 2014
گل قرمز کارخانه آلومینیم سازی جاجرم خنثی شده با آب شور	۵	۴۹/۵	این پژوهش

۴-۲ - پیشنهادها

- ارزیابی عملکرد گل قرمز خنثی شده در حذف مجموعه‌ای از فلزات سنگین به صورت همزمان و بررسی تأثیر حضور هر فلز بر حذف فلز دیگر.

- بررسی تأثیر حضور آنیون‌های اصلی موجود در پساب‌ها (مانند کربنات، بی‌کربنات، کلر و سولفات) بر عملکرد گل قرمز خنثی‌شده با آب شور در حذف فلزات سنگین.
- استفاده از گل قرمز خنثی‌شده در حذف دیگر عناصر مانند کادمیم، جیوه و آرسنیک .
- استفاده از گل قرمز خنثی‌شده جهت حذف رنگدانه‌ها و مواد آلی و مواد نفتی از پساب‌های صنعتی.
- مطالعات بازیافت یون‌های فلزی از جاذب، احیای آن و استفاده مجدد از جاذب.
- بررسی حذف فلزات سنگین توسط گل قرمز خنثی‌شده از طریق آزمایش‌های جذب پیوسته (ستونی).

- [1]. Afridi H.I., Kazi T.G., Kazi G.H., Jamali M.K., Shar G.Q., (2006), "Essential trace and toxic element distribution in the scalp hair of Pakistanimyocardial infarction patients and controls", *Biol. Trace Elem. Res.*, 113, pp: 19–34.
- [2]. Ahmaruzzaman M., (2010), "A review on the utilization of fly ash", *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, pp: 327–363.
- [3]. Ahmaruzzaman M., (2011), "Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals", *Advances in Colloid and Interface Science*, (166), pp: 36–59.
- [4]. Alinnor I.J., (2007), "Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash", *Fuel*, (86), pp: 853–857.
- [5]. Altundogan H.S. and Fikret T., (2002), "Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite. I: effect of pH on the adsorption of various phosphates", *Chemical Technology and Biotechnology*, 77 (1), pp: 77–85.
- [6]. Apak G., Atun K., Guclu Tutem E., (1996), "Sorpitive Removal of Cesium-137 and Strontium-90 from Water by Unconventional Sorbents: II .Usage of Coal Fly Ash", *Nuclear Science and Technology*, (33), pp: 396-402.
- [7]. Apak R., Guclu K., Turgut M.H., (1998b), "Modeling of Copper(II), Cadmiom(II) and Lead (II) adsorption on red mud", *Colloid. Interf. Sci.*, (203), pp: 122-130.
- [8]. Apak R., Tütem E., Hügöl M., Hizal J., (1998a), "Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes)", *Water Research*, (32), pp: 430–440.
- [9]. Apiratikul R., Pavasant P., (2008), "Sorption of Cu, Cd, and Pb using modified zeolite from coal fly ash" ,*Chemical Engineering*, (144), pp: 245–258 .
- [10]. Atun G. and Hisarli G., (2000), "A study of surface properties of red mud by potentiometric method", *Colloid and Interface Science*, 228 (1), pp: 40 –45.
- [11]. Ayala J., Blanco F., García P., Rodriguez P., Sancho J., (1998), "Asturian fly ash as a heavy metals removal material", , *Fuel*, (77), pp: 1147–1154.
- [12]. Banerjee S.S., Joshi M.V., Jayaram R.V., (2003), "Removal of nickel(II) and zinc(II) from waste water using fly ash", *Separation Science and Technology*, (38), pp: 1015–1032.
- [13]. Basha S., Murthy Z.V.P., Jha B., (2008), "Biosorption of Hexavalent Chromium by chemically modified seaweed", *Chemical engineering*, (137), pp: 480-488.

- [14]. Bayat B., (2002), "Combined removal of Zinc (II) and Cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption onto high calcium Turkish fly ash", *Water, Air, and Soil Pollution*, (136), pp: 69 -92.
- [15]. Bayat B., (2002), "Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: II. The case of chromium (VI) and cadmium (II)", *Hazardous Materials*, (95), pp: 275–290.
- [16]. Bayat, B., (2002), "Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel (II), copper (II) and zinc (II)", *Hazardous Materials*, (95), pp: 251–273.
- [17]. Bes-Pia A., Mendoza-Roca J.A., Alcaina-Miranda M.I., Iborra-Clar A., Iborra, Clar. M.I, (2003), "Combination of physico-chemical treatment and nanofiltration to reuse wastewater of printing, dyeing and finishing textile industry", *Desalination*, 157, pp: 73-80.
- [18]. Bhattacharya A.K., Naiya T.K., Mandal S.N., Das S.K., (2008), "Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents", *Chemical Engineering*, (137), pp: 529–541.
- [19]. Blissett R.S. and Rowson N.A., (2012), "A review of the multi -component utilisation of coal fly ash", *Fuel*, 97, pp: 1- 23.
- [20]. Cavaco S.A., Fernandes S., Quina M.M., Ferreira L.M., (2007), "Removal of chromium from electroplating industry effluent by ion exchange resins", *Hazardous Materials*, 144, pp: 634-638
- [21]. Cengeloglu Y., Tor A., Ersoz M., Arslan G., (2006), "Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud", *Separation and Purification Technology*, 51 (3), pp:374–378.
- [22]. Cheremishinoff N.P. and Moressi. A.C., (1978), "Carbon adsorption applications, in Cheremisinoff NP and F Ellerbusch (EDS.)", *Carbon Adsorption Handbook*: 1-53 . Ann Arbor: Ann Arbor Science.
- [23]. Chvedov D., Ostap S., Le T., (2001), "Surface properties of red mud particles from potentiometric titration, Colloids and Surfaces", *Physicochemical and Engineering Aspects*, 182 (1–3), pp: 131–141.
- [24]. Cooney D.O., (1980), "Activated Charcoal Antidotal and other Medical Uses", Marcel Dekker.
- [25]. Dash R.R., Gaur A., Balomajumder C., (2009), "Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment", *Hazardous Materials*, 163, pp:1-11.

- [26]. Dasmahapatra G.P., Pal T.K., Bhadra A.K., Bhattacharya B., (1996), "Studies on Separation Characteristics of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Fly Ash", *Separation Science and Technology*, (31), pp: 2001- 2009.
- [27]. Davis T.A., Volesky B., Mucci, A., (2003), "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae", *Water Research* (37), pp: 4311-4330.
- [28]. Diamadopoulos E., Ioannidis S., Sakellaropoulos G.P., (1993), "As (V) removal from aqueous solutions by fly ash", *Water Research*, (27), pp: 1773–1777.
- [29]. El-Bishtawi R., Ali A.A., (1997), "Removal of Lead and Nickel ions using zeolite tuff", *Chemical Technology and Biotechnology*, 69, pp: 27-34
- [30]. Eleonora. S. and Kalembkiewicz J., (2013), "Adsorption of Nickel (II) and Copper(II) ions from aqueous solution by coal fly ash", *Environmental Chemical Engineering*, 1, pp: 581–588.
- [31]. Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y., Indraswati N., Ismadji S., (2009), "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies", *Hazardous Materials*, 162, pp: 616-645.
- [32]. Freundlich H., (1906), "Über die adsorption in lösungen", *Journal of Physical Chemistry*, (57), pp: 385.
- [33]. Fu F. and Wang Q., (2011), "Removal of heavy metals ions from waste waters: A Review", *Environmental Management*, (92), pp: 407-418.
- [34]. Gangoli N., Markey D.C., Thodos G., (1975), "Removal of heavy metal ions from aqueous solutions with fly ash", *Proc. of the Natl Conf. on Complete Wateruse* (2nd), pp:270–275.
- [35]. Genç-Fuhrman H., Tjell J.C., McConchie D., (2004), "Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol)", *Colloid and Interface Science*, 271 (2), pp: 313–320.
- [36]. Genc-Fuhrman H., Tjell J.C., McConchie D. S.O., (2003), "Adsorption of arsenate from water using neutralised red mud" *Colloid and Interface*, (264), pp: 327–334.
- [37]. Genc-Fuhrman H., Tjell J.C., McConchie D., (2004), "Increasing the Arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol)", *Journal of Colloid and Interface Science*, 271 (2), pp: 313-320.
- [38]. Genc-Fuhrman H., Tjell J.C., McConchie D., (2004), "Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud", *Environ Sci Technol* , (38), pp: 2428–2434.

- [39]. Gitari W.M., Petrik L.F., Etchebers O., Key D.L., Iwuoha E., (2008), "Passive neutralisation of acid mine drainage by fly ash and its derivatives: A column leaching stud", *Fuel*, (87), pp: 1637–1650.
- [40]. Glenister D.J., Thornber M.R., (1985), "Alkalinity of red mud and its applications for management of acid wastes", *Chemica*, 85, pp: 100-113.
- [41]. Goswami D., Das A.K., (2000), "Removal of arsenic from drinking water using modified fly-ash bed" *International Journal of Water*, (1), pp: 61-70.
- [42]. Grover M., Narayanaswamy M.S., (1982) "Removal of hexavalent chromium by adsorption on fly ash", *Environmental Engineering Division*, (63), pp: 36- 39.
- [43]. Güçlü K., Apak R., (2000), "Modeling of cCopper (II), Cadmium (II), and Lead (II) adsorption on red mud from metal –EDTA mixture solutions", *colloid and interface science*, (228), pp: 238–252.
- [44]. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, 2012, www.healthcanada.gc.ca/waterquality
- [45]. Guidelines for Drinking-water Quality, 4th ed., WHO Press, Geneva, 2011, <http://www.who.int>.
- [46]. Gupta G., Torres N., (1998), "Use of fly ash in reducing toxicity of and heavy metals in wastewater effluent". *Hazardous Materials*, (57), pp: 243–248.
- [47]. Gupta V.K, Gupta M., Sharma S., (2001), "Process development for the removal of Lead and Chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste". *Water Research* 35 (5), pp: 1125–1134.
- [48]. Gupta V.K. and Sharma S., (2002), "Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud", *Environmental Science & Technology*, 36 (16), pp: 3612–3617.
- [49]. Gupta V.K. and Suhas, (2009), "Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review", *Environmental Management*, 90 (8), pp: 2313–2342.
- [50]. Gupta V.K., Ali I., Saini V.K., (2004a), "Removal of chlorophenols from wastewater using red mud: an aluminum industry waste", *Environmental Science & Technology*, 38 (14), pp: 4012–4018.
- [51]. Gupta V.K., Gupta M., Sharma S., (2001), "Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste", *Water Research*, 35 (5), pp: 1134-1125.

- [52]. Gupta V.K., Suhas, Ali I., Saini V.K., (2004b), "Removal of rhodamine B, fast green, and methylene blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43 (7), pp: 1740–1747.
- [53]. Han S.W., Kim D.K., Hwang L.G., Bai J.H., (2002), "Development of pellet type adsorbents for removal of heavy metal ions from aqueous solutions using red mud", *Ind. Eng. Chem*, (8), pp: 120-125.
- [54]. Hanahan C., McConchie D., Pohl J., Creelman R., Clark M., Stocksiek C., (2004), "Chemistry of seawater neutralization of bauxite refining residue (red mud)", *Environmental Engineering Science*, 21, pp: 125-138.
- [55]. Hayrunnisa N., Ekrem K., Nazan D., (2010), "Removal of copper from aqueous solution using red mud", *Desalination*, 251, pp. 90–95.
- [56]. Heechan C., Dalyoung O., Kwanho K., (2005), "A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash", *Hazardous Materials*, 127, pp: 187–195.
- [57]. Ho Y., (2004), "Selection of optimum sorption isotherms", *Carbon*, 42, pp: 2113-2130.
- [58]. Hoeffler P.R., Lecuyer I., Le Cloirec P., (2001), "Experimental design methodology applied to adsorption of metallic ions onto fly ash", *Water Research*, (35), pp: 965–976.
- [59]. Hsu T.C., Yu C.C., Yeh C.M., (2008), "Adsorption of Cu from water using raw and modified coal fly ashes", (87), pp: 1355–1359.
- [60]. <http://www.fhwa.dot.gov>
- [61]. <http://oceanplasma.org>.
- [62]. Huang W., (2008), "Phosphate removal from wastewater using red mud", *Hazardous Materials*, 158 (1), pp: 35–42.
- [63]. Johnson R., (2005), "Drinking Water Treatment Methods", <http://www.cybernook.com>, Accessed on 18 February 2009.
- [64]. Kazi T.G, Jalbani N., Kazi N., Jamali M.K., Arain M.B., Afridi H.I., (2008), "Evaluation of toxic metals in blood and urine sample of chronic renal failure patients, before and after dialyses", *Ren. Fail.* 30, pp: 737–745.
- [65]. Keleş E., Kadir Özer A., Yörük S., (2010), "Removal of Pb from aqueous solutions by rock phosphate (low-grade)", *Desalination*, 253, pp: 124–128.

- [66]. Khaitan S., Dzombak D.A., Gregory V.L., (2009), "Mechanisms of Neutralization of Bauxite Residue by Carbon Dioxide", *Environmental Engineering*, 135 (6), pp: 433-438.
- [67]. Kim H., Baek K., Lee J., Iqbal J., Yang J, (2006), "Comparison of separation methods of heavy metal from surfactant micellar solutions for the recovery of surfactant", *Desalination*, 191, pp: 186-192.
- [68]. Kobya M., Can O.T, Bayeramogolu M., (2003), "Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using Iron and Aluminum electrodes", *Hazardous material*, (100), pp: 163-178.
- [69]. Koumanova B., Drame M., Popangelova M., (1997), "Phosphate removal from aqueous solutions using red mud wasted in bauxite Bayer's process, *Resources, Conservation and Recycling*, 19 (1), pp: 11–20.
- [70]. Kumar S., Kumar R., Bandopadhyay A., (2006), "Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries", *Resources, Conservation and Recycling*, 4, pp: 301-314.
- [71]. Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W., Babel S, (2006), "Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals", *Science of the Total Environment*, 366, pp: 409-426.
- [72]. Laslo Z. and Hodur C., (2007), "Purification of thermal wastewater by membraneseperation and ozonation", *Desalination*, 206, pp: 333-340.
- [73]. Li Y.Z.,(2006), "Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash", *Hazardous Materials*, 137 (1), pp: 374 –383.
- [74]. Li. K.and Wang X., (2009), "Adsorptive removal of Pb(II) by activated carbon prepared from *Spartina alterniflora*: equilibrium, kinetics and thermodynamics", *Bioresour. Technol*, 100 ,pp: 2810–2815.
- [75]. Liu W., Yang J., Xiao B., (2009), "Review on treatment and utilization of bauxite residues in China". *Int. J. Miner. Process*, Vol. 93, pp: 220–231.
- [76]. Liu Y. and Liu Y., (2008), "Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics", *Separation and Purification Technology* (61), pp: 229-242.
- [77]. Liu. W., Yang. J., Xiao. B., (2009), "Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues", *Hazardous Materials*, 161 (1),pp: 474–478
- [78]. Liu. Y., Lin. C., Wu. Y, (2007), "Characterization of red mud derived from a combine Bayer Process and bauxite calcination method", *Hazardous Materials*, 146, pp: 255–261.

- [79]. Liu. Y., Ravi N., Hui M., (2011), “Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases”, *Geoderma*, 163, pp: 1- 12.
- [80]. López E., (1998), “Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment”, *Water Research* 32 (4), pp: 1314–1322.
- [81]. Martin S. and Griswold W.,(2009), “Human health effects of heavy metals”, *Environmental of Science Technology*.
- [82]. McConchie D., Clark M., Hanahan C., (2000), “The use of seawater neutralized bauxite refinery residues in the management of acid sulphate soils, sulphidic mine tailings and acid mine drainage”, *Queensland Environmental Conference 3rd Sustainable Solutions for Industry and Government*, Brisbane, QLD; Australia, pp: 201-208.
- [83]. Mobasherpour I., Salahi E., Asjodi A., (2014), “Research on the batch and Fixed-Bed column performance of Red mud adsorbent for Lead removal”, *Canadian Chemical Transactions*, (2), pp: 83-96.
- [84]. Mussels G., Sparkling G., Summers J., (1993), “Bioremediation of bauxite residue in Western Australia-An initial feasibility study”, *Alcoa of Australia*, 26, pp:1320-1328.
- [85]. Owlad M., Aroua M.K., Daud W.A.W., Baroutian S., (2009), “Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated water and wastewater: A Review”, *Water, Air and Soil Pollution*, (200), pp: 59-77.
- [86]. Palmer S.J., Nothling M., Bakon. K., Frost R., (2010), “Thermally activated seawater neutralised red mud used for the removal of arsenate, Vanadate and molybdate from aqueous solutions”, *Colloid and Interface Science*, 342 (1), pp: 147-154.
- [87]. Panday K.K., Prasad G., Singh V.N., (1984), “Removal of Cr (V1) from aqueous solutions by adsorption on fly ash-wollastonite”, *Chemical Technology and Biotechnology*, (34), pp: 367–374.
- [88]. Panday K.K., Prasad G., Singh V.N., (1985), “Copper (II) removal from aqueous solutions by fly ash” *Water Research*, (19), pp: 869–873.
- [89]. Papachristou E., Vasilikiotis G., Alexiades C., (1985) “Selective adsorption of heavy metal”, In *Proceeding of the First International Symposium on Environmental Technology for Developing Countries*.
- [90]. Papandreou A., Stournaras C.J., Pnias D., (2007), “Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash”, , *Hazardous Materials*, (148), pp: 538–547.
- [91]. Poulin É., Blais J.F., Mercier G., (2008), “Transformation of red mud from aluminium industry into a coagulant for wastewater treatment”, *Hydrometallurgy*, 92 (1–2), pp: 16–25.

- [92]. Pradhan J., Das J., Das S., Thakur R.S., (1998), “Adsorption of phosphate from aqueous solution using activated red mud”, *Colloid and Interface Science*, 204 (1), pp: 169–172.
- [93]. Pradhan J., Thakur R.S., (1999), “Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud”. *Colloid and Interface Science*, (217), pp: 137–141.
- [94]. Pulford. I. D., Hargreaves. Y. S. J., Durisoua. Y., Kramulova. B., Girard. C., (2012), “carbonized red mud- A new water treatment product made from waste material”, *environmental management*, (100), pp: 59-64
- [95]. Rao M., Parwate A.V., Bhole A.G., (2002), “Removal of Cr and Ni from aqueous solution using bagasse and fly ash”, *Waste Management*, (22), pp: 821–830.
- [96]. Ricou P., Lecuyer I., Le Cloirec P., (1999), “Removal of Cu $^{2+}$, Zn $^{2+}$ and Pb $^{2+}$ by adsorption onto fly ash and fly ash/lime mixing”, *Water science and technology*, (39), pp: 239–247.
- [97]. Sahu M.K., Mandal S., Dash S.S., Badhai P., Patel R.K., (2013), “Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud”, *Environmental chemical engineering*, (177), pp: 1-10.
- [98]. Santona L., Castaldi P., Melis P., (2006), “Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals”, *Hazardous materials*, (136), pp: 324–329.
- [99]. Sarkar, M., Acharya P.K., (2006), “Use of fly ash for the removal of phenol and its analogues from contaminated water”, *Waste Management*, (26), pp: 559–570.
- [100]. Shao M., Peles A., Shoemaker K., (2011), “Electrocatalysis on Platinum Nanoparticles: Particle size effect on Oxygen Reduction reaction activity”, *Nano Lett* (9), pp: 3714-3719.
- [101]. Sharma Y.C., Upadhyay S.N., Weng C.H., (2008) “Studies on an economically viable remediation of chromium rich waters and wastewaters by PTPS fly ash”, , *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317, pp: 222–228.
- [102]. Shyam. R., Duri. J. K., Amutha. R., Kapila. A., (2013), “Single and binary adsorption of heavy metals on fly ash sample from aqueous solution”, *molecular liquids*, pp: 31- 36
- [103]. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska. T., (1985), “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity”, *Pure and Applied Chemistry*, 57, pp: 603-619.

- [104]. Site A.D., (2001), "Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants: A review", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, (30), pp: 187-439.
- [105]. Smiciklas I., Smiljanic S., Peric-Grujic A., Sljivic-Ivanovic M., Mitric M., Antonovic D., (2014), "Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni(II) sorption and stability", *Chemical Engineering*, (242), pp: 27-35.
- [106]. Snars K. and Gilkes R.J., (2009), "Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications", *Applied Clay Science*, 46 (1), pp: 13–20.
- [107]. Sonune A. and Ghate R., (2004), "Developments in wastewater treatment method", *Desalination*, 167, pp: 55-63.
- [108]. Srivastava V.C., Swamy M.M., Mall I.D., Prasad B., Mishra I.M., (2006), "Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon :Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces*", *Physicochemical and Engineering Aspects*, (272), pp: 89-104.
- [109]. Sud E., Mahajan J., Kaur M.P., (2008), "Agricultural waste material as potential adsorbant for sequestering heavy metal ions from aqueous solution: A Review", *Bioresource Technology*, (99), pp: 6017-6027.
- [110]. Sushil. S. and Batra. V.S., (2008), "Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: a review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 81, pp: 64–77.
- [111]. Teoh Y.P, Khan M.A., (2013) , "Choong, Kinetic and isotherm studies for lead adsorption from aqueous phase on carbon coated monolith", *Chem. Eng*, 217, pp: 248–255.
- [112]. Tomeczek J., Palugniok H., (2002), "Kinetics of mineral matter transformation during coal combustion", *Fuel*, 81(10), pp: 1251–1258
- [113]. Tunali S., Cabuk A., Akar T., (2006), "Removal of Lead and Copper iones from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil", *Chemical Engineering*, (115), pp: 203-211.
- [114]. U.S.Environmental Protection Agency (USEPA), *Federal Register*, 40 CFR, Part 261, USEPA, Washington, DC, 1996
- [115]. USEPA, (2000), "Wastewater Technology Fact Sheet: Chemical precipitation", USEPA 832-F-00-018, Washington DC.

- [116]. Vakros J., Kordulis P.K., Lycourghiotis A., (2002), "Potentiometric mass titrations a quick scan for determining the point of zero charge". *Chem. Commun*, (17), pp: 1980-1981.
- [117]. Vassileva S.V. and Vassileva C.G., (2005), "Methods for characterization of composition of fly ashes from coal-fired power stations: a critical overview", *Energy Fuels*, 19(3), pp:1084–1098.
- [118]. Vijayaraghavan K., Ahmad D., Yazid A.Y.A., (2008), "Electrolytic treatment of Standard Malaysian Rubber process wastewater", *Hazardous Materials* ,150, pp: 351-356.
- [119]. Virotec, (2003), "Dealing with red mud-By product of the Bayer process for refining aluminium", *Materials World*, 11 (6), pp: 22-24.
- [120]. Wang J. and Chen C., (2009), "Biosorbents for heavy metals removal and their Future", *Biotechnology advances*, (27), pp: 195-226.
- [121]. Wang Q., Luan Z., Wei N., Li J., Liu C., (2009), "The color removal of dye wastewater by magnesium chloride/red mud (MRM) from aqueous solution, *Hazardous Materials*, 170 (2–3), pp: 690–698.
- [122]. Wang S. and Hongwei W., (2006), "Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents", *Hazardous Materials*, B136, pp: 482–501.
- [123]. Wang S., (2008), "Application of solid ash based catalysts in heterogeneous catalysis", *Environment Sciences Technology*, 42(19), pp: 7055–7063.
- [124]. Wang S., Ang H. M., Tadé M. O, (2008), "Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes", *Chemosphere*, 72 (11), pp: 1621–1635.
- [125]. Wang S., Ang H.M., Tadé M.O., (2008a), "Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes", *Chemosphere* 72 (11), pp: 1621–1635.
- [126]. Wang S., Li L., Zhu Z.H., (2007), "Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater" *hazardous materials*, (139), pp: 254–259.
- [127]. Wei N., Luan Z.K., Wang J., Shi L., Zhao Y., Wu J.W., (2009), "Preparation of modified red mud with aluminum and its adsorption characteristics on fluoride removal", *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 25 (5), pp: 849–854 .
- [128]. Weng C.H., Huang C.P., (1994), "Treatment of metal Indiana. industrial wastewater by fly ash and cement fixation", *Environmental Engineering*, (120), pp: 1470–1487.

- [129]. Weng C.H., Huang C.P., (2004), “Adsorption characteristics of Zn (II) from dilute aqueous solution by fly ash” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (247), pp: 137–143.
- [130]. Yadava K.P., Tyagi B.S., Panday K.K., Singh V.N., (1987), “Fly ash for the treatment of Cd(II) rich effluents” *Environmental Technology Letters*, (8), pp: 225-234.
- [131]. Yurtsever M., Sengil I.A., (2008), “Biosorption of Pb (II) ions by modified quebracho tannin resin”, *J. Hazard. Mater.* 163, pp: 58–64.
- [132]. Zhou Y. and Haynes R.J., (2010), “Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing Agents”, *Critical reviews in Environmental Science and Technology*, (40), pp: 909-977.
- [133]. Zhou Y.F. and Haynes R.J., (2010), “Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low cost adsorbents and immobilizing agents”, *Crit. Rev .Environ. Sci. Technol.* 40, pp: 909–977.
- [134]. Zouboulis A.I., Kydros K.A., (1993), “Use of red mud for toxic metals removal: the case of Nickel Chemical”, *Technology and Biotechnology*, (58), pp: 95–101.

Abstract

Lead is one of most toxic pollutants in the environments. Lead mainly introduces into the water resources through industrial wastewater. The presence of lead in water resources is a serious environmental problem; therefore removal of lead from industrial wastewaters is very important. Among the various proposed methods for removal of toxic elements from the wastewaters; adsorption method has been vastly considered due to its high performance and economic benefits.

In this study, the potential of red mud and coal fly ash and their different mixtures, as adsorbents for removal of lead from the experimental solutions was investigated. These materials were neutralized using seawater until a pH within the range 7.5 to 8 is achieved. The highest removal percentage of lead (99.7%) was observed for seawater-neutralized red mud. physicochemical properties of the seawater- neutralized red mud were studied by using instrumental technique (XRF, XRD, FTIR and SEM/EDX). The results showed the presence of Fe, Si and Al oxides and hydroxyl groups in the selected adsorbent which have a significant role in metals adsorption from the industrial wastewaters.

In the batch adsorption study, the role of pH, adsorbent dose, contact time, initial lead concentration, solution ionic strength and presence of other cations on pb removal was investigated. Maximum removal was achieved at pH= 5, the time equilibrium time of 30 min and the adsorbent dose of 0.5g. The experimental data fitted well with a Langmuir adsorption isotherm and the adsorption capacity was 49.5 mg/g. The adsorption kinetic studies indicated that the adsorption process was best described by pseudo-second-order kinetics. The effects of competitive ions is shown that Ca^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} and Na^{+} have little effect on the removal percentage of lead. The effect of ionic strength on lead adsorption by seawater- neutralized red mud showed that lead may be adsorbed by strong binding chemical bonds via inner-sphere complexes.

Quality assessment of obtained solution from adsorption experiment indicates the safety of the adsorption method for the environmental. A TCLP leaching test also reveals that the used adsorbent is not toxic and can be disposal as a non-hazardous waste. The obtained results showed that seawater- neutralized red mud is applicable for pb removal from real wastewaters.

Keywords: pb removal, industrial wastewater, adsorption, red mud, coal fly ash, seawater



Shahrood University of Technology

Faculty of Geosciences

**Removal of heavy metals from aqueous solutions using red mud and
fly ash as adsorbents**

Azadeh Rahiminia

Supervisors:

Dr. Giti Forghani Tehrani

Dr. Naser Godarzi

July 2015

