

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم زمین
پایان نامه کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست‌محیطی

حذف آرسنیک از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذره‌های گل قرمز (با روش جذب سطحی بچ)

نگارنده: امیرسلیمانی

اساتید راهنما

دکتر گیتی فرقانی‌تهرانی

دکتر ناصر گودرزی

استاد مشاور

دکتر عباسعلی زمانی

تیر ۱۳۹۶

تقدیم به خداوندگار

که زیباترین گل های زندگی را برایم ارزانی داشت، پروماد مهربان و عزیزتر از جانم



پاس و تقدیر

پاس بی کران پروردگار کی تار که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونان شد و به هم نشینی رهروان علم و دانش مستخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیان ساخت. با پاس از وجود لطیف پدر و مادر م، دیای بی کران خداکاری و عشق که وجودم برایشان همه رنج بود و وجودشان برایم همه مهر. به مصداق "من لم یسکر المخلوق لم یسکر الخالق" بسی شایسته است از استاد های فریخته و فرزانه و توانمند سرکار خانم دکتر کیتی فرقانی تهرانی و جناب آقای دکتر ناصر کوردزی که با کرامتی چون خورشید سرزمین دل را روشنی بخشید و گلشن سرای علم و دانش را با راهبانی های کار ساز و سازنده بارور ساختند و در طی مسیر تحصیل در این دوره مریای فرمودند تقدیر و تشکر نمایم.

از استاد دکتر جناب آقای دکتر عباسعلی زمانی که همواره مریون الطاف بی شائبه و ایشان بوده که با راهبانی های حکمانه و توجهات دلسوزانه خویش مرا تشویق نمودند، پاسگذاری می نمایم.

از خواهران عزیزم معصومه، رقیه، مناز، ربابه و برادر عزیزم محبتی، آمان که فروغ محابشان، گرمی کلاشان و روشنی رویشان، سربله جاودانه زندگی ام هستند پاسگذاری و در برابر وجود پر مهرشان زانوی ادب بر زمین می نهم و بادی سرشار از عشق و محبت بر دستانشان بوسه می زنم و با تمام وجود دوستشان دارم.

پنجین بر خود لازم میدانم از دوستان خوبم: آقایان جواد آجودانی، بهزاد تقی - لوی، حسین رستی، حامد کجاری، مادی شمسی پور، امین عابدی و خانم - های نادیا پرتاک، صغری حلیلی، فاطمه مصطفوی و بختیاری - هایم که همواره باعث دلگرمی و مشوق اینجانب بودند بی نهایت پاسگذاری و برایشان در تمامی مراحل زندگی آرزوی موفقیت دارم.



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

تعهدنامه

اینجانب امیر سلیمانی دانشجوی دوره‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی زمین‌شناسی زیست‌محیطی دانشکده‌ی علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده‌ی پایان‌نامه با عنوان حذف آرسنیک از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذره‌های گل قرمز (با روش جذب سطحی بچ) تحت راهنمایی سرکار خانم دکتر گیتی فرقانی‌تهرانی و جناب آقای دکتر ناصر گودرزی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه 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 پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ‌جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج بانام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا "Shahrood University of Technology" به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به‌دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند، در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در تمام مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در تمام مراحل انجام این پایان‌نامه، 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

- تمام حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رای‌آن-های، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

آب‌های آلوده به آرسنیک تهدیدی جدی برای سلامتی بشر می‌باشد. میلیون‌ها نفر در جهان در معرض آب-های آلوده به آرسنیک با غلظت بیش از مقدار مجاز ۱۰ ppb برای مصرف شرب هستند، بنابراین حذف آرسنیک از آب‌های آلوده امری ضروری است. برای حذف آرسنیک از آب‌های آلوده روش‌های متعددی پیشنهاد شده است که از میان این روش‌ها، روش جذب سطحی به علت کارآرایی بالا و صرفه اقتصادی، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این مطالعه از نانوذرات گل قرمز به‌عنوان یک جاذب برای حذف آرسنیک از محلول‌های آبی آلوده استفاده شده است. پس از تهیه نانوذرات گل قرمز و خنثی‌سازی آن با اسید هیدروکلریدریک، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این جاذب با استفاده از روش‌های دستگاهی XRD، XRF، SEM/EDX و FTIR مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان داد جاذب مورد استفاده، حاوی درصد بالایی از اکسیدهای آهن، آلومینیم، سیلیسیم و گروه‌های هیدروکسیل است که نقش بسزایی در افزایش جذب سطحی آرسنیک ایفا می‌کنند. سپس تأثیر مهم‌ترین پارامترهای موثر بر فرآیند جذب (شامل pH، زمان برهم‌کنش، غلظت اولیه آرسنیک و مقدار جاذب) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج تحقیق نشان می‌دهد که مقدار جاذب ۱۰ گرم، pH برابر ۶ و زمان تماس ۶۰ دقیقه بهترین شرایط برای حذف آرسنیک از ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی غلظت اولیه ۱۰۰ ppm آرسنیک می‌باشد، به نحوی که در این شرایط ۹۷/۷ درصد آرسنیک از محلول‌های آبی قابل حذف است. بررسی ایزوترم‌های لانگمویر، فرندلیش و تمکین نشان می‌دهد که فرآیند جذب با مدل فرندلیش مطابقت بیشتری دارد. همچنین در مطالعه‌های سینتیک مشاهده می‌شود که معادله‌ی شبه مرتبه دوم بیش‌ترین مطابقت را با داده‌های تجربی دارد. بررسی اثر کاتیون‌های رقابتی بر راندمان حذف آرسنیک نشان داد که کاتیون‌های سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم در کاهش راندمان حذف آرسنیک تأثیر بسزایی ندارند. استفاده از نمونه آب طبیعی حاوی آرسنیک نیز نشان داد که نانوذرات گل قرمز خنثی‌شده با اسید هیدروکلریدریک برای حذف

آرسنیک از آب‌های طبیعی آلوده به آرسنیک قابل استفاده است.

کلمات کلیدی: حذف آرسنیک، گل قرمز، نانوذرات، جذب سطحی، اسید هیدروکلریدریک.

مقاله‌های برگرفته از پایان‌نامه:

- ۱- مروری بر روش‌های حذف آرسنیک از پساب‌های صنعتی به روش جذب سطحی. سی و چهارمین گردهمایی و دومین کنگره بین‌المللی تخصصی علوم زمین، تهران، سازمان زمین‌شناسی، ۱۳۹۴
- ۲- حذف آرسنیک از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات گل قرمز. هشتمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، تهران، دانشگاه تهران، ۱۳۹۵

فهرست مطالب

فصل اول: کلیات

- ۱-۱- مقدمه و بیان مسأله ۲
- ۲-۱- ضرورت انجام تحقیق ۳
- ۳-۱- روش انجام تحقیق ۴
- ۴-۱- مراحل انجام تحقیق ۴
- ۵-۱- اهداف تحقیق ۵

فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین

- ۱-۲- مقدمه ۸
- ۲-۲- استانداردهای بین المللی مقدار آرسنیک در آب ۸
- ۳-۲- منشأ و فراوانی آرسنیک ۹
- ۴-۲- ویژگی های عنصر آرسنیک ۱۰
- ۲-۴-۱- ویژگی های فیزیکی و شیمیایی عنصر آرسنیک ۱۰
- ۲-۴-۲- ژئوشیمی و کانی شناسی آرسنیک ۱۱
- ۲-۴-۳- کانی های حاوی آرسنیک ۱۳
- ۲-۵-۲- منشأ آرسنیک ۱۳
- ۲-۵-۱- منشأ زمین زاد آرسنیک ۱۴
- ۲-۵-۲- منشأ انسان زاد آرسنیک ۱۵
- ۲-۶- عوامل مؤثر در گونه زایی و تحرک آرسنیک در محیط های آبی ۱۶
- ۲-۶-۱- pH ۱۶
- ۲-۶-۲- عمق چاه ۱۷

۱۸.....	۲-۶-۳- حضور مواد آلی.....
۱۸.....	۲-۶-۴- حضور نمک‌های کربنات و بی‌کربنات.....
۱۹.....	۲-۶-۵- حضور ترکیبات سولفوردار.....
۱۹.....	۲-۶-۶- حضور ترکیبات حاوی آهن.....
۲۰.....	۲-۶-۷- حضور ترکیبات فسفردار.....
۲۰.....	۲-۶-۸- سن آب.....
۲۰.....	۲-۷- اثرات بهداشتی و سلامتی آرسنیک.....
۲۲.....	۲-۸- روش‌های حذف آرسنیک از محلول‌های آبی.....
۲۳.....	۲-۸-۱- تبادل یونی.....
۲۳.....	۲-۸-۲- ته نشینی در اثر نیروی جاذبه.....
۲۴.....	۲-۸-۳- الکترولیز.....
۲۴.....	۲-۸-۴- اسمز معکوس.....
۲۵.....	۲-۸-۵- اکسیداسیون.....
۲۵.....	۲-۸-۶- جذب سطحی.....
۲۶.....	۲-۹- عوامل موثر بر جذب سطحی.....
۲۶.....	۲-۹-۱- pH محلول.....
۲۷.....	۲-۹-۲- اندازه ذره و مساحت سطح جاذب.....
۲۷.....	۲-۹-۳- مقدار جاذب.....
۲۷.....	۲-۹-۴- مدت زمان واکنش.....
۲۸.....	۲-۱۰- جاذب‌های طبیعی مورد استفاده برای حذف آرسنیک از محلول‌های آبی.....
۲۸.....	۱-۱۰-۲- گل قرمز.....
۲۹.....	۲-۱۰-۱- نحوه تولید و خصوصیات گل قرمز.....

۲-۱۰-۲- روش‌های خنثی‌سازی گل قرمز ۳۰

۱۱-۲- مروری بر استفاده از گل قرمز به عنوان جاذب آرسنیک ۳۱

فصل سوم: روش انجام تحقیق

۳-۱- تهیه جاذب گل قرمز و خنثی‌سازی آن ۳۸

۲-۳- سنتز جاذب نانو ۳۸

۳-۳- بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب ۴۰

۳-۴- تهیه محلول مادر آرسنیک ۴۰

۳-۵- مطالعه تأثیر مهم‌ترین پارامترها بر فرآیند جذب سطحی ۴۱

۳-۶- آزمایش‌های حذف آرسنیک به روش جذب سطحی ناپیوسته (روش بچ) ۴۱

۳-۷- محاسبات جذب و واجذب ۴۲

۳-۸- روش استخراج مرحله‌ای ۴۲

۳-۹- تعیین pH نقطه بار صفر (pH_{pzc}) ۴۴

۳-۱۰- تهیه‌ی نمونه حقیقی ۴۴

فصل چهارم: نتایج و بحث

۴-۱- مقدمه ۴۸

۴-۲- بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب ۴۸

۴-۲-۱- بررسی ترکیب شیمیایی جاذب ۴۸

۴-۲-۲- بررسی ترکیب کانیشناسی جاذب ۴۹

۴-۲-۳- بررسی مورفولوژی و ترکیب عنصری جاذب ۵۰

۴-۲-۴- آنالیز DLS ۵۳

۴-۲-۵- بررسی گروه‌های عاملی جاذب ۵۴

۳-۴	تعیین نقطه بار صفر جاذب مورد مطالعه.....	۵۵
۴-۴	غلظت فلزهای سنگین در فازهای مختلف جاذب.....	۵۶
۵-۴	بررسی اثر اندازه ذرات گل قرمز بر فرآیند جذب سطحی.....	۵۸
۶-۴	آزمایش‌های جذب سطحی.....	۵۹
۶-۴-۱	بررسی اثر تغییرات pH بر غلظت آرسنیک در محلول.....	۵۹
۶-۴-۱-۱	بهینه‌سازی pH و زمان برهم‌کنش.....	۶۰
۶-۴-۱-۲	بهینه‌سازی تأثیر دوز جاذب و غلظت آرسنیک.....	۶۲
۶-۴-۷	بیشینه ظرفیت جذب جاذب.....	۶۵
۶-۴-۸	ایزوترم‌های جذب.....	۶۵
۶-۴-۸-۱	ایزوترم لانگمویر.....	۶۶
۶-۴-۸-۲	ایزوترم فرنلش.....	۶۸
۶-۴-۸-۳	ایزوترم تمکین.....	۶۹
۶-۴-۹	سینتیک جذب.....	۷۱
۶-۴-۱۰	بررسی کارایی جاذب برای حذف آرسنیک از نمونه‌های حقیقی.....	۷۵
۶-۴-۱۱	بررسی اثر مزاحمت کاتیونی بر راندمان حذف آرسنیک.....	۷۶

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۵-۱	نتیجه‌گیری.....	۸۰
۵-۲	پیشنهادها.....	۸۱
	فهرست منابع فارسی.....	۸۵
	References.....	۸۵

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۲) موقعیت عنصر آرسنیک در جدول تناوبی..... ۹
- شکل (۲-۲) محدوده پایداری آرسنیک محلول در آب بر اساس مقادیر Eh-pH ۱۱
- شکل (۳-۲) توزیع گونه‌های مختلف (a) آرسنات (b) آرسنیت ۱۵
- شکل (۱-۳) تصویر آسیاب ماهواره‌ای..... ۳۸
- شکل (۱-۴) نمودار پراش اشعه ایکس (XRD) همراه با کانی‌های شناسایی شده گل قرمز ۴۹
- شکل (۲-۴) تصاویر الف) SEM ب) EDX جاذب قبل از حذف آرسنیک..... ۵۱
- شکل (۳-۴) تصاویر الف) SEM ب) EDX جاذب بعد از حذف آرسنیک..... ۵۲
- شکل (۴-۴) نمودار توزیع اندازه ذرات بر حسب شدت نور متفرق شده..... ۵۴
- شکل (۵-۴) طیف FTIR جاذب ۵۴
- شکل (۶-۴) تعیین بار سطحی نانوذرات گل قرمز..... ۵۶
- شکل (۷-۴): تأثیر pH و زمان بر همکنش بر حذف آرسنیک توسط نانوذرات گل قرمز..... ۶۱
- شکل (۸-۴) تأثیر تغییر pH محلول آرسنیک بر ظرفیت جذب سطحی جاذب..... ۶۳
- شکل (۹-۴) تأثیر تغییر زمان بر ظرفیت جذب سطحی جاذب..... ۶۳
- شکل (۱۰-۴) اثر غلظت آرسنیک بر مقدار جذب..... ۶۴
- شکل (۱۱-۴) تأثیر تغییر دوز جاذب بر ظرفیت جذب سطحی جاذب..... ۶۵
- شکل (۱۲-۴) تأثیر تغییر غلظت آرسنیک حل شده بر ظرفیت جذب سطحی جاذب..... ۶۵
- شکل (۱۳-۴) اثر اندازه ذرات جاذب بر مقدار جذب..... ۶۷

شکل (۴-۱۴) ایزوترم لانگمویر برای جذب آرسنیک توسط نانوذرات گل قرمز ۶۹

شکل (۴-۱۵) ایزوترم فرندلیش برای جذب آرسنیک توسط نانوذرات گل قرمز ۷۱

شکل (۴-۱۶) ایزوترم تمکین برای جذب آرسنیک توسط جاذب نانوذرات گل قرمز ۶۷

شکل (۴-۱۷) مدل سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم ۷۵

شکل (۴-۱۸) مدل سینتیک ساده ایلویچ و تابع توان جذب آرسنیک توسط جاذب ۷۶

شکل (۴-۱۹) آزمایش حذف آرسنیک نمونه‌های حقیقی توسط جاذب ۷۷

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۲) نیمه عمر ایزوتوپ‌های آرسنیک..... ۱۰
- جدول (۲-۲) معادلات تعادلی آرسنیت و آرسنات..... ۱۱
- جدول (۳-۲) مهم‌ترین کانی‌های آرسنیک موجود در طبیعت..... ۱۲
- جدول (۴-۲) غلظت عنصر آرسنیک در محیط‌های مختلف ژئوشیمیایی ۱۳
- جدول (۵-۲) پایداری و گونه‌های غالب آرسنیک ۱۶
- جدول (۱-۳) ویژگی‌های نمونه‌های حقیقی استفاده شده ۴۵
- جدول (۱-۴) نتایج XRF جاذب نانوذرات گل قرمز..... ۴۹
- جدول (۲-۴) درصد نیمه‌کمی و فازهای کانیایی جاذب..... ۵۰
- جدول (۳-۴) توزیع ژئوشیمیایی فلزات سنگین در گل قرمز ۵۷
- جدول (۴-۴) تاثیر pH بر مقدار آرسنیک محلول و آرسنیک رها شده از جاذب..... ۵۸
- جدول (۵-۴) تأثیر اندازه ذرات جاذب بر جذب سطحی..... ۶۷
- جدول (۶-۴) ثابت‌ها و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های بررسی شده برای جاذب..... ۷۰
- جدول (۷-۴) ثابت‌ها و ضرایب همبستگی معادلات سینتیکی ۷۶
- جدول (۸-۴) حذف آرسنیک از نمونه‌های حقیقی با استفاده از جاذب ۷۸
- جدول (۹-۴) بررسی مزاحمت‌های کاتیونی بر فرآیند جذب سطحی آرسنیک ۷۹

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه و بیان مسأله

آب ضروری‌ترین نیاز موجودات زنده و عامل حیات است. اهمیت آب برای بهداشت و توسعه در متون و کنفرانس‌های علمی متعدد مورد بحث و تأکید قرار گرفته است. سازمان بهداشت جهانی مهم‌ترین نارسایی قرن بیستم را در عدم دسترسی همگان به آب آشامیدنی سالم و کافی عنوان کرده است. اهمیت این موضوع به گونه‌ای است که مجمع عمومی سازمان ملل به‌طور رسمی فاصله سال‌های ۲۰۰۵ تا ۲۰۱۵ را دهه بین‌المللی آب برای زندگی نام‌گذاری کرده است (WHO, 2005). کمبود آب یکی از چالش‌ها و محدودیت‌های اساسی توسعه و آبادانی کشور در سطوح ملی، منطقه‌ای و عرصه فعالیت‌های اجتماعی و اقتصادی محسوب می‌شود. علاوه بر کمبود منابع آب، که خود معضل اساسی جامعه‌های بشری در عصر حاضر است، آلودگی آب‌های قابل استحصال نیز مشکلات مربوط به آب را دو چندان می‌کند. چالش آلودگی آب‌ها را می‌توان از دو دیدگاه آلودگی‌های ناشی از فعالیت‌های انسانی و آلودگی‌های طبیعی یا زمین‌زاد مورد بررسی قرار داد. براساس تعریف سازمان بهداشت جهانی، وجود هر نوع ماده‌ای از قبیل گازها، ذرات معلق، مواد شیمیایی یا بیولوژیکی و عناصر بالقوه سمّی در آب که تأثیر نامطلوب بر سلامت موجودات زنده بگذارد و مانع از استفاده از آن شود را آلودگی آب گویند (WHO, 2015). عناصر بالقوه سمّی از مهم‌ترین آلاینده‌هایی هستند که می‌توانند سلامت محیط زیست، انسان و سایر موجودات زنده را به خطر بیندازند. از عمده‌ترین منابع طبیعی ورود این عناصر به محیط زیست، فرسایش، باد، ذرات غبار و فعالیت‌های آتشفشانی می‌باشد، اما فعالیت‌های مختلف انسان مانند فعالیت‌های معدنکاری، صنعتی، کشاورزی و شهرنشینی در انتشار عناصر بالقوه سمّی نقش دارند (Aldrich et al., 2000). آرسنیک به عنوان یکی از مهم‌ترین عناصر بالقوه سمّی به راحتی در آب حل می‌شود و نسبت به عناصر دیگر، بسیار متحرک است. آب‌های سطحی و زیرزمینی مناسب‌ترین شرایط را برای جابه‌جایی و حرکت آرسنیک بوجود می‌آورند (Khandaker, 2002). با توجه به اهمیت مسأله تأمین آب سالم و بهداشتی به ویژه در

منطقه‌های خشک و نیمه‌خشک، مانند کشور ایران، و اثرات منفی حضور آرسنیک در منابع آب، ارایه راهکارهای مناسب برای تصفیه آب‌های آلوده و پساب‌های صنعتی، اهمیت اساسی دارد. به همین دلیل، در این مطالعه حذف آرسنیک از محلول‌های آبی توسط نانو ذرات گل قرمز مورد بررسی قرار گرفته است.

۱-۲- ضرورت انجام تحقیق

عنصر آرسنیک یکی از آلاینده‌های مهم منابع آب است و حدود یک میلیون نفر از مردم سراسر جهان با مشکل آلودگی آب با آرسنیک مواجه هستند. بسته به شرایط رد اکس آب، آرسنیک به اشکال ظرفیتی (۳-) ، ۰، ۳+، ۵+ می‌تواند در آب حضور داشته باشد (Gülay *at al.*, 2013). یون‌های آرسنیت (۳+) و آرسنات (۵+) در آب اکسی‌آنیون تشکیل می‌دهند. گونه آنیونی آرسنات (H_2AsO_4^-) در pH های ۲ تا ۶ و گونه آنیونی آرسنیت (H_2AsO_3^-) در pH های ۹ تا ۱۱ پایدار هستند (Gülay *at al.*, 2013). اثرات جذب آرسنیک بر سلامت شامل تغییر رنگ پوست، قانقاریا، مشکلات روده و بروز انواع سرطان‌ها شامل سرطان پوست، ریه، کبد، کلیه و مثانه و در نهایت مرگ است. بنابراین در سال ۲۰۰۱ سازمان حفاظت محیط زیست امریکا (USEPA) با همکاری آکادمی ملی علوم، مقدار مجاز آرسنیک در آب آشامینی را از ۵۰ به ۱۰ میکروگرم بر لیتر برای حفاظت از سلامت عمومی از مواجهه مزمن با آرسنیک کاهش داد. سازمان حفاظت محیط زیست ایران نیز مقدار ۱۰ میکروگرم بر لیتر را به عنوان بیشینه غلظت مجاز در پساب‌های خروجی از صنایع اعلام کرده است. به همین دلیل حذف آرسنیک از منابع آب و پساب‌های صنعتی و رساندن غلظت آن به مقدار مجاز، برای حفظ سلامت عمومی و محیط زیست ضروری است.

۱-۳- روش انجام تحقیق

به طور کلی جاذب‌های نانو، مواد مؤثر و کارآمدی در پاکسازی محیط‌های آبی به‌شمار می‌روند. روش‌های معمول برای حذف فلزات سنگین از آب و پساب‌ها شامل ترسیب شیمیایی، اکسیداسیون، الکترولیز، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی و جذب سطحی می‌باشند (Imtithal et al., 2014). از بین روش‌های مختلف پاکسازی پساب‌های صنعتی و منابع آب 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 آرسنیک از محلول‌های آبی آزمایشگاهی و نمونه واقعی، توسط روش جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به این 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 در دسترس و کم‌هزینه همواره مورد توجه بوده است. در این راستا در مطالعه حاضر قابلیت به کارگیری نانوذرات گل قرمز به عنوان جاذب ارزان قیمت و در دسترس برای حذف آرسنیک از محلول‌های آبی مورد ارزیابی قرار گرفته است. فناوری نانو به عنوان یک روش مناسب و کاربردی برای تصفیه طولانی مدت و پایدار آلاینده‌های آب، همانند فناوری‌های قابل اجرا مانند شیرین کردن آب دریا برای افزایش منابع آب شناخته شده است. بر این اساس این مطالعه کاربردهای فناوری نانو در چارچوب کیفیت آب و امنیت آب را در نظر می‌گیرد.

۱-۴- مراحل انجام تحقیق

- ۱- انجام مطالعات اولیه برپایه‌ی تحقیقات انجام گرفته در ایران و سایر نقاط جهان
- ۲- تهیه نانوذرات گل قرمز به عنوان جاذب با استفاده از دستگاه آسیاب ماهواره‌ای

- ۳- بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب شامل انجام آزمایش‌های XRD، SEM/EDX و FTIR
- ۴- بررسی کارایی نانوذرات گل قرمز برای حذف آرسنیک از محلول آزمایشگاهی در شرایط بهینه pH، غلظت اولیه آرسنیک، مقدار جاذب و زمان
- ۵- تعیین سینتیک جذب و بررسی بازدهی جاذب
- ۶- بررسی پتانسیل جاذب در حذف آرسنیک از نمونه واقعی
- ۷- تجزیه و تحلیل داده‌ها و نگارش پایان‌نامه

۱-۵- اهداف تحقیق

اهداف این مطالعه عبارتند از:

- ۱- ارزیابی عملکرد نانوذرات گل قرمز در حذف آرسنیک
- ۲- تعیین شرایط بهینه حذف آرسنیک از محلول‌های آبی
- ۳- بررسی اثر مزاحمت‌های کاتیونی بر فرآیند جذب
- ۴- ارزیابی کارایی جاذب برای نمونه واقعی

فصل دوم

مروری بر مطالعات پیشین

۲-۱- مقدمه

سرب، کادمیم، روی، جیوه، نیکل، آرسنیک، آلومینیم، آهن، پلاتین، اورانیم و مس از جمله عناصر بالقوه سمّی در مطالعات زیست‌محیطی هستند. با این‌که برخی از این عناصر، نقش مهمی در فعالیت زیستی و فیزیولوژیکی موجودات زنده دارند و در مقادیر بسیار ناچیز ضروری هستند، اما حضور مقدار بسیار اندک بعضی از آن‌ها و وجود مقدار زیاد برخی دیگر می‌تواند سبب مسمومیت یا مرگ شود. آلودگی آب به عناصر بالقوه سمّی با توجه به تجزیه ناپذیر بودن و تجمع زیستی این عناصر، ورود آن‌ها به چرخه‌ی غذایی جانداران و جذب زیستی در اندام‌های موجودات زنده، بسیار خطرناک است. با توجه به مصرف روزانه‌ی آب می‌بایست حضور مقادیر ناچیز این فلزها پایش شود و راه‌کارهایی جهت حذف آن از منابع آبی ارائه گردد. در این پژوهش تلاش شده است تا توانایی نانوذرات گل‌قرمز به‌عنوان جاذب ارزان قیمت برای حذف آرسنیک مورد بررسی قرار گیرد.

۲-۲- استانداردهای بین‌المللی مقدار آرسنیک در آب

سازمان بهداشت جهانی (WHO) در سال ۱۹۵۸ آرسنیک را در ردیف مواد سمّی قرار داد و نخستین استاندارد بین‌المللی آب آشامیدنی میزان قابل قبول آرسنیک را ۲۰۰ ppb تعیین کرد. در سال ۱۹۶۳ استاندارد آب آشامیدنی مورد تجدید نظر قرار گرفت و میزان آرسنیک را به ۵۰ ppb کاهش داد. در تجدید نظر سال ۱۹۷۱ آرسنیک در ردیف مواد سمّی نگه‌داشته شد و میزان آن در همان سطح باقی ماند. در سال ۱۹۹۳ سازمان بهداشت جهانی به دلیل اثبات سرطان‌زایی آرسنیک معدنی، میزان قابل قبول آرسنیک در آب آشامیدنی را به کمتر از ۱۰ ppb کاهش داد. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) استاندارد آرسنیک برای آب آشامیدنی را ۱۰ ppb قرار داده است تا از مصرف کنندگانی که از خدمات آب شهری برای دراز مدت استفاده می‌نمایند و تحت مواجهه مزمن هستند محافظت کند (Atkinson, 2006).

میزان غلظت مجاز آرسنیک طبق استاندارد سازمان بهداشت جهانی برابر با ۱۰ ppb در آب و طبق استاندارد آب شرب ایران برابر با ۵۰ ppb است.

۲-۳- منشأ و فراوانی آرسنیک

آرسنیک عنصری با منشأ طبیعی است که ممکن است متحمل چندین سازوکار پیچیده شامل اکسایش-کاهش، انحلال، ته‌نشینی، جذب-پراکندگی و متیلی شدن گردد. این عنصر شبه‌فلز، از جمله عناصر بالقوه سمی آلاینده منابع آب و مواد غذایی و تهدیدی مهم برای حیات انسان و سایر ارگانیسم‌ها به شمار می‌رود و مشکلات محیط زیستی عمده‌ای را در سراسر جهان به وجود آورده است و به‌صورت مسئله حاد سلامت عمومی مطرح گردیده است (Sigrist et al., 2009). توزیع آرسنیک در زمین گسترده می‌باشد و از لحاظ فراوانی، بیستمین رتبه در پوسته زمین، چهاردهمین رتبه در آب دریا و دوازدهمین رتبه در بدن انسان را دارا است (Mandal and Suzuki, 2002).

آرسنیک یک عنصر شبه فلز، سمی و رایج است و بیش‌تر به شکل‌های آرسنات (As^{5+}) و آرسنیت (As^{3+}) در منابع آب یافت می‌شود. آرسنیت (As^{3+}) و آرسنات (As^{5+}) در اثر رخداد واکنش‌های شیمیایی (مانند واکنش‌های اکسایش و کاهش و واکنش‌های زیستی) به یکدیگر تبدیل می‌شوند. آرسنیک از منابع طبیعی (فعالیت آتشفشان‌ها، فرسایش خاک، آتش‌سوزی جنگل‌ها) و انسانی (سوزاندن زغال سنگ، تولید محصولات صنعتی حاوی آرسنیک شامل نگهدارنده‌های چوب، رنگ، دارو، علف‌کش‌ها و نیمه‌هادی‌ها و فعالیت‌های معدنی مانند عملیات ذوب، سوزاندن زباله‌های سوخت‌های فسیلی، تولید خمیر و کاغذ، سیمان و ساخت تجهیزات کشاورزی) وارد طبیعت می‌شود. مصرف طولانی بیش از غلظت مجاز آرسنیک (در حدود ۲ تا ۵ سال) سبب بیماری‌های مختلفی از جمله تغییر رنگ پوست و شاخی شدن کف دست‌ها و پاها، سرطان پوست، مثانه، کلیه و ریه، بیماری رگ‌های خونی در پا و ساق پا، همچنین افزایش احتمال ابتلا به دیابت، فشار خون بالا و اختلال در تولید مثل می‌شود. بیش‌ترین جذب آرسنیک از راه شرب و شستشو با

آب آلوده رخ می دهد (Frankenberger, 2001).

۲-۴ ویژگی های عنصر آرسنیک

۲-۴-۱ ویژگی های فیزیکی و شیمیایی عنصر آرسنیک

شکل (۲-۱) موقعیت عنصر آرسنیک در جدول تناوبی را نشان می دهد. آرسنیک در طبیعت به رنگ های خاکستری، زرد و سیاه وجود دارد. از معمول ترین شکل های آرسنیک، نوع خاکستری آن است که ساختاری شبیه گرافیت دارد و هر اتم آرسنیک در هر لایه به سه اتم دیگر متصل است. ساختار فشرده آن سبب چگالی بالای آرسنیک (5.73 g/cm^3) شده است. شکل جامد این عنصر نیمه رسانا و دارای مقیاس سختی موس $5/3$ است و در شرایط نرمال پایدار می باشد. آرسنیک زرد، نرم و با جلای واکسی و اغلب شبیه به فسفر است. دارای چهار اتم آرایش یافته در یک ساختار تتراهدرال است که هر اتم به وسیله پیوند یگانه به اتم دیگری متصل شده است. این شکل آرسنیک، ناپایدار، فرار، کم چگال (1.37 g/cm^3) و بسیار سمی است. آرسنیک سیاه ساختار شبیه فسفر قرمز را دارا می باشد و به شکل شیشه ای، شکننده و نیمه رسانای ضعیف است (Holleman et al., 2008).

1 1 H 1.008 Hydrogen	2 4 He 4.00 Helium																	18 2 Ar 39.95 Argon
3 6.94 Li Lithium	4 9.01 Be Beryllium																	18 9 Ne 20.18 Neon
11 22.99 Na Sodium	12 24.31 Mg Magnesium	13 10.81 B Boron	14 12.01 C Carbon	15 14.01 N Nitrogen	16 16.00 O Oxygen	17 19.00 F Fluorine	18 20.18 Ne Neon											36 39.95 Kr Krypton
19 39.10 K Potassium	20 40.08 Ca Calcium	21 44.96 Sc Scandium	22 47.88 Ti Titanium	23 50.94 V Vanadium	24 52.00 Cr Chromium	25 54.94 Mn Manganese	26 55.85 Fe Iron	27 58.93 Co Cobalt	28 58.69 Ni Nickel	29 63.55 Cu Copper	30 65.39 Zn Zinc	31 68.72 Ga Gallium	32 72.61 Ge Germanium	33 74.92 As Arsenic	34 78.96 Se Selenium	35 79.90 Br Bromine	36 83.80 Kr Krypton	54 131.29 Xe Xenon
37 85.47 Rb Rubidium	38 87.62 Sr Strontium	39 88.91 Y Yttrium	40 91.22 Zr Zirconium	41 92.91 Nb Niobium	42 95.94 Mo Molybdenum	43 97.90 Tc Technetium	44 101.07 Ru Ruthenium	45 102.91 Rh Rhodium	46 106.42 Pd Palladium	47 107.87 Ag Silver	48 112.41 Cd Cadmium	49 114.82 In Indium	50 118.71 Sn Tin	51 127.60 Sb Antimony	52 127.60 Te Tellurium	53 126.90 I Iodine	54 131.29 Xe Xenon	86 222.02 Rn Radon
55 132.91 Cs Cesium	56 137.33 Ba Barium	57 138.91 La Lanthanum	58 140.91 Ce Cerium	59 140.91 Pr Praseodymium	60 140.91 Nd Neodymium	61 144.24 Pm Promethium	62 150.36 Sm Samarium	63 152.07 Eu Europium	64 157.25 Gd Gadolinium	65 158.93 Tb Terbium	66 162.50 Dy Dysprosium	67 164.93 Ho Holmium	68 167.26 Er Erbium	69 168.93 Tm Thulium	70 173.04 Yb Ytterbium	71 174.97 Lu Lutetium	86 222.02 Rn Radon	118 294.10 Og Oganesson
87 223.02 Fr Francium	88 226.03 Ra Radium	89 227.03 Ac Actinium	90 231.04 Th Thorium	91 231.04 Pa Protactinium	92 238.03 U Uranium	93 237.05 Np Neptunium	94 241.06 Pu Plutonium	95 243.06 Am Americium	96 247.07 Cm Curium	97 251.08 Bk Berkelium	98 252.08 Cf Californium	99 257.10 Es Einsteinium	100 262.11 Fm Fermium	101 267.10 Md Mendelevium	102 271.10 No Nobelium	103 276.10 Lr Lawrencium	118 294.10 Og Oganesson	

شکل (۲-۱) موقعیت عنصر آرسنیک در جدول تناوبی

آرسنیک از نظر شیمیایی شبیه فسفر است، تا حدی که در واکنش‌های بیوشیمیایی می‌تواند جایگزین آن شود و به همین علت سمی است. آرسنیک و برخی از ترکیب‌های آن در فشار اتمسفر و در اثر گرم شدن از حالت جامد خود، بدون عبور از حالت حد واسط شکل مایع، تصعید شده و به شکل گازی در می‌آیند. شکل مایع آن در فشار ۲۰ atm و بیش‌تر از آن قابل رؤیت است (Holleman *et al.*, 1985).

عنصر آرسنیک دارای ۸ ایزوتوپ است که از بین آن‌ها، آرسنیک با عدد اتمی ۷۵ تنها ایزوتوپ پایدار می‌باشد. ایزوتوپ‌های سبک‌تر از آرسنیک ۷۵ تمایل به واپاشی به وسیله ساطع کردن پرتو دارند (جدول ۲-۱).

جدول (۱-۲) نیمه عمر ایزوتوپ‌های آرسنیک (Smith, 2002)

ایزوتوپ	نیمه‌عمر	ایزوتوپ	نیمه عمر
As-75	پایدار	As-71	۲/۷ روز
As-76	۲۶/۳ ساعت	As-72	۲۶ ساعت
As-77	۳۹ ساعت	As-73	۸۰/۳ روز
As-78	۹ دقیقه	As-74	۱۷ روز

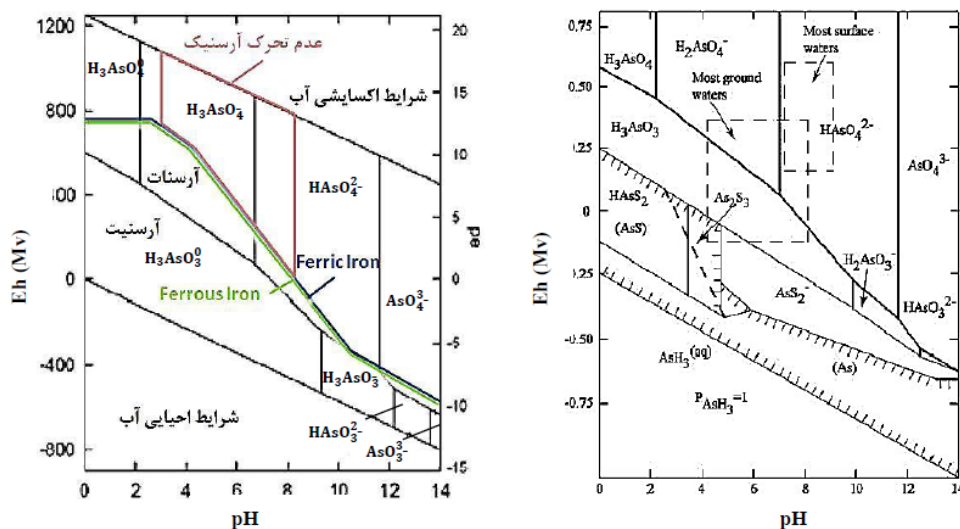
۲-۴-۲- ژئوشیمی و کانی‌شناسی آرسنیک

در طبیعت، آرسنیک در آب، هوا، خاک، سنگ‌ها، گیاهان و جانوران وجود دارد. آرسنیک خالص در طبیعت به ندرت دیده می‌شود. بیش‌ترین فراوانی آن به‌صورت ترکیب با سولفور (S)، سلنیوم (Se)، تلوریم (Te) و همچنین سولفونمک‌ها و آرسنیدهای فلزات سنگین متعدد (مس، نیکل و کبالت) است.

پتانسیل اکسیداسیون و احیا (Eh) و pH از مهم‌ترین فاکتورهای کنترل کننده گونه‌های آرسنیک هستند. گونه‌های مختلفی از آرسنیک محلول، در حالت‌های مختلف Eh-pH وجود دارد (Hossain *et al.*, 2004).

Alvarez *et al.*, 2006; شکل (۲-۲) محدوده‌های پایداری بر اساس Eh-pH برای آرسنیک محلول در آب در ۲۵ درجه سانتی‌گراد و فشار یک اتمسفر را نمایش می‌دهد (Radu *et al.*, 2008; Naoto, 2005).

آرسنات (As^{5+}) به صورت H_3AsO_4 و آرسنیت (As^{3+}) به صورت H_3AsO_3 وجود دارد (Chiban *et al.*, 2012; Bundschuh *et al.*, 2011). جدول (۲-۲) معادله‌های تعادلی آرسنیت و آرسنات را ارائه می‌دهد (Bard *et al.*, 1985).



شکل (۲-۲) محدوده پایداری بر اساس Eh-pH برای آرسنیک محلول در آب در ۲۵ درجه سانتی‌گراد و فشار یک اتمسفر (Radu *et al.*, 2008)

جدول (۲-۲) معادلات تعادلی آرسنیت و آرسنات (Bard *et al.*, 1985)

Speciation	Dissociation reactions	pKa
Arsenate As(V)	$H_3AsO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_4^-$	2.24
	$H_2AsO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HAsO_4^{2-}$	6.69
	$HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + AsO_4^{3-}$	11.5
Arsenite As(III)	$H_3AsO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_3^-$	9.2
	$H_2AsO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HAsO_3^{2-}$	12.1
	$HAsO_3^{2-} \rightleftharpoons H^+ + AsO_3^{3-}$	13.4

۲-۴-۳- کانی‌های حاوی آرسنیک

آرسنیک در بیش از ۲۳۳ گونه کانی حضور دارد (Bcmoe, 2007). کانی‌های آرسنیک به هشت گروه شامل عنصر طبیعی یا خالص، آرسنات‌ها، سولفیدها، سولفوآرسنیدها، آرسنیت‌ها، اکسیدها، سولفوسالت‌ها و آرسنیدها طبقه‌بندی می‌شوند (Sandell, 1955). جدول (۲-۳) عمده‌ترین کانی‌های آرسنیک موجود در طبیعت را ارائه می‌دهد (Dionisios *et al.*, 2012).

جدول (۲-۳) عمده‌ترین کانی‌های آرسنیک موجود در طبیعت (Dionisios *et al.*, 2012)

نام کانی	ترکیب شیمیایی	نام کانی	ترکیب شیمیایی
Native Arsenic	As	Anabergite	(Ni,Co) ₃ (AsO ₄) ₂ 8H ₂ O
Niccolite	NiAs	Hoernesite	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ 8H ₂ O
Realgar	As ₂ S ₂	Haematolite	(Mn,Mg) ₄ Al(AsO ₄)(OH) ₄
Oripiment	As ₂ S ₃	Conichalcite	(CaCu(AsO) ₄ (OH)
Cobaltite	CoAsS	Pharmacosiderite	Fe ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₃ 5H ₂ O
Arsenopyrite	FeAsS	Enargite	(Cu,As)S
Tennantite	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Proustite	Ag ₃ AsS ₃
Enargite	Cu ₃ AsS ₄	Lollingite	FeAsO ₂
Arsenolite	As ₂ O ₃	Adamite	(AsO ₄)(OH)Zn ₂
Clauderite	As ₂ O ₃	Heamite	(OH)(PbS(AsO ₄) ₄
Scorodite	FwAsO ₄ 2H ₂ O	Hedalgoite	(OH) ₆ SO ₄ (AsO ₄)(PbAl ₃)

۲-۵- منشأ آرسنیک

آرسنیک به عنوان یکی از عامل‌های ایجاد بیماری سرطان شناخته شده است که در همه قسمت‌های قابل زیست زمین، شامل اتمسفر، آب، خاک، سنگ و ارگانسیم‌ها به صورت‌های مختلف آلی و معدنی وجود دارد. این عنصر حاصل فرآیندهای طبیعی و انسانی مانند واکنش‌های هوازدگی، فعالیت‌های زیستی و فعالیت‌های آتشفشانی می‌باشد (Wang and Mulligan, 2006).

۲-۵-۱- منشأ زمین‌زاد آرسنیک

جدول (۲-۴) غلظت عنصر آرسنیک در محیط‌های مختلف ژئوشیمیایی را ارائه می‌دهد (Mukherjee, 2007). غلظت‌های آرسنیک در سنگ‌های آذرین مشابه چیزی است که در پوسته زمین یافت می‌شود. متوسط غلظت‌های آرسنیک برای انواع مختلف سنگ‌های آذرین به‌وسیله محتویات سیلیس مشخص می‌شود که در کل اختلاف کمی بین انواع آن‌ها وجود دارد. تحقیقات نشان می‌دهند که در بسیاری از مناطق زمین گرمایی که در ارتباط با فعالیت‌های آتشفشانی هستند و در بسیاری از چشمه‌های آبگرم آرسنیک، آنتیموان، جیوه و تالیوم گرم به‌صورت فعال رسوب می‌کند. مطالعات انجام شده در جهان نشان می‌دهند که آتشفشان‌ها مهم‌ترین منبع طبیعی آرسنیک هستند و فعالیت‌های آتشفشانی می‌توانند در انتشار آرسنیک مؤثر باشند (Nriagu and Pacyan, 1988). غلظت‌های آرسنیک در سنگ‌های دگرگونی بستگی به وضعیت غلظت‌ها در سنگ اولیه آن‌ها دارد. سنگ‌های آتشفشانی به‌طور معمول بیش‌ترین غلظت آرسنیک با میانگین ۱۱ mg/kg را دارا هستند (Chiban et al., 2012).

جدول (۲-۴) غلظت عنصر آرسنیک در محیط‌های مختلف ژئوشیمیایی (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007)

محیط‌های مختلف	غلظت (mg/kg)	محیط‌های مختلف	غلظت
پوسته زمین	۰/۵-۲/۵	خاک‌های با بخش گلی متوسط	۱/۳-۲۷ mg/kg
سنگ‌های آذرین مافیک	۰/۵-۲/۵	خاک‌های با بخش گلی زیاد	۲-۲۳ mg/kg
سنگ‌های آذرین اسیدی	۱-۲/۵	خاک‌های آلی	۰/۱-۶۷ mg/kg
سنگ‌های آرژیلیتی	۵-۱۳	برف	۰/۱ μg/l
ماسه سنگ	۰/۵-۱/۲	باران	۰/۳-۰/۴ μg/l
سنگ‌های آهکی	۱-۲/۵	اقیانوس دریا	۱/۲-۳/۷ μg/l
زغال سنگ	۷-۲۴	رودخانه	۰/۱۱-۹/۴ μg/l
خاکستر دودکش	۶۰	هوای شهری	۲-۵۳ ng/m ²
نفت خام	۰/۰۰۵-۰/۱۴	هوای قطب جنوب	۰/۰۰۷ ng/m ²
خاک‌های با ماسه کم	۰/۱-۳۰		

در مقایسه با سنگ‌های آذرین، غلظت آرسنیک در رسوبات بالاتر است. شن‌ها به دلیل داشتن غلظت‌های پایین مواد معدنی، کوارتز و فلدسپات کم‌ترین غلظت آرسنیک را دارند. رسوبات آرژیلیکی یک محدوده گسترده و بیش‌تری از متوسط غلظت‌های آرسنیک ماسه سنگ‌ها را دارند. مقدارهای بیش‌تر به بخش بزرگی از مواد معدنی سولفید، اکسیدها، مواد آلی و رس‌ها مربوط می‌گردد. در شیل‌های سیاه به‌طور عمده به دلیل افزایش محتویات پیریت، غلظت آرسنیک زیاد می‌باشد. غلظت آرسنیک در زغال سنگ‌ها و رسوبات قیری مختلف اغلب بالا است. سنگ‌های کربناتی به‌طور معمول دارای غلظت‌های کمی هستند که به غلظت‌های پایین مواد معدنی تشکیل دهنده باز می‌گردد. فسفریدها نیز به نسبت غنی از آرسنیک هستند.

۲-۵-۲- منشأ انسان‌زاد آرسنیک

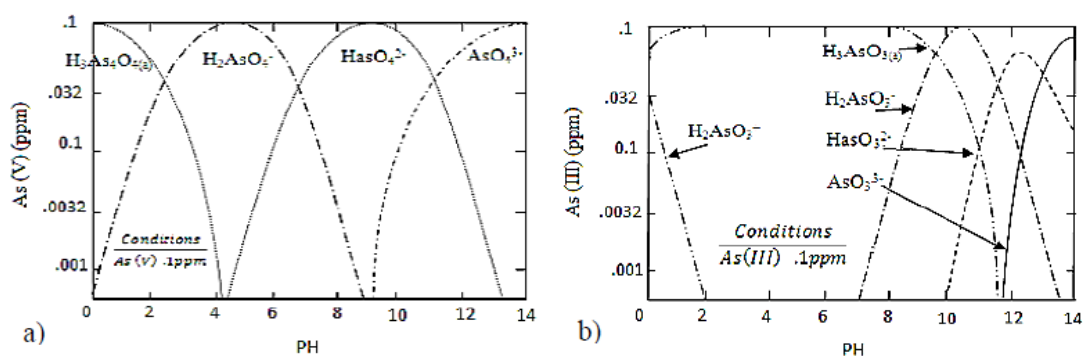
اگرچه بیش‌تر مشکلات محیطی ناشی از آرسنیک در محیط زیست، به وسیله عوامل طبیعی به وجود می‌آید اما فعالیت‌های انسانی مانند متالوژی، ساخت شیشه و سرامیک، تولید ابر رسانه‌ها، نیمه‌هادی‌ها، ترانزیستور و لیزر، تخلیه مستقیم فاضلاب‌های صنعتی، احتراق سوخت‌های فسیلی، ته‌نشینی ذرات آرسنیک موجود در گرد و غبار هوا، باران یا برف، کار برد آفت‌کش‌ها و علف‌کش‌های حاوی آرسنیک نیز سبب افزایش ورود این عنصر به محیط زیست و محیط‌های آبی می‌شوند (Rahmani et al., 2010; Smedley and Kinniburgh, 2005). فعالیت‌های معدنکاری و صنایع وابسته به استخراج و ذوب فلزات نیز به صورت محلی عاملی مهم در پخش آرسنیک در آب و سایر محیط‌ها می‌باشند (Bundschuh et al., 2011).

۶-۲- عوامل مؤثر در گونه‌زایی و تحرک آرسنیک در محیط‌های آبی

آرسنیک از هر دو منبع طبیعی و مصنوعی وارد محیط‌های آبی می‌شود (Wilson et al., 2008). شکل معدنی آرسنیک در آب گسترش بیش‌تری از شکل آلی آن دارد. آرسنات گونه غالب آرسنیک در آب سطحی و آرسنیت گونه غالب آن در آب‌های زیرزمینی می‌باشد (Kelly et al., 2005). آرسنیک به طور عمده همراه ترکیبات سولفور، اکسیژن و آهن یافت می‌شود. در آب‌های زیرزمینی آرسنیک با اکسیژن ترکیب شده و تشکیل آرسنات و آرسنیت غیرآلی را می‌دهد (Chiban et al., 2012). تحرک آرسنیت بیش‌تر از آرسنات می‌باشد (Oremland and Stolz, 2003). در آب‌های طبیعی، آرسنیک می‌تواند در چندین حالت اکسیدان (۳-، ۰، ۵+، ۳+) وجود داشته باشد (WHO, 2008)، اما شکل غالب آن اکسی-آنیون‌های غیرآلی آرسنیت و آرسنات است و معمولاً در آب‌های طبیعی با غلظت کم‌تر از $1 \mu\text{g/l}$ یا ۲ یافت می‌شوند (Chiban et al., 2012). عواملی که در گونه‌زایی و تحرک آرسنیک در محیط‌های آبی مؤثر هستند شامل pH، پتانسیل اکسیداسیون-احیا، عمق آب، مواد آلی موجود در آب، نمک‌های کربنات و بی‌کربنات، ترکیبات سولفوردار، ترکیبات آهن‌دار و سن آب می‌باشد.

۶-۲-۱- pH

آرسنیک ممکن است جذب بارهای سطح خاک‌ها و رسوباتی همچون رس‌ها و اکسی هیدروکسیدهای آهن، آلومینیم و منیزیم شود و با افزایش pH و کاهش بارها، آزادسازی آرسنیک از سطح رسوبات صورت گیرد. بنابراین انتظار می‌رود در pHهای قلیایی، آرسنیک در آب محلول‌تر و پرتحرک‌تر باشد (Wilson et al., 2008). با این حال pHهای بالا نمی‌تواند سبب غلظت‌های زیاد آرسنیک در شرایط کاهشی (احیایی) شود و آب‌های زیرزمینی در شرایط احیایی دارای pHهای محدوده خنثی هستند (Smedely and Kinniburgh, 2002). شکل (۳-۲) و در جدول (۵-۲) پایداری و غالب بودن گونه‌های آرسنیک در دامنه‌های مختلف pH محیط‌های آبی آورده شده است.



شکل (۲-۳) توزیع گونه‌های مختلف (a) آرسنات (b) آرسنیت به صورت تابعی از pH (Ghimire et al., 2002)

جدول (۲-۵) پایداری و غالب بودن گونه‌های آرسنیک در دامنه pHهای مختلف در محیط‌های آبی (Viraraghavan et al., 1999)

دامنه pH	۰-۹	۱۰-۱۲	۱۳	۱۴
گونه As(III)	H_3AsO_3	$H_2AsO_3^-$	$HAsO_3^{2-}$	AsO_3^{3-}
دامنه pH	۰-۲	۳-۶	۷-۱۱	۱۲-۱۴
گونه As(V)	H_3AsO_4	$H_2AsO_4^-$	$HAsO_4^{2-}$	AsO_4^{3-}

۲-۶-۲- عمق چاه

ارتباط بین غلظت آرسنیک و عمق چاه، بستگی به منشأ آرسنیک (طبیعی یا انسان‌زاد) دارد. چاه‌های عمیق به‌طور معمول تحت تأثیر کاربری اراضی نیستند (Welch et al., 2000). در صورت مشاهده غلظت‌های زیاد آرسنیک در چاه‌های عمیق و آبخوان‌های محصور، این غلظت نشانگر منشأ طبیعی آرسنیک ناشی از تأثیر کانی‌های موجود در مواد سطحی منطقه می‌باشد (Wilson et al., 2008). در آب‌های کم-عمق (کم‌تر از ۱۵ متر) غلظت آرسنیک به‌دلیل تشکیل کمپلکس هیدروکسید فروسولفوریک نامحلول، پایین است. در آب‌های عمیق (بیش‌تر از ۱۵ متر) غلظت آرسنیک توسط انحلال کانی‌های سولفیدی غنی از آرسنیک کنترل می‌شود (Kim et al., 2002).

۲-۶-۳- حضور مواد آلی

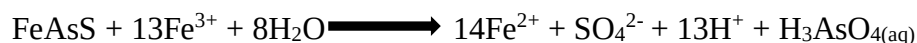
شکل آرسنیک آلی می‌تواند در آب‌های سطحی در اثر فعالیت‌های زیستی تولید شود اما به ندرت میزان قابل توجهی می‌باشد (Smedley and Kinniburgh, 2002). آرسنیک در مجاورت مواد آلی در اثر فرآیندهای بیوشیمیایی متیلزاسیون، به مشتقات خود از جمله ترکیبات دی‌متیل آرسنیک و اسیدهای آرسنیک تبدیل می‌شود. ترکیبات آرسنیک محلول در آب‌های سطحی ممکن است در اثر فرآیند اکسایش اسیدهای دی‌متیل آرسنیک و تبدیل آن به ترکیبات آرسنیک انحلال‌پذیر ایجاد شوند (Ahmed *et al.*, 2004). غلظت‌های بالای آرسنیک انطباق قابل توجهی با غلظت‌های بالای نیتрат نشان می‌دهد که می‌تواند چنین تفسیر شود که پسماندهای آلی و فضولات انسانی و حیوانی که به داخل رودخانه‌ها ریخته می‌شوند و یا به دلیل عدم دفع مناسب به صورت نشتی به داخل آبخوان‌های کوچک و سطحی نفوذ می‌کنند موجب مصرف اکسیژن حل شده گردیده، که این امر سبب انحلال احیایی اکسی هیدروکسیدهای آهن و منگنز و آلومینیم و غیره شده و در نتیجه موجب آزاد شدن آرسنیک می‌گردد (Wang and Mulligan, 2006).

۲-۶-۴- حضور نمک‌های کربنات و بی‌کربنات

بی‌کربنات به‌طور معمول آنیون غالب در آب‌های زیرزمینی آرسنیک‌دار است. این ماده ممکن است آزاد شدن آرسنات را افزایش دهد (Garcia *et al.*, 2005). اکسیداسیون بیولوژیکی مواد آلی طبیعی سبب تشکیل مقدار زیادی از بیکربنات و همچنین نیتروژن و آمونیاک در آب‌های زیرزمینی می‌شود. بخشی از غلظت بیکربنات نیز به هوازدگی شیمیایی، انحلال کربنات‌های رسوبی، کاهش نیترات، سولفات، اکسی-هیدروکسیدهای آهن و منگنز مرتبط است (Anawar *et al.*, 2004).

۲-۶-۵- حضور ترکیبات سولفوردار

آرسنیک از کانی‌های سولفیدی به ویژه پیریت، مس، طلا، نقره و سنگ‌های معدنی غنی از فلزات منشأ می‌گیرد. آرسنوپیریت از جمله فراوان‌ترین کانی‌های سولفیدی آرسنیک است که در شرایط احیایی و به‌صورت ظرفیت‌های پایین آرسنیک (آرسنیت) وجود دارد. قرارگیری در معرض هوا (اکسیژن) و آب سبب آزادسازی آرسنیک از رسوبات می‌شود (Wilson *et al.*, 2008). آرسنوپیریت مطابق واکنش زیر در تماس با جو اکسید شده و سبب آزادسازی آرسنیت محلول، سولفات و آهن فرو می‌شود (Mahimairaja *et al.*, 2005):



۲-۶-۶- حضور ترکیبات حاوی آهن

در دسترس بودن و مهاجرت آرسنیک به طور عمده به وسیله فرآیندهای جذبی کنترل می‌شود. آرسنیک به شکل یک آنیون در محلول رفتار می‌کند (Matera *et al.*, 2003). واکنش‌های جذب و دفع توسط آهن اکسید در کنترل واکنش‌ها مهم است زیرا اکسید آهن به طور گسترده در محیط‌های زمین‌شناسی، اجزاء جامد زمین را می‌پوشاند و آرسنات و آرسنیت به‌شدت جذب هیدرواکسیدهای آهن (FeOOH) موجود در خاک می‌شوند. که در این میان، اتصال آرسنات به سطح اکسید آهن در آب با pH اسیدی و نزدیک محیط‌های طبیعی، قوی‌تر است (Waychunas *et al.*, 1993). آرسنات می‌تواند جذب چندین کانی متداول مانند فری‌هیدریت و گوتیت شود (Oremland and Stolz, 2003). واکنش زیر بیان‌گر آرسنیک جذب شده و آرسنیک انحلال‌پذیر است:



۲-۶-۷- حضور ترکیبات فسفردار

حضور ترکیبات فسفات عامل مهمی در رفتار آرسنیک موجود در خاک‌های با شرایط هوازی است. اثر ترکیبات فسفاتی در کاهش ورود آرسنیک به ساختار گیاهان، ناشی از رقابت یون فسفات با یون‌های آرسنیک است (Mahimairaja *et al.*, 2005). بنابراین در اثر افزودن مواد فسفات‌دار به (مانند کاربرد کودهای فسفاتی) ورود آرسنیک به گیاهان کاهش می‌یابد (Mahimairaja *et al.*, 2005).

۲-۶-۸- سن آب

اندازه‌گیری غلظت آرسنیک در آب‌های زیرزمینی و بررسی سن آب زیرزمینی با داده‌های تریتیوم و هلیوم نشان می‌دهد که میزان تغذیه سفره‌های کم عمق‌تر می‌تواند به عنوان یک عامل کنترل کننده در غلظت آرسنیک آب زیرزمینی نقش ایفا کند، به طوری که با افزایش تغذیه از میزان غلظت آرسنیک کاسته می‌شود (Stute *et al.*, 2007). آب‌های زیرزمینی با آرسنیک زیاد در سفره‌های دوره هولوسن یافت می‌شود. این سفره‌ها در رسوباتی که در هزار سال اخیر ته‌نشین شده‌اند قرار دارند. به مرور زمان غلظت‌های زیاد آرسنیک با جریان عادی آب‌های زیرزمینی شسته می‌شوند. تأثیر زمان همچنین به ارتباط بین عمق چاه و غلظت آرسنیک در رسوبات عمیق‌تر مدفون، مربوط است (Konstantina *et al.*, 2006).

۲-۷- اثرات بهداشتی و سلامتی آرسنیک

آلودگی آب‌ها توسط آرسنیک به عنوان مسأله‌ای مرتبط با سلامت مردم جهان مطرح است زیرا آلودگی آرسنیک سبب بسیاری از بیماری‌ها در قسمت‌های مختلفی از جهان شده است (Anawar *et al.*, 2011). سمیت ترکیبات آرسنیک بسته به حالت فیزیکی و شیمیایی و نوع ترکیبات آن، طریقه ورود آن به بدن، میزان و مدت زمان تماس، سن و جنس متفاوت است.

ترکیبات معدنی آرسنیک بسیار سمّی تر از ترکیبات آلی این عنصر است. از نقطه نظر سم‌شناسی، شکل-های غیرآلی و محلول آرسنیک حدود ۱۰۰ برابر سمّی تر از ترکیبات آلی یا غیر محلول هستند. آرسنیت حدود ۶۰ برابر سمّی تر از آرسنات موجود در مناطق اکسیدان است (Kim et al., 2002; Croal et al., 2004). براساس بررسی‌های انجام شده، سمیت ترکیبات آرسنیک‌دار از کم‌ترین سمیت به بیش‌ترین سمیت مطابق زیر است (Smedley & Kinniburgh, 2002):

آرسین‌ها < آرسنیت‌های غیرآلی سه ظرفیتی < ترکیبات آلی سه ظرفیتی < آرسنات‌های غیر آلی پنج ظرفیتی < ترکیبات آلی پنج ظرفیتی < ترکیبات آرسنیوم < آرسنیک عنصری

اثرات کوتاه مدت آرسنیک، در حدود ۳۰ دقیقه پس از بلع شامل دردهای شکمی، استفراغ، اسهال، ضعف عضلانی و سرخی پوست است (Wilson et al., 2008) که این نشانه‌ها در غلظت‌های بیش از ۱/۲ mg/l مشاهده می‌شود و غلظت‌های بیش از ۶۳ mg/l می‌تواند کشنده باشد (Wang & Mulligan, 2006). نشانه‌های اولیه شامل ظهور رنگدانه‌های پوستی سیاه و قهوه‌ای غیرطبیعی (ملانوزیس) و سفت شدن و شاخی شدن کف دست‌ها و کف پاها (کراتوزیس)، و فساد پوست در اثر نرسیدن خون است (Hossain et al., 2004). اگر ورود آرسنیک ادامه یابد، رنگدانه‌های پوستی گسترش می‌یابد و در نهایت لکه‌های سفیدی که در اصطلاح پزشکی لکوملانوزیس می‌نامند به وجود می‌آید (Duker et al., 2005). بلع طولانی مدت آرسنیک در آب، نخست می‌تواند به مشکلات کلیوی و کبد منجر شود و سپس به اندام‌های داخلی شامل شش‌ها، کلیه، کبد و مثانه آسیب می‌رساند (Fujihara et al., 2009). آرسنیک می‌تواند سیستم عروق محیطی را مختل کرده و سبب فساد نسوج پاها گردد که در برخی منطقه‌ها به عنوان بیماری پای سیاه (Black foot) شناخته می‌شود.

از نشانه‌های تماس مزمن با آرسنیک می‌توان به افزایش پیگمانتاسیون، دیپیگمانتاسیون، کراتوزیس، ایجاد سرطان پوست و تعدادی از سرطان‌های داخلی، بهم ریختگی سیستم تولید ATP، نقص کارکرد سیستم-

های عصبی، گرفتگی عضلات، اختلال در سنتز DNA و RNA، نقص تولد، اختلالات قلب و عروقی و حتی مرگ اشاره نمود (Cornejo *et al.*, 2008; Nguyena *et al.*, 2008). آرسنیک از نظر سرطان‌زایی در گروه A و طبقه اول تقسیم‌بندی شده است. آرسنیکوزیس از بیماری‌های زیست محیطی ناشی از این ماده شیمیایی است و جمعیت زیادی در سراسر جهان درگیر نموده است. نخستین بار آرسینکوزیس در سال ۱۹۹۶ در بنگلادش گزارش شد (Hülya *et al.*, 2003). هیچ گونه درمان پزشکی برای این بیماری وجود ندارد و تنها پیشگیری، توقف دریافت آرسنیک و استفاده از آب آشامیدنی عاری از آرسنیک است. اگر این عمل در مرحله‌های اولیه صورت گیرد، علائم بیماری قابل رفع شدن است. در مرحله‌های پیشرفته، بیماری غیر قابل بازگشت بوده اما استفاده از آب عاری از آرسنیک می‌تواند تا حدودی علائم را تخفیف دهد. از مهم‌ترین راه‌های پیشگیری، تهیه آب آشامیدنی سالم و تصفیه شده و کاهش آرسنیک در آب است.

۲-۸- روش‌های حذف آرسنیک از محلول‌های آبی

روش‌های مختلفی در جداسازی و حذف فلزهای سنگین از نمونه‌های آب از قبیل تبادل یون (Kiefer and Höll, 2001)، ته‌نشینی در اثر نیروی جاذبه (Esalah and Husein, 2008)، اسمز معکوس (Bakalár *et al.*, 2009)، الکترولیز (Abo-Ghander *et al.*, 2006)، روش‌های انتقال از میان غشاهای مختلف به ویژه غشاهای مایع (Canet *et al.*, 2002; Srisuwan and Thongchai, 2008)، اکسیداسیون، ته‌نشینی با صاف کردن غشایی و جذب سطحی معرفی شده است (Fu and Wang, 2011). به جز روش جذب سطحی، گسترش این روش‌ها با توجه به گران بودن، انرژی و مواد مصرفی زیاد، کارایی پایین روش، تولید لجن و محصول‌های فرعی محدود شده است.

۲-۸-۱- تبادل یونی

تبادل یون فرآیندی شیمیایی و فیزیکی است که در آن یون‌های موجود در فاز جامد با یون‌های موجود در آب تعویض می‌شوند. برای جداسازی آرسنیک، تبادل یونی بیش‌تر در تصفیه آب شرب و نرم‌سازی آب استفاده می‌شود. برای جداسازی آرسنیک، رزین تبادل یونی در بستر خود با کلرید پر می‌شود که در مجاری جای می‌گیرد. آب حاوی آرسنیک از مجاری عبور کرده و یون آرسنیک با یون کلر تعویض می‌گردد. آب خارج شده از مجاری دارای غلظت آرسنیک کم و کلرید زیادی نسبت به آب ورودی به مجاری می‌باشد. از ویژگی‌های این روش می‌توان به هزینه نسبتاً پایین، جداسازی گزینشی فلزها، بازیابی رزین، جداسازی مطلوب، عملکرد خودکار، حجم کم پساب (استفاده مجدد از آب‌های شستشوی) و احیای آسان رزین اشاره کرد (Landaburu *et al.*, 2009).

۲-۸-۲- ته نشینی در اثر نیروی جاذبه

این روش با افزودن عامل رسوب‌دهنده انجام می‌شود. به دلیل ساده و کم‌هزینه بودن، مؤثرترین و به مراتب کاربردی‌ترین فرآیندی است که در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد. در فرآیند رسوب‌دهی، واکنش شیمیایی با یون فلزهای سنگین انجام می‌گیرد و رسوب‌های غیرقابل حل تشکیل می‌شوند. رسوب‌های تشکیل‌شده توسط فرآیند رسوب‌گذاری، توسط صاف کردن از محیط خارج می‌شوند. در این فرآیند با افزودن منعقد کننده‌هایی مانند زاج سفید، آلوم، پلیمرهای آلی، آهک، نمک‌های آهن می‌توان غلظت فلزهای سنگین موجود در آب را کاهش داد. از ویژگی‌های مهم این روش می‌توان به هزینه کم اولیه، نیاز احتمالی به فیلتر کردن ثانویه، نیاز به مراقبت دائمی و نیاز به مساحت بسیار زیاد برای دفع باطله را نام برد (Landaburu *et al.*, 2009).

۲-۸-۳- الکترولیز

الکترودیالیز بر اساس مهاجرت یون‌ها از درون غشاهای تبادل یونی بر اثر اعمال جریان الکتریسیته بنا نهاده شده است. در دستگاه الکترودیالیز غشاهای تبادل یونی مثبت و منفی به طور متناوب و با فاصله ۱ mm یا کم‌تر از همدیگر قراردارند. در آخرین قسمت این غشاها یک الکتروود قرار داده شده است. با عبور جریان الکتریکی از محلول و غشاها، یون‌ها به طرف الکتروود ناهمنام خود می‌روند. اما الکترودیالیز معایبی دارد که مهم‌ترین آن‌ها هزینه زیاد تعویض الکتروودها و غشاها است (Lioglu et al., 2008). طول عمر عملیاتی غشاها تا ۸ سال بوده و در برخی موردها تا ۲۰ سال نیز گزارش شده است که برتری الکترودیالیز است (Volesky et al., 1995).

۲-۸-۴- اسمز معکوس

در الکترودیالیز یون‌های ماده حل شده هستند که از غشا عبور می‌کنند در حالی که در سیستم اسمز معکوس مولکول‌های آب هستند که از غشا عبور می‌کنند. چون اتلاف انرژی ناشی از برگشتناپذیری فرآیند بیش‌تر به دلیل اصطکاک یون‌ها با دیواره حفره‌های غشا می‌باشد، بنابراین می‌توان چنین انتظار داشت که اتلاف انرژی در الکترودیالیز بیش‌تر از اسمز معکوس است؛ چراکه در اسمز معکوس ناخالصی‌ها از غشا عبور نمی‌کنند. اسمز معکوس فرآیندی فیزیکی است که می‌تواند از محلولی (حلال+ناخالصی) به کمک یک غشای نیمه‌تراوا، حلال خالص تولید کند. درروش اسمز معکوس می‌توان ۹۹ درصد مواد معدنی حل‌شده از جمله فلزهای سنگین و ۹۷ درصد مواد کلونیدی آلی را حذف کرد. فن‌آوری اسمز معکوس در دهه‌های اخیر با به‌کار بردن نوع جدیدی از غشاها به‌طور قابل توجهی گسترش یافته است (Cheng et al., 1961).

۲-۸-۵- اکسیداسیون

بیشترین فن‌آوری حذف آرسنیک، در تبدیل آرسنیک سه ظرفیتی به آرسنیک پنج ظرفیتی و سپس از بین بردن شکل پنج ظرفیتی آرسنیک (آرسنات) است. بسیاری از سیستم‌های تصفیه شامل یک مرحله اکسیداسیون برای تبدیل آرسنیت به آرسنات است. اکسیداسیون به تنهایی قادر به حذف آرسنیک از محلول نیست و باید با یک روند حذف مانند انعقاد، جذب سطحی و تبادل یونی همراه شود (Bhatnagar et al., 2013).

۲-۸-۶- جذب سطحی

فرآیند جذب عبارت است از اتصال گونه‌هایی از محیط اطراف بر روی جاذب که در نتیجه آن غلظت گونه جذب شونده بر روی جاذب افزایش می‌یابد. از کاربردهای جذب سطحی که یکی از مهم‌ترین، ساده‌ترین و ارزان‌ترین روش‌ها در حذف ناخالصی‌ها از فرآورده‌های صنعتی است می‌توان به چند مورد زیر اشاره کرد:

- حذف ناخالصی‌ها در فرآورده‌های صنعتی، به‌طور نمونه استفاده از کربن فعال در تصفیه شکر.
- حذف آلودگی‌ها از پساب‌ها و همچنین حذف گازهای آلاینده از محیط زیست.
- استفاده از جاذب‌های سطحی به عنوان حامل‌های کاتالیزوری یا کاتالیزور در فرآورده‌های شیمیایی.
- جذب سطحی کاربردهای وسیعی در کروماتوگرافی و الکتروشیمی دارد و در سطح وسیعی بحث و بررسی شده است. به سطحی که بر روی آن فرآیند جذب صورت می‌گیرد، جاذب می‌گویند. یک جاذب خوب باید مقدار قابل توجهی از یک جذب‌شونده را جذب کند. این توانایی به دو عامل زیر بستگی دارد:
- برهم‌کنش بین ذرات جذب‌شونده و جاذب
- نسبت سطح به جرم جاذب

به‌طور کلی می‌توان گفت که افزایش این دو عامل باعث افزایش جذب می‌شود. مقدار ماده جذب‌شده از راه‌های غیرمستقیم قابل اندازه‌گیری است. در گازها، برای اندازه‌گیری مقدار گاز جذب‌شده، تغییر حجم گاز در فشار و دمای معین اندازه‌گیری می‌شود. در محلول‌ها تغییر غلظت محلول پیش و پس از جذب، مقدار جذب را نشان می‌دهد (Ghasemi et al., 2011).

۹-۲- عوامل موثر بر جذب سطحی

۹-۲-۱- pH محلول

آرسنیک ممکن است جذب بارهای سطح خاک‌ها و رسوباتی همچون رس‌ها و اکسی هیدروکسیدهای آهن، آلومینیم و منیزیم شود و با افزایش pH و کاهش بار مثبت، آزادسازی آرسنیک از سطح رسوبات صورت گیرد. بنابراین انتظار می‌رود در pHهای قلیایی، آرسنیک در آب محلول‌تر و پرتحرک‌تر باشد (Wilson et al., 2008). بیش‌تر فلزات سنگین سمی در حالت محلول به شکل کاتیون هستند و عموماً در pHهای قلیایی، انحلال‌پذیری آن‌ها کاهش می‌یابد. در pHهای خنثی که حالت کلی بیش‌تر آب‌های زیرزمینی است، انحلال‌پذیری بیش‌تر کاتیون‌های فلزات سنگین، به وسیله رسوب و ته‌نشینی همراه با یک اکسی هیدرواکسید، املاح فسفات یا کربنات، و یا از طریق جذب بر روی هیدروکسیدهای فلزی، مواد آلی یا رسی به‌شدت محدود می‌شود. در مقابل، جذب بیش‌تر اکسی آنیون‌ها شامل (آرسنات) با افزایش pH، به‌شدت کاهش می‌یابد. در محدوده‌های ۳-۹ pH غلظت کم آرسنیک و در حدود ۱۹-۱۱ pH غلظت زیاد این عنصر مشاهده شده است (Kim et al., 2000).

۲-۹-۲- 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 اهمیت بسیار دارد 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).

۲-۹-۳- مقدار جاذب

راندمان حذف آرسنیک با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد (Altundogan et al., 2000). 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 اشباع شدن جایگاه‌ها در واکنش‌های جذبی کاهش یابد (رحیمی نیا، ۱۳۹۴).

۲-۹-۴- مدت زمان واکنش

پیش از رسیدن سیستم به حالت تعادل (به عبارتی برابر شدن سرعت جذب و واجذب)، با افزایش زمان، میزان جذب افزایش می‌یابد. پس از رسیدن به زمان تعادل، به دلیل کاهش مکان‌های فعال جاذب و اشغال شدن مکان‌های جذب توسط ماده جذب‌شونده، افزایش زمان واکنش اثر محسوسی بر میزان جذب و سرعت جذب نخواهد داشت (Zhou and Haynes, 2010).

۲-۱۰- جذب‌های طبیعی مورد استفاده برای حذف آرسنیک از محلول‌های آبی

جاذب‌های طبیعی مورد استفاده در پالایش آب، شامل ترکیب‌های معدنی و طبیعی هستند و از منابع طبیعی همچنین از دور ریز برخی از فعالیت‌های صنعتی، خانگی، معدنی و کشاورزی به‌دست می‌آیند (Babel and Kurniwan, 2003; Baily *et al.*, 1999; Igwe and Abia, 2006). برای حذف آرسنیک از محلول‌های آبی از جاذب‌های معدنی متفاوتی استفاده شده است. این جاذب‌ها دسترسی فراوان و از لحاظ قیمت ارزان هستند و قابلیت بازیافت و استفاده مجدد را دارند. رایج‌ترین جاذب‌های معدنی برای حذف آرسنیک از محلول‌های آب عبارتند از: زئولیت (Chutia *et al.*, 2009) گل قرمز (Altundogan *et al.*, 2002) گل قرمز اصلاح شده با آهن (Yiran *et al.*, 2010) پیریت (Gulay *et al.*, 2013) رس (Eric *et al.*, 2000) خاکستر بادی (Evan *et al.*, 1993) آهن صفر ظرفیتی (Sunbaek *et al.*, 2005) هماتیت و سیدریت (Huaming *et al.*, 2007)، و کربن فعال (Zhu *et al.*, 2009). مطالعات اخیر نشان داده‌اند که در بین باطله‌های معدنی و صنعتی، گل قرمز به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند ریز دانه بودن ذرات و تخلخل زیاد، دارای ظرفیت جذب قابل توجهی می‌باشد (رحیمی‌نیا، ۱۳۹۴).

۱-۱۰-۲- گل قرمز

گل قرمز پسماند فرآیند بایر، در تولید آلومینا است و از تأثیر سدیم هیدروکسید بر بوکسیت حاصل می‌شود. این ماده قلیایی است و pH آن بین ۱۰ تا ۱۱ متغیر می‌باشد که مقدار آن بستگی به منشا و ترکیب کانی‌شناسی بوکسیت به کار رفته دارد. براساس ترکیب کانی‌شناسی، pH گل قرمز می‌تواند تا حدود ۱۳ هم برسد و با توجه به حضور عناصر سمّی و خاصیت خوردندگی شدید، گل قرمز می‌تواند محیط زیست را به‌شدت آلوده کند (Zhang *et al.*, 2000). در نتیجه تولید یک تن آلومینا، معمولاً یک یا دو تن گل قرمز خشک حاصل می‌شود (Diaz, *et al.*, 2004, Cengelolu, *et al.*, 2001). مقدار گل قرمز تولیدی بستگی

به میزان آلومینای موجود در ترکیب بوکسیت و فرآیند کانه‌آرایی آن دارد. گل قرمز حاصل شده از فرآیند بایر برای نگهداری به محل‌های روباز بزرگی موسوم به دریاچه‌های گل منتقل می‌شود. در این دریاچه‌ها گل ته‌نشین شده و آب در سطح جمع می‌شود. این آب پس از تخلیه، تصفیه و دوباره مصرف می‌شود. نگهداری و ذخیره گل قرمز به دلیل ویژگی‌های قلیایی شدید آن و حجم وسیع تولید آن (یک تن به ازای تولید یک تن آلومینا) بسیار مشکل می‌باشد. روش‌های مختلفی در دنیا برای ذخیره و نگهداری گل قرمز مورد استفاده قرار گرفته است. اما هیچ یک از آن‌ها از دیدگاه محیط زیستی مطلوب نیستند. بنابراین، با توجه به حجم زیاد گل قرمز در این فرآیند، در این پژوهش، ضمن شناسایی گل قرمز تولید شده در فرآیند تولید آلومینا در کارخانه تولید آلومینای جاجرم و بررسی ویژگی‌ها و کاربردهای آن، برخی از روش‌های خنثی‌سازی گل قرمز نیز مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲-۱-۱۰-۱- نحوه تولید و خصوصیات گل قرمز

بوکسیت، مهم‌ترین کانسنگ عنصر آلومینیم است که در صنعت آلومینیم‌سازی از آن استفاده می‌شود (رحیمی‌نیا ۱۳۹۴). در کارخانه آلومینای جاجرم، آلومینا با خلوص بالای ۹۹ درصد تولید می‌شود و باطله این فرآیند که گل قرمز نامیده می‌شود حاوی ترکیبات با ارزشی هم‌چون تیتانیوم، آهن، آلومینیم و سیلیس است. در این کارخانه از روش انحلال لوله‌ای استفاده می‌شود که به کمک سیستم PLC، واحد نمونه‌گیری پنوماتیک و آزمایشگاه مرکزی تحت کنترل اتوماتیک قرار می‌گیرد. در این روش سنگ بوکسیت حمل شده از معدن در دو مرحله تا اندازه ۲۰ میلی‌متر خرد می‌شود و سپس بوکسیت، آهک و سود به روش تر آسیاب می‌شوند تا دوغاب بوکسیت با ذره‌های معلق در اندازه ۰/۰۰۹ میلی‌متر تولید شود. دوغاب بوکسیت سیلیس زدایی شده و در واحد سیلیس‌زدایی مقدماتی توقف می‌کند. سپس در واحد انحلال لوله‌ای به کمک بخار، نخست دمای دوغاب را تا ۲۵۰ درجه سلسیوس بالا می‌برند و با عبور از کوره

و راکتور، دما را به ۳۱۴ درجه سلسیوس می‌رسانند. در نتیجه فشار و حرارت زیاد، آلومینای موجود در بوکسیت در سود حل می‌شود و بقیه به صورت مواد زاید در دوغاب باقی می‌ماند. دوغاب خنک شده پس از رقیق شدن به دو جریان لیکور آلومینات و گل قرمز تقسیم می‌شود. گل قرمز پس از بازیابی سود موجود در آن، به سد باطله منتقل می‌شود (Harekrushna et al., 2014).

۲-۱۰-۱-۲- روش‌های خنثی‌سازی گل قرمز

خنثی‌سازی گل قرمز در کاهش اثرات محیط زیستی تأثیر زیادی داشته، و توانایی در مدیریت این ضایعات را فراهم می‌آورد. این کار استفاده از آن را نیز ممکن می‌سازد زیرا که مانع اصلی استفاده از آن قلیائیت زیاد گل قرمز است. هزینه خنثی‌سازی گل قرمز در مقایسه با استفاده‌های آبی آن بسیار ناچیز است. برخی از این روش‌های خنثی‌سازی گل قرمز عبارتند از: خنثی‌سازی با اسیدهای صنعتی، تزریق گاز CO₂، خنثی‌سازی با آب دریا، هضم و استخراج زیستی.

خنثی‌سازی اسیدی با اسید سولفوریک و اسید کلریدریک نتایج خوبی را در بر دارد به طوری که در دمای محیط به راحتی اختلاط و خنثی‌سازی انجام می‌شود ولی نمک‌های حاصل از خنثی‌سازی موجب آلودگی محیط زیست به سولفات و کلرید خواهد شد (Burke et al., 2013).

تزریق گاز CO₂ یا سیال حاوی این گاز به دوغاب گل قرمز، موجب تشکیل اسید کربنیک شده و خنثی شدن گل قرمز را به دنبال دارد. با تزریق این گاز در زمان کوتاهی کاهش محسوسی از pH مشاهده می‌شود ولی سرعت پایین و عدم کاهش تا کمتر از ۵/۵ موجب ایجاد نارضایتی در صنایع شده است که برای حل آن، پژوهشگران استفاده از مایع پر فشار CO₂ را توصیه می‌نمایند و تحقیقات در این زمینه همچنان ادامه دارد (Sahu et al., 2010).

در صورت استفاده از آب دریا برای خنثی سازی دوغاب گل قرمز، pH مخلوط با رسوب هیدروکسیدها، کربنات‌ها و هیدروکسی کربنات‌ها کاهش می‌یابد. آب دریا به‌طور مستقیم موجب حذف هیدروکسیدهای سیستم نمی‌شود بلکه تبدیل باطله‌های قلیایی قوی و با حلالیت بالا به جامدات با قلیائیت و حلالیت کم‌تر را تسهیل می‌نماید به طوری که قلیاهای کربناته و بی‌کربناته بلافاصله با یون‌های کلسیم و منیزیم واکنش داده و به صورت کلسیت آزاد و آراگونیت رسوب می‌نمایند که pH را به ۸/۵ خواهد رساند. اتمام خنثی-سازی را در صورتی می‌توان بیان کرد که pH به زیر ۹ رسیده باشد و قلیائیت کلی نیز از ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کمتر شود (Rai et al., 2013).

۱۱-۲- مروری بر استفاده از گل قرمز به عنوان جاذب آرسنیک

جاذب‌های طبیعی مورد استفاده در پالایش آب، شامل ترکیب‌های معدنی و طبیعی هستند و از منابع طبیعی همچنین از دور ریز برخی از فعالیت‌های صنعتی، معدنی و کشاورزی به‌دست می‌آیند (Babel and Kurniawan, 2003; Igwe and Abia, 2006). یک جاذب خوب می‌بایست مقدار قابل توجهی از یک جذب شونده را جذب کند. این توانایی به دو عامل برهم‌کنش بین ذرات جذب شونده و جاذب و نسبت سطح به جرم جاذب بستگی دارد. می‌توان گفت که افزایش این دو عامل همراه با افزایش جذب است. با کم شدن انحلال‌پذیری یک گونه در یک حلال، تمایل به جذب آن گونه توسط جاذب افزایش می‌یابد. همچنین مولکول‌های با جرم مولکولی زیاد مانند پلیمرها نسبت به مولکول‌های با جرم مولکولی کم، به‌طور قابل توجهی بهتر جذب می‌شوند (Zamani et al., 2009).

دیامدپولوس و همکاران (Diamadopoulos et al., 1993) از خاکستر بادی (محصول حاصل از احتراق زغال سنگ)، به عنوان جاذبی برای حذف آرسنیک از آب استفاده کردند. به منظور ارزیابی راندمان حذف، آزمایش‌های سینتیکی و تعادلی در سه pH (۴، ۷، ۱۰) با استفاده از خاکستر بادی انجام شد. نتایج نشان

داد که حذف آرسنیک از آب توسط خاکستر بادی وابستگی قابل توجهی با pH دارد. حذف آرسنیک در pH برابر ۴ نسبت به دو سطح دیگر (۷ و ۱۰) چهار برابر بیش تر بود. در طی مطالعات جذب تنها مقدار کمی از آرسنیک مجدداً به داخل آب آزاد شد که این مقدار عملاً مستقل از خاکستر اولیه بارگذاری شده می باشد. نتایج نشان می دهد که جذب آرسنیک بر روی خاکستر بادی تقریباً غیر قابل برگشت است بنابراین چشم انداز خوبی برای تثبیت آرسنیک در خاکستر بادی در کاربردهای عملی وجود دارد.

آلتون دوگن و همکاران (Altundogan et al., 2000) برای حذف آرسنیک از محلول های آبی از گل قرمز به عنوان جاذب استفاده کردند. نتایج آزمایش ها نشان داد که محیط آب قلیایی با (pH برابر ۹/۵) برای حذف As (III)، و محدوده (pH برابر ۱/۱-۳/۲) برای حذف As(V) مناسب است. روند جذب آرسنیک بیان کننده نرخ مرتبه اول و تابع مدل لانگمیر است. با توجه به نتایج حاصل جذب آرسنیک (III) گرمازا و جذب آرسنیک (V) گرماگیر بود. به طور کلی گل قرمز می تواند به عنوان جاذب جایگزین به جای نمک های فلزی چند ظرفیتی باشد.

آلتون دوگن و همکاران (Altundogan et al., 2002) جذب آرسنیک از محلول های آبی را توسط گل قرمز فعال بررسی کردند. این پژوهشگران، گل قرمز را بوسیله روش های اصلاح گرمایی و اصلاح اسیدو به منظور افزایش قابلیت جذب آرسنیک تهیه نمودند. مطالعات کلی جذب سطحی نشان می دهد که گل قرمز فعال در محدوده ی معین از ۲۰ تا ۱۰۰ گرم بر لیتر می تواند به طور مؤثر در حذف آرسنیک از محلول آبی استفاده شود. این فرآیند وابسته به pH است، محدوده ی pH ۵/۵-۵/۸ برای حذف As(III) و محدوده pH ۱/۸-۳/۵ برای حذف As(V) مناسب می باشد. بیش ترین جذب (۹۶/۵۲ درصد برای As(V) و ۸۷/۵۴ برای As(III)) برای محلولی با pH از ۷/۲۵ و ۳/۵۰ به ترتیب برای غلظت اولیه آرسنیک از ۱۳۳/۵ میکرو مول بر لیتر (۱۰ مول بر لیتر)، گل قرمز فعال با مقدار ۲۰ گرم بر لیتر، در زمان ۶۰ دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد می باشد. نتایج بدست آمده از جذب سطحی پیروی کامل از ایزوترم لانگمیر را نشان

می‌دهد.

سان بک و همکاران (Sunbaek *et al.*, 2005) به منظور بررسی اثر اکسیژن محلول (DO) و pH در حذف آرسنیک با آهن صفر ظرفیتی [Fe (0)] آزمایش‌های بچ و ستونی را انجام دادند. حذف آرسنیک به طور چشمگیری با میزان pH و DO محلول رابطه دارد. بیشینه حذف آرسنیک در pH ۹ - ۶، شامل حذف ۹۹/۸ درصد از آرسنیک (+۵) و ۸۲/۶ درصد آرسنیک (+۳) بود. وقتی که اکسیژن محلول با گاز نیتروژن خارج شد میزان حذف آرسنیت و آرسنات به کمتر از ده درصد رسید. افزایش DO و کاهش pH محلول سبب افزایش نرخ خوردگی آهن شد.

گو و همکاران (Guo *et al.*, 2007) به منظور بررسی قابلیت هماتیت و سیدریت طبیعی در حذف آرسنیک از آب آشامیدنی، آزمایش‌های پیوسته و ناپیوسته را انجام دادند. بهترین راندمان حذف آرسنیک توسط هماتیت در محدوده اندازه دانه بین ۰/۲۵ الی ۰/۵۰ میلی‌متر می‌باشد. ظرفیت جذب برای گونه غیرآلی آرسنیک (V)، ۲۰۲ میکروگرم بر گرم است. pH به طور کلی تأثیر زیادی بر حذف آرسنات توسط این مواد معدنی را دارد، در حالی که حذف آرسنیت وابستگی کمتری به pH دارد. وجود فسفات اثر منفی در حذف آرسنات دارد.

ژو و همکاران (Zhu *et al.*, 2009) از نانوذرات آهن صفر بر روی کربن فعال برای حذف آرسنیک استفاده کردند. در این مطالعه، تقریباً ۸/۲ درصد وزنی آهن بر روی کربن بارگذاری شد. نتایج SEM نشان داد که ذرات آهن در منافذ کربن سوزن شکل با اندازه 1000-2000 × 30-500 نانومتر قرار گرفتند. مطالعات سینتیک نشان داد که جذب آرسنیت و آرسنات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی خیلی سریع و در ۱۲ ساعت اول بود و تعادل در ۷۲ ساعت رخ داده است. ظرفیت جذب از جاذب سنتز برای آرسنیت و آرسنات در pH برابر ۶/۵ با استفاده از ایزوترم‌های جذب لانگمویر محاسبه شده که در آزمایش‌های بچ ۱۸/۲ و ۱۲/۰ میلی‌گرم بر گرم بود. فسفات و سیلیکات سبب کاهش حذف آرسنیت و آرسنات شدند، در حالی که

اثر آنیون‌های دیگر و اسید هیومیک ناچیز بود.

چوتیا و همکاران (Chutia *et al.*, 2009) جذب آرسنیک از محلول‌های آبی توسط زئولیت‌های مصنوعی (H24) و (H90) با استفاده از تکنیک‌های آزمایشی ناپیوسته را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق تأثیر پارامترهای مختلف جذب از جمله زمان تماس، pH محلول، غلظت اولیه آرسنیک و درجه حرارت نیز به طور کامل مورد مطالعه قرار گرفت. زئولیت H24 و H90 جاذب‌های بسیار مؤثری برای حذف آرسنیک از هر دو سطح غلظت اولیه بالا و پایین می‌باشند. نتایج نشان داد که هر دو جاذب غلظت آرسنیک را به زیر حد استاندارد سازمان بهداشت جهانی یعنی غلظت زیر ۰/۵ mg/l در آب آشامیدنی کاهش دادند.

لی و همکاران (Li *et al.*, 2010) حذف آرسنیک از محلول‌های آبی را با استفاده از لجن گل‌قرمز و بر پایه آهن (ترکیبی از هم ته‌نشینی آهن و آرسنیک) از آب با غلظت کم آرسنیک در مناطق روستایی انجام دادند. محدوده pH مناسب جاذب برای حذف آرسنیک، ۰/۵ تا ۸/۴ بود. فسفات تا حد زیادی می‌تواند راندمان حذف آرسنیک را کاهش دهد در حالی که حضور کربنات اثر قابل توجهی در حذف آرسنیک نداشت. قابلیت جذب بالای آرسنیک، عملکرد تصفیه بهتر و مقرون به صرفه بودن از ویژگی‌های این جاذب می‌باشد.

بولوت و همکاران (Bulut *et al.*, 2013) حذف آرسنیک از محلول‌های آبی به وسیله پیریت را بررسی نمودند. یافته‌ها نشان می‌دهد که استفاده از ۵ گرم پیریت خشک توانایی کاهش غلظت آرسنیک (V) در محلول آبی از یک مقدار اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر تا ۱۰ میکروگرم بر لیتر در pH برابر ۵ را دارد. محدوده pH برابر ۴ تا ۶ برای جذب آرسنیک از محلول توسط پیریت باطله خشک مناسب است. اندازه ذرات پیریت و اکسیداسیون تأثیر زیادی بر حذف آرسنیک دارد. نتایج نشان داد که حذف آرسنیک توسط ۱۵ گرم پیریت در pH برابر ۵ بوده ۹۹ درصد است و غلظت اولیه ۳۸/۵ میلی‌گرم بر لیتر آرسنیک به

۰/۰۳ میلی گرم بر لیتر کاهش یافت.

وانگ و همکاران (Wang et al., 2015) بررسی اثر pH، اکسیژن محلول، و آهن محلول در جذب آرسنیک بر روی لیپدوکروسیت (C-FeOOH) را بررسی کردند. جذب آرسنیک به هیدروکسیدهای آهن، به شدت به شیمی آب بستگی دارد. اکسی هیدروکسید آهن سه ظرفیتی همچنین می تواند در اکسیداسیون آرسنیک (III) به آرسنیک (V) شرکت کند، این فرآیند سمی بودن و رفتار جذب آرسنیک را تغییر می دهد. جذب سطحی آرسنیک (III) و آرسنیک (V) به دوز لیپدوکروسیت، pH، در دسترس بودن اکسیژن محلول و حضور محلول آهن دو ظرفیتی بر روی جذب سطحی بستگی دارد. در هر دو شرایط اکسیدی و احیایی، آرسنیک (III) به آرسنیک (V) اکسید شد. این اکسیداسیون منجر به افزایش کلی جذب سطحی آرسنیک در pH نزدیک به خنثی شد.

یزدانی و همکاران (Yazdani et al., 2016) جذب سطحی آرسنیک (V) از محلول های آبی توسط فلدسپات را مورد ارزیابی قرار دادند. برای بررسی تأثیر پارامترهای مختلف شامل زمان تماس، غلظت اولیه آرسنیک (V)، دما، pH محلول و حضور آنیون های رقیب بر جذب آرسنیک (V) توسط فلدسپات، آزمایش های بیج انجام شد. نقطه صفر بار (pHpzc) برای فلدسپار، مشخص و محدوده pH بهینه برای جذب زیر این نقطه بود. نمونه فلدسپات با محتوای آلومینیوم بالاتر ظرفیت جذب بالاتری را نشان داد.

فصل سوم

روش انجام تحقیق

۳-۱- تهیه جاذب گل قرمز و خنثی سازی آن

گل قرمز مورد استفاده در این مطالعه از کارخانه آلومینیم سازی جاجرم (شمال شرق جاجرم) تهیه شد. ابتدا pH گل قرمز با استفاده از دستگاه pH متر مدل Metrohm ۸۲۷ و طبق روش ۹۰۴۵D سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA Test method 9045D method, 1998) اندازه گیری شد. با توجه به اینکه pH اولیه گل قرمز مورد استفاده ۱۱ می باشد، قبل از استفاده به عنوان جاذب باید آن را خنثی نمود. خنثی سازی گل قرمز توسط اسیدهای معدنی در مقیاس بزرگ به دلیل هزینه بالا و مسائل زیست-محیطی معمولاً انجام نمی شود، اما در مطالعات آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است (Khaitan et al., 2009). به منظور خنثی سازی گل قرمز از روش بورک و همکاران (Burke et al., 2013) استفاده شد. در این روش به ازای هر ۵۰ گرم گل قرمز، ۱۴ میلی لیتر هیدروکلریدریک اسید ۳۷ درصد به نمونه اضافه می شود و سپس نمونه به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده می شود و در نهایت با آب مقطر شسته می شود. بعد از انجام این مراحل pH نمونه مجدد اندازه گیری شده و مقدار آن پس از اضافه کردن ۱۴ میلی لیتر اسید و طی زمان ۶۰ دقیقه به حدود ۸ رسید.

۳-۲- سنتز جاذب نانو

مواد با مقیاس نانو را می توان از دو روش سنتز از بالا و سنتز از پایین تهیه کرد. در روش سنتز از پایین، ساختار نانو با جمع کردن و چیدن اتم ها تهیه می شود در حالی که در روش سنتز از بالا، با شکستن و خردایش ذرات درشت تر، ساختار نانو رس آماده می شود. خردایش مکانیکی یک روش مرسوم و مثال واضحی از روش سنتز از بالا است. در این روش، بر خلاف روش سنتز از پایین، مواد از خوشه های اتمی اولیه تشکیل نشده و تنها از طریق خردشدن و تغییر فرم شدید این مواد تهیه می شوند (Dutta et al., 2003). در این فرآیند به طور معمول از آسیاب ماهواره ای با انرژی بالا استفاده می شود. در این روش،

نانوذرات براساس تنش‌های بُرشی وارد بر ذرات تولید می‌شوند. انرژی دستگاه از طریق گلوله‌های آسیاب به ذرات وارد می‌شود. میزان انرژی به سرعت لغزش، اندازه و تعداد گلوله‌ها، نسبت وزنی گلوله به پودر، زمان آسیاب و اتمسفر آسیاب بستگی دارد. به طور کلی هرچه اندازه ذرات جاذب کوچک‌تر باشد، مساحت سطح قابل دسترس برای فرآیند جذب بیشتر شده و در نتیجه، درصد جذب افزایش می‌یابد. سنتز جاذب نانو، به منظور افزایش مساحت سطحی ذرات و افزایش بازده فرآیند جذب است.

به منظور سنتز جاذب نانو، ابتدا نمونه خنثی شده با اسید در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد طی مدت دو ساعت خشک و سپس توسط هاون آسیاب گردید و از الک با مش ۲۰۰ عبور داده شد. سپس ۵۰ گرم از نمونه با ترازوی مدل Electronic Balance FX 400 وزن شد و سپس با استفاده از آسیاب ماهواره‌ای مدل NARYA MPM-2 آزمایشگاه کانه‌آرایی دانشگاه صنعتی شاهرود، به حالت نانو در آمد. در شکل (۱-۳) تصویر آسیاب ماهواره‌ای مورد استفاده مشاهده می‌شود.



شکل (۱-۳) تصویر آسیاب ماهواره‌ای

طی استفاده از آسیاب ماهواره‌ای درون هر دو محفظه دستگاه، تعداد مساوی گلوله آسیاب قرار داده شد و مقدار مساوی از گل قرمز روی آن‌ها ریخته شد. نسبت وزنی پودر به گلوله تقریباً ۱ به ۱۰ در نظر گرفته شد. به منظور چرخش و دوران بیشتر گلوله‌ها ۶۵ درصد حجم محفظه خالی نگه داشته شد. مدت زمان

کار دستگاه ۶ ساعت می‌باشد. برای اطمینان از نانو شدن اندازه ذرات از آنالیز SEM و DLS استفاده شد.

۳-۳- بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب

برای بررسی ویژگی‌های سطح نانو جاذب تهیه شده، از دستگاه اسپکتروسکوپی مادون قرمز فوریه (FT-IR)^۱ مدل VERTEX 70 و دستگاه BET^۲ مدل Belsorp mini استفاده شد. با استفاده از دستگاه BET، مساحت سطح ویژه جاذب که در پدیده جذب سطحی، نقش مؤثری دارد و مورد بررسی قرار می‌گیرد. ترکیب شیمیایی جاذب توسط دستگاه XRF^۳ مدل Axios FAST، کانی‌شناسی جاذب توسط دستگاه XRD^۴ مدل Bruker D8، گروه‌های عاملی و مورفولوژی سطح با استفاده از دستگاه SEM^۵ مدل S3400N، تعیین توزیع اندازه ذرات به روش پراکندگی دینامیکی نور با استفاده از دستگاه DLS^۶ مدل Nano-Flex و ترکیب عنصری نمونه با استفاده از دستگاه ICP-OES مدل Varian Liberty- R بررسی شد. این آزمایش‌ها در آزمایشگاه مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران انجام گرفت.

۳-۴- تهیه محلول مادر آرسنیک

برای تهیه محلول مادر یا استوک (۱۰۰۰ mg/l)، از نمک آرسنات سدیم ($\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (مرک استفاده شد، به این صورت که مقدار ۴/۱۶ گرم نمک آرسنات سدیم در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف از طریق رقیق کردن محلول غلیظ ($C_1V_1=C_2V_2$) تهیه

^۱ Fourier Transform Infrared (FTIR)

^۲ Brunauer tephen Emmett paul Teller Edward (BET)

^۳ X-Ray Flourescence Spectroscopy (XRF)

^۴ X-Ray Diffraction Infrared (XRD)

^۵ Scanning Electron Microscope (SEM)

^۶ Dynamic light scattering (DLS)

شدند. برای اندازه‌گیری غلظت آرسنیک در نمونه‌ها، از دستگاه طیف سنج جذب اتمی شعله‌ای (مدل VarianAA ۲۲۰) با حد آشکار سازی ۰/۱ ppm برای آرسنیک استفاده گردید.

۳-۵- مطالعه تأثیر مهم‌ترین پارامترها بر فرآیند جذب سطحی

به منظور بررسی پارامترهای موثر بر فرآیند حذف آرسنیک توسط جاذب نانو گل قرمز، فرآیند جذب به روش جذب سطحی ناپیوسته (بچ) مورد مطالعه قرار گرفت. روش جذب سطحی ناپیوسته (بچ)، متداول-ترین روش بررسی تأثیر پارامترهای pH، زمان، مقدار جاذب و غلظت آرسنیک، بر میزان جذب است. در این تکنیک تنها یک پارامتر تغییر داده می‌شود و پارامترهای دیگر در سطح ثابتی نگه داشته می‌شوند که بهینه سازی یک متغیر در یک زمان نامیده می‌شود.

۳-۶- آزمایش‌های حذف آرسنیک به روش جذب سطحی ناپیوسته (روش بچ)

برای حذف آرسنیک توسط روش جذب سطحی، ابتدا از محلول‌های با غلظت اولیه ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در pHهای مختلف استفاده شد. تمام آزمایش‌ها در حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول آرسنیک انجام شد. سپس اثر تغییر دوز جاذب (۰/۱ تا ۱۰ گرم) و زمان برهم‌کنش (۲۰ تا ۲۴۰ دقیقه)، مورد بررسی قرار گرفت. در هر مرحله از آزمایش محلول‌ها توسط شیکر (IKA KS 260 BASIC) با سرعت ۲۵۰ rpm هم زده شدند. پس از پایان هر مرحله آزمایش جذب، جاذب از محلول با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ (Universal 320) جدا شد و پس از فیلتر کردن محلول با کاغذ صافی واتمن ۴۲، غلظت آرسنیک با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AAS) (مدل Varian 220Z) آزمایشگاه مرکز تحقیقات فراآوری مواد معدنی ایران اندازه‌گیری شد.

۷-۳- محاسبات جذب و واجذب

ظرفیت جذب یا مقدار ماده جذب شده بر سطح جاذب (q_t)، برحسب میلی گرم ماده جذب شده بر گرم جاذب)، درصد جذب (A) و درصد واجذب (desorption) به ترتیب توسط رابطه‌های زیر به دست می‌آید (Chutia *et al.*, 2009):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad ۱-۳$$

$$A = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad ۲-۳$$

$$\text{desorption} = \frac{m_d}{m_a} \times 100 \quad ۳-۳$$

در این روابط C_t غلظت تعادلی (بر حسب میلی گرم بر لیتر)، C_0 غلظت اولیه (بر حسب میلی گرم بر لیتر)، V حجم محلول (بر حسب لیتر)، W جرم جاذب (بر حسب گرم)، m_d مقدار یون‌های واجذب شده (بر حسب میلی گرم) و m_a مقدار یون‌های عنصر جذب شده (بر حسب میلی گرم) است.

۸-۳- روش استخراج مرحله‌ای

برای ارزیابی تحرک عناصر در گل قرمز مورد استفاده، و بررسی ویژگی‌های زیست محیطی آن از روش استخراج ترتیبی تسیر (Tessier *et al.*, 1979) استفاده گردید. به طور کلی در روش استخراج مرحله‌ای با اضافه کردن ترکیبات شیمیایی مختلف، ابتدا فازهای ناپایدار (متحرک) و در نهایت فازهای پایدار با پیوندهای قوی (فلزهای سنگین موجود در ساختار سیلیکات‌ها) استخراج می‌گردند. در روش استخراج ترتیبی تسیر، ۵ فاز قابل جداسازی است. غلظت عناصر در هر مرحله از استخراج ترتیبی، توسط دستگاه ICP-OES (مدل Varian Liberty- R) اندازه گیری شد.

فاز اول: در این مرحله ۱ گرم نانوذرات گل قرمز به لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتری منتقل و به آن ۸ میلی لیتر محلول منیزیم کلرید ۱ مولار ($\text{pH}=7$) اضافه شد. نمونه به مدت یک ساعت توسط دستگاه شیکر هم زده شد و پس از سانتریفیوژ کردن، از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شد. سپس نمونه با ۸ میلی لیتر آب مقطر شست و شو داده شد. نمونه سانتریفیوژ شد و آب شستشو دور ریخته شد.

فاز دوم : در این مرحله سپس به نمونه باقی مانده از مرحله قبل، ۸ میلی لیتر محلول سدیم استات ۱ مولار ($\text{pH}=5$) اضافه شد و به مدت ۵ ساعت به طور مداوم با شیکر هم زده شد. پس از سانتریفیوژ کردن نمونه از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شد. مواد باقی مانده در لوله سانتریفیوژ در دمای اتاق با ۸ میلی لیتر آب مقطر شست و شو داده شد. نمونه سانتریفیوژ شد و آب شستشو دور ریخته شد.

فاز سوم: در این مرحله به نمونه ۲۰ میلی لیتر محلول هیدروکسیل آمونیوم کلرید اضافه شد و ($\text{pH}=2$) در دمای ۹۳ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت حرارت داده شد. گاهی اوقات در حین حرارت نمونه همزده شد. پس از سرد شدن و سانتریفیوژ کردن نمونه از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شد. مواد باقی مانده در این مرحله در دمای اتاق با ۸ میلی لیتر آب مقطر شست و شو داده شد. پس از سانتریفیوژ کردن، آب شستشو دور ریخته شد.

فاز چهارم: در این مرحله، ابتدا به نمونه ۳ میلی لیتر اسید نیتریک و ۵ میلی لیتر هیدروژن پراکسید اضافه گردید و pH با استفاده از نیتریک اسید روی ۲ تنظیم شد، و نمونه در دمای ۸۳ درجه سانتی گراد به مدت ۴۵ دقیقه در دستگاه آون حرارت داده شد. در مرحله بعدی ۳ میلی لیتر هیدروژن پراکسید به نمونه اضافه شد و به مدت ۵۰ دقیقه در دمای ۸۳ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. پس از سرد شدن نمونه، به آن ۵ میلی لیتر آمونیوم استات اضافه گردید و نمونه تا ۲۰ میلی لیتر رقیق شد و به مدت ۳۰ دقیقه به طور مداوم همزده شد. پس از سانتریفیوژ کردن، سپس نمونه از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شد. مواد باقی مانده از مرحله قبل توسط ۸ میلی لیتر آب مقطر شست و شو داده شد و پس از سانتریفیوژ نمونه، آب شستشو دور

ریخته شد.

فاز پنجم: در این مرحله نمونه باقی مانده از مرحله قبل، توسط مخلوطی از اسیدهای معدنی ($\text{HF}, \text{HClO}_4, \text{HNO}_3$) هضم شد. غلظت عناصر در هر یک از محلول‌های حاصل از مراحل استخراج ترتیبی توسط دستگاه ICP-OES اندازه گیری شد.

۳-۹- تعیین pH نقطه بار صفر (pH_{pzc})

pH نقطه بار صفر (pH_{pzc}) با استفاده از روش طاهیر و همکاران (Tahir *et al.*, 2013) اندازه گیری شد. در این روش، هفت نمونه با حجم ۵۰ سی سی از محلول ۰/۰۰۵ مولار NaCl با pHهای مختلف (۱/۰، ۲/۰، ۳/۰، ۴/۰، ۷/۰، ۹/۰، ۱۱/۰) تهیه شد. تنظیم مقادیر pH اولیه ($\text{pH}_{\text{initial}}$) در محدوده ۱ تا ۱۱، با اضافه کردن حداقل مقدار ۰/۰۱ مولار NaOH یا ۰/۰۱ مولار HCl انجام شد. پس از آن ۱ گرم از جاذب مورد نظر به هریک از محلول‌ها اضافه گردید و به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. پس از آن pH نهایی محلول قرائت شد. نقطه‌ای که pH اولیه و pH نهایی با یکدیگر مساوی باشند، pH_{pzc} می‌باشد.

۳-۱۰- تهیه‌ی نمونه حقیقی

به منظور بررسی کارایی نانوذرات گل قرمز برای حذف آرسنیک از نمونه‌های حقیقی، آزمایش جذب آرسنیک با نمونه آب شرب شهر زنجان، آب آلوده‌ی چشمه‌قلی (دیواندره)، نمونه آب رودخانه و چاه آب روستای خرمدرق انجام شد. برخی از ویژگی نمونه‌های حقیقی در (جدول ۳-۱) آورده شده است. برای بررسی اثر جذب آرسنیک موجود در نمونه واقعی توسط نانو ذرات گل قرمز، پس از مخلوط کردن ۱۰ گرم

^۱Point of zero charge

از نانو ذرات گل قرمز با ۱۰۰ میلی لیتر از نمونه‌ی حقیقی، pH معادل ۶ تنظیم شد و این مخلوط‌ها به مدت ۶۰ دقیقه توسط شیکر با سرعت ۲۵۰ rpm، هم‌زده شده و پس از فیلتر کردن، غلظت آرسنیک در این نمونه توسط دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری شد. درصد حذف آرسنیک از نمونه واقعی با استفاده از رابطه (۲-۳) محاسبه شد.

جدول (۱-۳) ویژگی‌های نمونه‌های حقیقی آب استفاده شده

نمونه	pH	EC($\mu\text{S cm}^{-1}$)	سختی(mgL^{-1})	غلظت اولیه آرسنیک
چشمه قلی	۷/۶۰	۳۵۷	۱۴۰	۱۲ ppm
آب شهری زنجان	۷/۷۴	۳۹۵	۱۸۰	۱۱۳/۷ ppm
آب رودخانه روستای خرمدرق	۶/۷۰	۵۶۴	۳۰۰	۱۲۵ ppm
آب چاه روستای خرمدرق	۷/۶۰	۷۸۲	۱۶۰	۱۲۷ ppm

فصل چہارم

نتیجہ و بحث

۴-۱- مقدمه

مروری بر مطالعات پیشین (فصل ۲) نشان می‌دهد که گل قرمز از جاذب‌های ارزان قیمت و مؤثری می‌باشد که به دلیل دارا بودن ویژگی‌های مطلوب می‌تواند گزینه مناسبی برای حذف عناصر بالقوه سمی مانند آرسنیک از آب‌های آلوده باشد. در این مطالعه از نانوذرات گل قرمز به عنوان جاذب برای حذف آرسنیک (As^{5+}) از محلول‌های آبی (روش جذب سطحی بیج) استفاده شد. در این فصل نخست به بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب مورد مطالعه پرداخته می‌شود. سپس بهینه‌سازی مؤثرترین پارامترها در فرآیند حذف (شامل pH محلول، زمان تماس، غلظت اولیه، مقدار جاذب) و بررسی pH_{pzc} و حضور آنیون‌های رقیب انجام می‌شود و در نهایت نتایج حاصل از آزمایش‌های بیج ارائه می‌شود.

۴-۲- بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب

مساحت سطح ویژه گل قرمز با استفاده از دستگاه BET، $10-25 \text{ m}^2/\text{g}$ تعیین گردید. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب، مانند اندازه، ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی، بافت، تخلخل و مورفولوژی از عوامل اساسی در فرآیند جذب سطحی هستند (Eby, 2004). در ادامه به بررسی هر یک از این ویژگی‌ها در نمونه جاذب مورد استفاده در این پژوهش پرداخته می‌شود.

۴-۲-۱- بررسی ترکیب شیمیایی جاذب

نتایج آنالیز XRF نمونه جاذب در جدول (۴-۱) آورده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده، درصد اکسیدها در نانوذرات گل قرمز به شرح زیر است:

اکسید آهن ($23/78\%$)، اکسید سیلیسیم ($18/72\%$)، اکسید آلومینیم ($16/26\%$)، اکسید کلسیم ($14/58\%$)، اکسید تیتانیم ($5/03\%$)، اکسید منیزیم ($2/07\%$) و اکسید سدیم ($0/84\%$). براساس نتایج

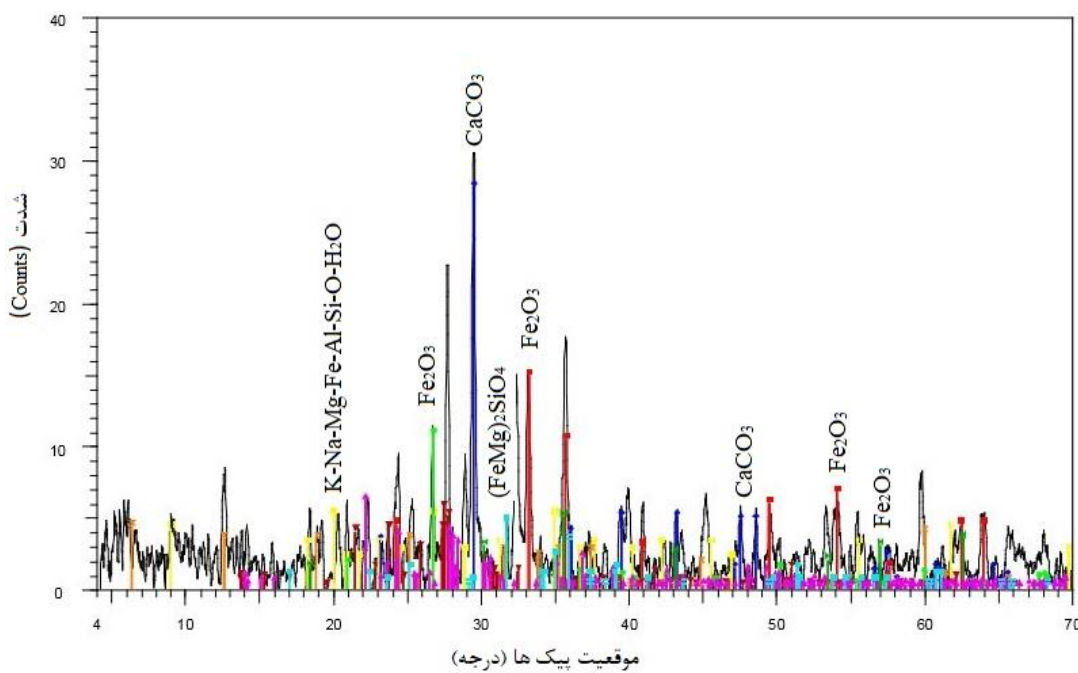
آنالیز XRF، در نمونه مورد مطالعه، مجموع درصد اکسیدهای آهن، آلومینیم، کلسیم و سیلیسیم ۷۴/۳۴٪ است. این اکسیدها از ترکیب‌های فعال و مؤثر در حذف عناصر بالقوه سمی به شمار می‌روند (Santona et al., 2006)، بنابراین جاذب مورد استفاده، از نظر ترکیب شیمیایی دارای ظرفیت بالایی برای حذف این عناصر می‌باشد.

جدول (۴-۱) نتایج XRF جاذب نانوذرات گل قرمز

LOI	MnO	P ₂ O ₅	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	ترکیب
2											
۱۷/۷۴	۰/۰۹	۰/۲۸	۰/۵۳	۲/۰۷	۰/۸۴	۵/۰۳	۱۸/۷۲	۱۶/۲۶	۱۴/۵۸	۲۳/۷۸	درصد

۴-۲-۲- بررسی ترکیب کانی‌شناسی جاذب

برای بررسی کانی‌شناسی جاذب از روش پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس جاذب مورد استفاده در این پژوهش، در شکل (۴-۱) نشان داده شده است.



شکل (۴-۱) نمودار پراش اشعه ایکس (XRD) جاذب

با توجه به شکل (۴-۱) و جدول (۴-۲) فازهای کانیایی نانوذرات گل قرمز عبارتند از: هماتیت (۱۲٪/۱)،

مگنتیت (۹٪/۷)، کلسیت (۲۷٪/۴)، سانیدین (۱۱٪/۰)، ایلیت (۱۰٪/۱)، فایالیت (۹٪/۲)، کوارتز (۶٪/۲)، آلپیت (۵٪/۸).

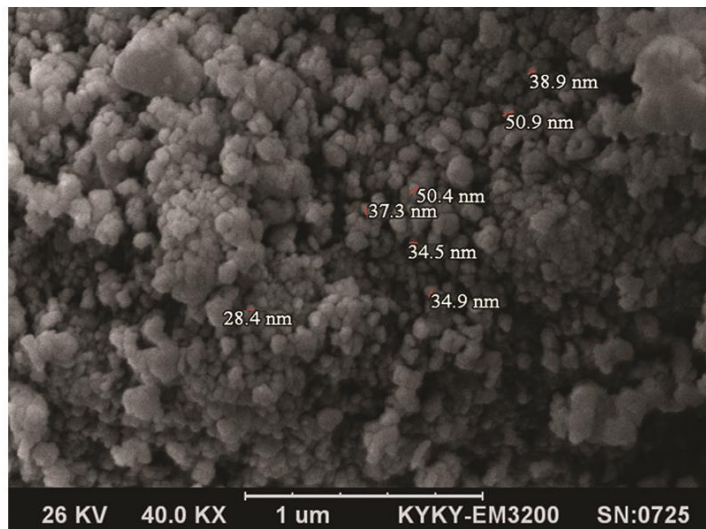
جدول (۴-۲) درصد نیمه کمی و فازهای کانیاپی (XRD) گل قرمز

فاز کانیاپی	سیستم تبلور	درصد نیمه کمی
کلسیت	هگزاگونال	۲۷/۴
هماتیت	هگزاگونال	۱۲/۱
سانیدین	مونوکلینیک	۱۱/۰
ایلیت	مونوکلینیک	۱۰/۱
مگنتیت	کوبیک	۹/۷
فایالیت	ارتورومبیک	۹/۲
کلریت	مونوکلینیک	۸/۴
کوارتز	تری کلینیک	۶/۲

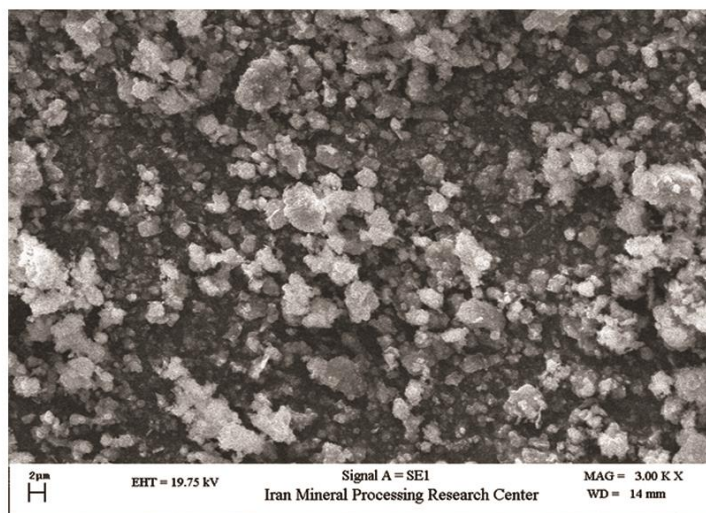
۴-۲-۳- بررسی مورفولوژی و ترکیب عنصری جاذب

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. در شکل (۲-۴)، تصاویر SEM-EDX جاذب قبل از حذف آرسنیک نشان داده شده است.

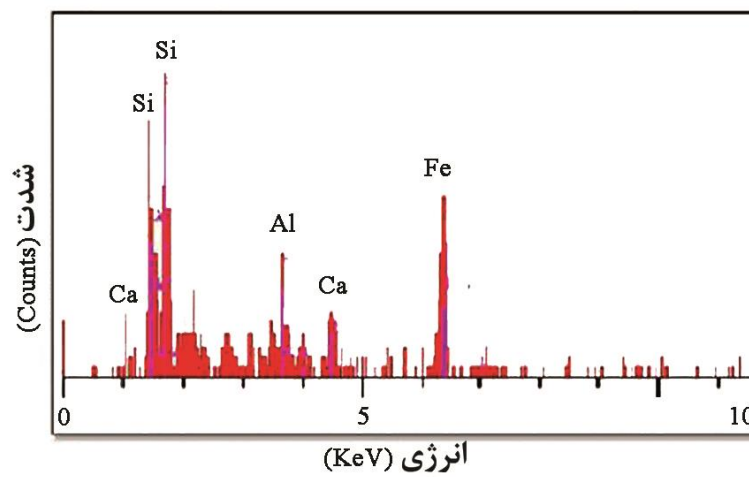
شکل (۲-۴) نشان می‌دهد که گل قرمز مورد استفاده، عمدتاً حاوی ذرات گرد و بی‌شکل است، به عبارتی تبلور ذرات ضعیف است.



الف

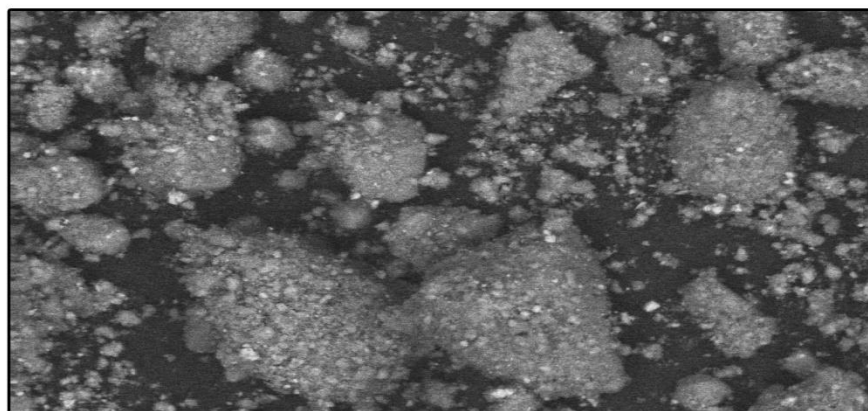


ب.

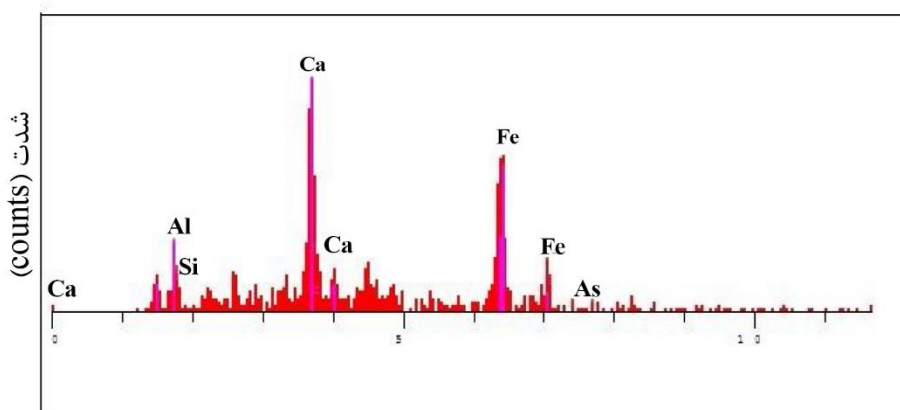


ج

شکل (۴-۲) تصاویر SEM، EDX جاذب قبل از حذف آرسنیک، الف) تصویر SEM جاذب پس از نانو شدن و پیش از حذف آرسنیک
ب) تصویر SEM جاذب پیش از نانو شدن و قبل از حذف آرسنیک، ج) تصویر EDX جاذب قبل از نانو شدن و پیش از حذف آرسنیک



الف



ب

انرژی (KeV)

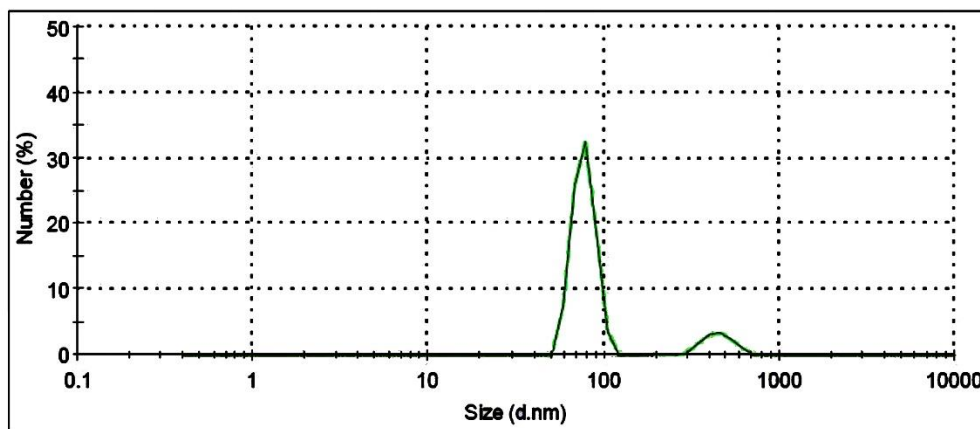
شکل (۳-۴) تصاویر الف (SEM ب) EDX جاذب نانو بعد از حذف آرسنیک

با این وجود، فازهای بلوری را نیز می‌توان در نمونه یافت برای مثال می‌توان به حضور هماتیت و فازهای کانیایی کلسیت و سدیم اشاره کرد. علاوه بر این، فشرده نبودن ذرات گل قرمز نشان دهنده تخلخل بالای این جاذب می‌باشد. پیک‌های ظاهر شده در تصویر EDX جاذب پیش از حذف (شکل ۲-۴-ج) نشان می‌دهد که جاذب به طور عمده از عناصر آلومینیم، سیلیسیم، آهن و کلسیم تشکیل شده است که تأییدی بر نتایج XRF می‌باشد. براساس شکل (۲-۴ الف) اندازه نانوذرات گل قرمز در محدوده ۲۸/۴ الی ۵۰/۴ نانومتر قرار می‌گیرد. مقایسه، دو تصویر SEM پیش از نانو شدن و پس از نانو شدن (شکل ۲-۴ الف و ب) نشان می‌دهد که هر دو این ترکیبات ریزساختار و به نسبت سست و دارای تخلخل بالا هستند. ذرات گل قرمز خنثی شده با هیدروکلریدریک اسید و نانو شده (شکل ۲-۴ الف) دارای سطح پرز مانند هستند که

نشان دهنده افزایش مساحت سطح و هم‌چنین گردش‌دگی ذرات می‌باشد. در مقابل، ذرات گل قرمز نانو شده (شکل ۴-۲ ب) پراکندگی بیش‌تر و جورش‌دگی کم‌تری دارند. تصویر SEM جاذب بارگذاری شده (بعد از حذف در شرایط بهینه (شکل ۴-۳ الف))، نشان دهنده حضور ذرات ریز براق بر روی نانوذرات گل قرمز است که مبین حضور آرسنیک در سطح جاذب است. داده‌های EDX جاذب بارگذاری شده (بعد از حذف) نیز حضور آرسنیک در ترکیب جاذب را تأیید می‌کند.

۴-۲-۴- آنالیز DLS

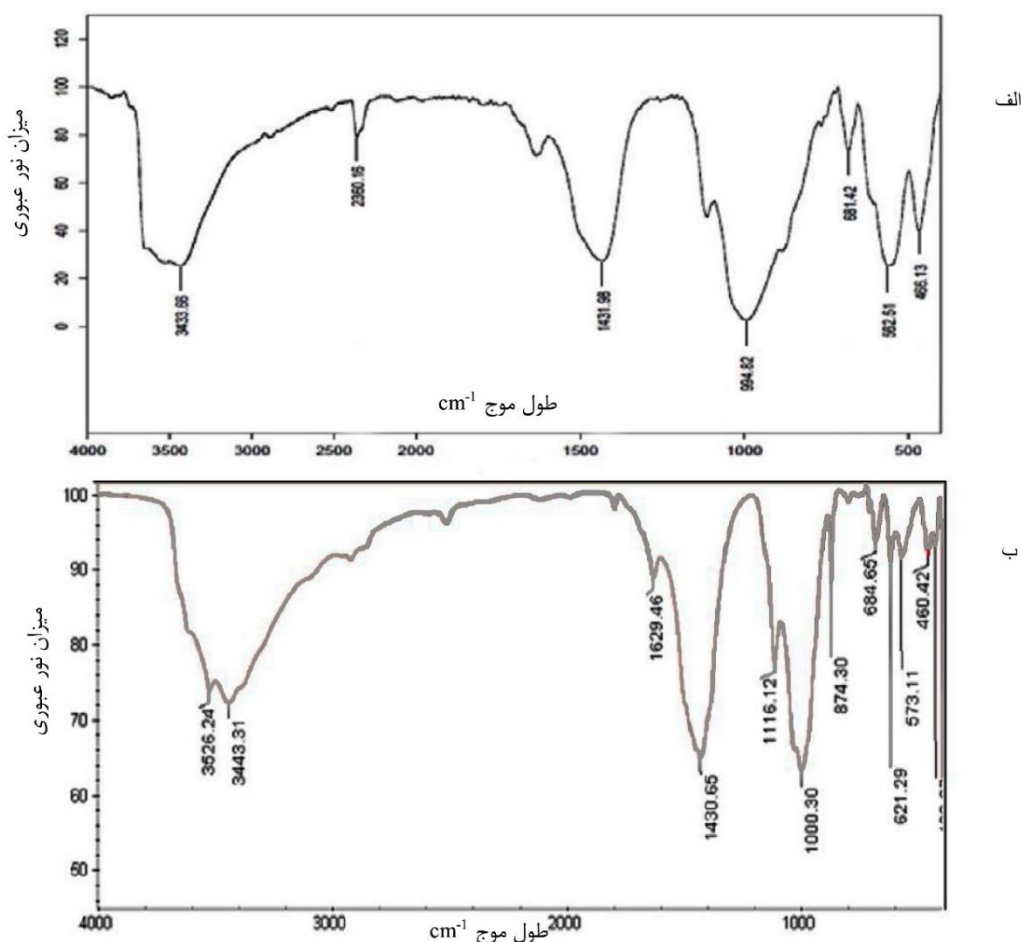
آنالیز DLS (پراکندگی دینامیکی نور) روش فیزیکی غیر مخرب و سریعی است که از آن برای تعیین توزیع اندازه ذرات (در محدوده میکرون تا چند نانومتر) موجود در محلول‌ها و سوسپانسیون‌ها، استفاده می‌شود. در شکل (۴-۴)، محور X توزیع اندازه نانوذرات گل قرمز و محور Y، شدت نسبی پراکندگی نور را نشان می‌دهد. بر اساس شکل (۴-۴) میانگین اندازه ذرات ۹۶ نانومتر است. علت اختلاف اندازه ذرات در آنالیز SEM با اندازه موجود در آنالیز DLS به دلیل چسبیدگی نانوذرات گل قرمز در آنالیز DLS می‌باشد که باعث افزایش اندازه ذرات می‌شود.



شکل (۴-۴) نمودار توزیع اندازه ذرات بر حسب شدت نور متفرق شده

۴-۲-۵- بررسی گروه‌های عاملی جاذب

دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فورییه‌ی مادون قرمز (FTIR) بر اساس میزان جذب، تابش و جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی عمل می‌کند. در این پژوهش از این روش برای نشان دادن گروه‌های عاملی موجود در ساختار گل قرمز استفاده شد.



شکل (۴-۵) طیف FTIR جاذب الف) قبل از جذب ب) بعد از جذب (ذرات نانو شده و اصلاح شده با اسید)

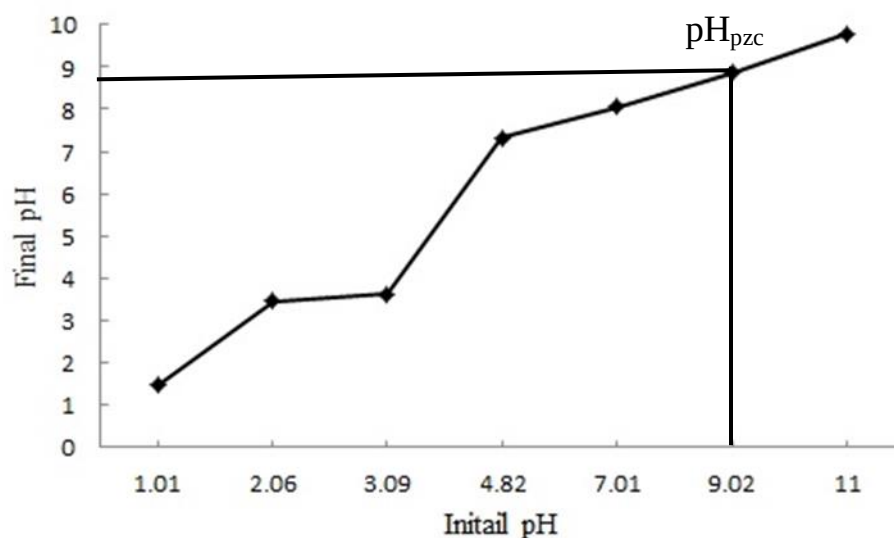
برای درک بهتر ترکیب جاذب و تأیید نتایج حاصل از XRD، از نمونه جاذب پیش از فرآیند جذب و پس از آن در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ هرتز طیف FT-IR گرفته شد (شکل ۴-۵). پیک‌ها در نمونه‌ها در گستره‌ی طول موج‌های ۴۵۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} قرار می‌گیرند.

در هر دو طیف، یک پیک قوی در $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود که مربوط به حضور گروه‌های عاملی OH^- از گروه‌های سیلانول می‌باشد. پیک‌ها در گل قرمز خنثی شده با اسید (شکل ۴-۵ ب) مشخص‌تر و قوی‌تر هستند. پیک تشخیص داده شده در طول موج حدود $1630\text{ cm}^{-1} \sim$ نشانگر حضور مولکول‌های آب مسدود در درون ساختار آلومینوسیلیکات‌ها است (Linares *et al.*, 2005). پیک‌های مشاهده شده در محدوده‌ی طول موج $450-470\text{ cm}^{-1}$ مربوط به شبکه‌ی Fe-O است. پیک‌های تشخیص داده شده در محدوده‌ی طول موج $670-697\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ترکیب Al-O ، و پیک‌های مشاهده شده در محدوده‌ی طول موج $1434-1462\text{ cm}^{-1}$ مربوط به حضور C-O در کربنات است. پیک‌های تشخیص داده شده در محدوده‌های 1670 و حدود $3400-4000\text{ cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به گروه‌های OH^- و Si-OH و مولکول‌ها جذب شده در سطح می‌باشد و پیک موجود در طول موج $2300-2400\text{ cm}^{-1}$ احتمالاً مربوط به CO_2 موجود در فضای منفذی است (Kumar. *et al.*, 2014) بنابراین به طور کلی می‌توان گفت که مقدار گروه‌های عاملی OH^- پس از خنثی و عملیات حذف افزایش یافته است. به طور کلی افزایش گروه‌های عاملی OH^- تأثیر مثبتی روی فرآیند جذب دارد.

۴-۳- تعیین نقطه بار صفر جاذب مورد مطالعه

pH_{pzc} جاذب اهمیت زیادی در بازده فرآیند جذب دارد. مقداری از pH که بار سطحی برابر صفر شود نقطه بار صفر (pH_{pzc}) یا نقطه ایزوالکتریک نامیده می‌شود. در این pH ، پتانسیل زتا برابر با صفر است. در pH کمتر از pH_{pzc} معمولاً پتانسیل زتا مثبت و در pH بالای pH_{pzc} ، پتانسیل زتا منفی است. بنابراین در pH کمتر از pH_{pzc} ، بار سطح جاذب مثبت است و یون‌های با بار منفی جذب می‌شوند. در حالی که در pH بیشتر از pH_{pzc} ، بار سطح جاذب منفی می‌شود و یون‌های با بار مثبت، جذب می‌شود (Morenno - Castillo 2004).

همانطور که در شکل (۴-۶)، نشان داده شده است، با افزایش pH اولیه نمونه‌ها (۱/۰۱، ۲/۰۶، ۳/۰۹، ۴/۸۲، ۷/۰۱) pH نهایی نیز افزایش یافته است. افزایش pH نهایی در این نمونه‌ها به دلیل وارد شدن یون OH^- از سطح بار جاذب به محلول می‌باشد. در نمونه با pH اولیه ۹/۰۲ پس از گذشت ۲۴ ساعت، pH نهایی بسیار نزدیک pH اولیه شده، بنابراین pH_{pzc} نمونه مورد مطالعه می‌باشد. در نتیجه در pH های کمتر از ۹/۰۲ جذب یون‌های آرسنیک منفی بیشتر است اما در pH های بزرگتر از ۹/۰۲ جذب گونه‌های با بار منفی آرسنیک می‌یابد، بنابراین در pH های بیشتر از ۹/۰۲، کاهش عملکرد جاذب و کاهش جذب آرسنیک رخ می‌دهد.



شکل (۴-۶) تعیین بار سطحی نانوذرات گل قرمز.

۴-۴- غلظت فلزهای سنگین در فازهای مختلف جاذب

به منظور ارزیابی تحرک و میزان زیست‌دسترس‌پذیری عنصر آرسنیک در گل قرمز، از روش استخراج ترتیبی استفاده شد. نتایج حاصل از این روش بر روی نمونه مورد نظر (گل قرمز) در جدول (۴-۳) نشان

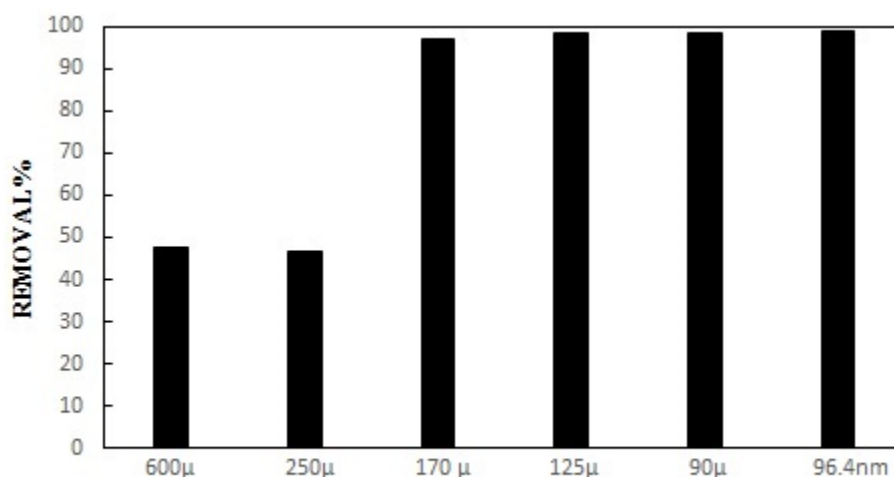
داده شده است. همان طور که در این جدول مشاهده می‌شود، غلظت فلزات نقره، آلومینیم، آرسنیک، آهن، سرب، کادمیم و کروم در فاز تبادل پذیر (مرحله ۱) کمتر از ۶ درصد است. از آنجا که عناصر بالقوه سمّی موجود در فاز تبادل پذیر دارای بالاترین قابلیت رها سازی در محیط زیست هستند و می‌توانند دارای خطرات بالقوه‌ای برای محیط زیست باشند، نتایج حاصل از آنالیز استخراج ترتیبی نشان می‌دهد که گل قرمز مورد استفاده، اثرات زیست محیطی قابل توجهی نداشته و می‌تواند به عنوان یک جاذب مناسب مورد استفاده قرار گیرد.

جدول (۳-۴) غلظت فلزات سنگین در مراحل مختلف استخراج ترتیبی بر حسب (درصد)

مرحله ۱	مرحله ۲	مرحله ۳	مرحله ۴	مرحله ۵	غلظت کل (ppm)
۰/۶۳	۰/۶۳	۰/۹۳	۱,۲۴	۹۶/۵۷	۳/۳۵
۰/۰۱	۴/۴۳	۲۴/۱۴	۱/۶	۶۹/۷۸	۵۶۱۱۷/۲
۰/۹۹	۴/۹۵	۲۹/۷	۲۴/۷۵	۳۹/۶۰	۲/۰۵
۲۰	۲۰	۲۰	۲۰	۲۰	۰/۲
۶/۰۹	۶۰/۹۷	۲۴/۳۹	۸/۵۳	-	۰/۸۲
۰/۳۱	۹/۳۹	۸۱/۵۷	۸/۷	>۱۰٪	۴۰۶/۵
۴۳/۳۹	۲۸/۳	۲۲/۶۴	۵/۶۶	-	۵/۳
۶۲/۱۱	۳۵/۳۲	۲/۴۳	۰/۱۲	۰/۱۲	۸/۲۲
۵/۸۸	۵۸/۸۲	۲۹/۴۱	۵/۸۸	۰/۶۵	۰/۴
۳۸/۴۶	۷/۶۹	۵۱/۲۸	۲/۵۶	-	۰/۸۱
۱۴/۲۸	۵۱/۴۲	۲۵/۷۱	۲/۰۰	-	۳/۵
۱/۵۶	۱/۵۶	۱/۵۶	۱/۵۶	۳۷/۵	۰/۳۲
۰/۶۸	۰/۶۸	۳۹/۸۸	۹/۶۲	۴۹/۱	۷/۲۷
۱۴/۲۸	۱۴/۲۸	۵۸/۱۴	۱۴/۲۸	-	۰/۳۵
Ag					
Al					
As					
Mo					
Cu					
Fe					
Zn					
Mn					
Pb					
Ni					
Ba					
Cd					
Cr					
Co					

۴-۵- بررسی اثر اندازه ذرات گل قرمز بر فرآیند جذب سطحی

به منظور بررسی اولیه تاثیر نانوکودن جاذب گل قرمز بر میزان حذف آرسنیک از محلول‌های آبی، میزان حذف این عنصر جاذب نانو نشده و نانو شده مقایسه شد. نتایج حاصل از این بررسی نشان می‌دهد که با کاهش اندازه ذرات گل قرمز از (۶۰۰ میکرون به ۹۶ نانومتر) درصد حذف آرسنیک از ۴۷/۴۵ به ۹۹/۹ افزایش می‌یابد (شکل ۴-۱۳ و جدول ۴-۵). با کاهش اندازه ذرات مساحت سطحی افزایش جایگاه‌های جذب افزایش می‌یابد.



اندازه ذرات (بر حسب متر)

شکل (۴-۷) اثر اندازه ذرات جاذب بر مقدار جذب.

شرایط آزمایش: ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اولیه آرسنیک، pH برابر ۶، زمان ۶۰ دقیقه، سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه.

جدول (۴-۴) تاثیر اندازه ذرات جاذب بر میزان جذب سطحی

درصد حذف	اندازه ذرات
۴۷/۴۵	۳۰ مش
۴۹/۷۹	۶۰ مش
۹۷/۰۴	۹۰ مش
۹۸/۴۹	۱۲۰ مش
۹۸/۵۵	۱۷۰ مش
۹۹/۰۹	نانوذرات

۴-۶- آزمایش‌های جذب سطحی

پارامترهای مورد بررسی در این پژوهش شامل مقادیر pH محلول (۳/۰، ۴/۰، ۵/۰، ۶/۰، ۷/۰، ۹/۰، ۱۱/۰)، زمان تماس (۲۰ الی ۲۴۰ دقیقه)، غلظت اولیه آرسنیک (۵۰/۰، ۱۰۰/۰، ۱۵۰/۰، ۲۰۰/۰، ۲۵۰/۰ میلی-گرم در لیتر)، و دوز جاذب (۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۲/۰، ۴/۰، ۶/۰، ۸/۰، ۱۰/۰ گرم) در ۱۰۰ ml محلول می‌باشد. در مرحله اول، pH و زمان تماس همزمان بهینه شد. به این منظور شرایط ثابت (دوز جاذب برابر با ۱۰ گرم، و غلظت اولیه آرسنیک برابر با ۱۰۰ mg/L) برقرار گردید. پس از تعیین زمان تعادل و pH بهینه آزمایش‌ها، این دو متغیر ثابت نگه داشته شده و سایر متغیرها بهینه گردید. تمام آزمایش‌های جذب در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و در حجم ۱۰۰ میلی‌لیتری انجام شد. برای تنظیم pH محلول‌ها، از هیدروکلریدریک اسید ۰/۱ مولار و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار استفاده شد و در هر مرحله از آزمایش، نمونه‌ها با استفاده از همزن مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه هم‌زده شدند. پس از انجام هر آزمایش، نمونه توسط دستگاه سانتریفیوژ با دور ۳۵۰۰ دور بر دقیقه (rpm) به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شد و غلظت آرسنیک در محلول حاصل از فرآیند حذف، توسط دستگاه جذب اتمی (AAS) اندازه‌گیری گردید.

۴-۶-۱- بررسی اثر تغییرات pH بر غلظت آرسنیک در محلول

نتایج حاصل از بررسی اثر تغییرات pH بر مقدار آرسنیک رها شده از جاذب در اثر pH بر رها شدن آرسنیک از جاذب و تعیین غلظت واقعی آرسنیک در محلول اولیه، در جدول ۴-۴ ارائه شده است.

جدول (۴-۵) تاثیر pH بر مقدار آرسنیک محلول و آرسنیک رها شده از جاذب			
pH	غلظت آرسنیک رها شده از جاذب	غلظت آرسنیک بدون	غلظت واقعی آرسنیک در
	به آب مقطر (mg/l)	جاذب (mg/l)	محلول اولیه (mg/l)
۳/۰	۸/۳	۵۲/۳۷	۶۰/۶۷
۴/۰	۴/۲	۶۷/۲	۷۱/۴
۵/۰	۶/۲	۹۹/۲	۱۰۵/۴
۶/۰	۳/۸	۱۰۰/۰	۱۰۳/۸
۷/۰	b.d.l	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰

b.d.l : زیر حد آشکار سازی دستگاه

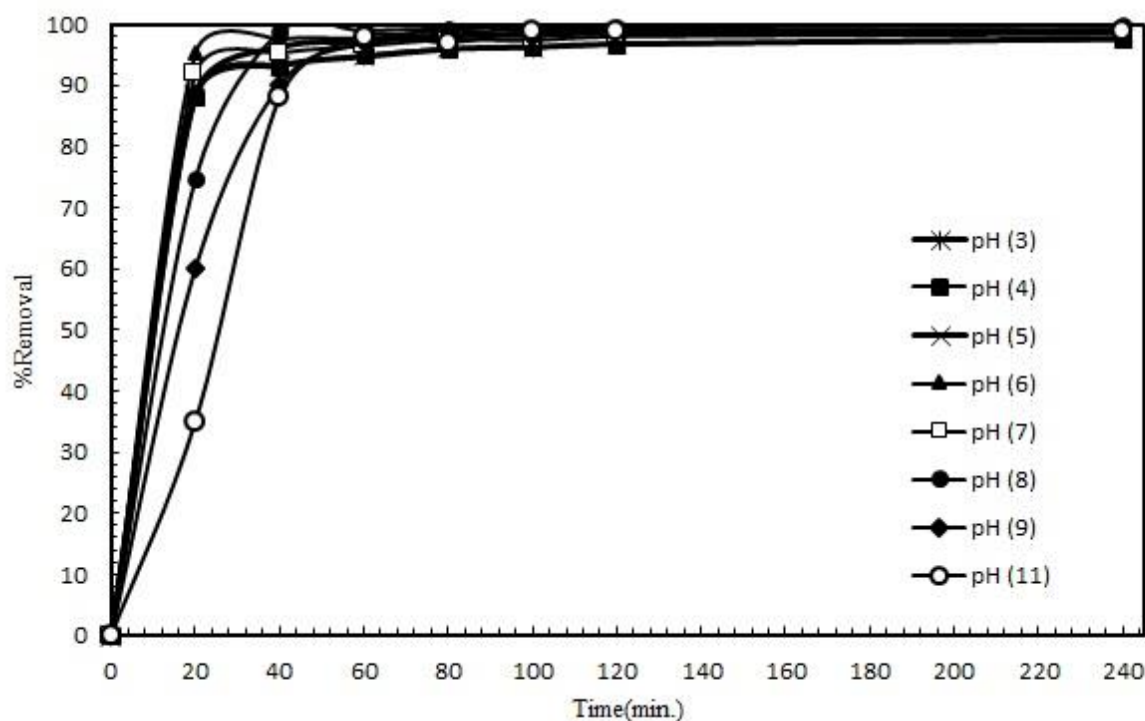
۴-۶-۱-۱- بهینه سازی pH و زمان برهم کنش

به منظور بررسی توأم اثر pH و زمان برهم کنش بر میزان جذب آرسنیک، از ۱۰۰ میلی لیتر محلول mg/l ۱۰۰ با pH های مختلف (۳/۰، ۴/۰، ۵/۰، ۶/۰، ۷/۰، ۸/۰، ۹/۰، ۱۱/۰) استفاده شد. مدت زمان همزدن در گستره (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۲۴۰) دقیقه انتخاب شد. پس از انجام آزمایش و سانتریفیوژ کردن نمونه ها، محلول توسط کاغذ صافی ۴۲ میکرون صاف شد و غلظت آرسنیک در محلول فیلتر شده، با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه گیری گردید. براساس نتایج به دست آمده با افزایش pH محلول، جذب آرسنیک کاهش می یابد. کاهش حذف آرسنیک در pH های بیش تر از ۹ می تواند به دلیل منفی بودن سطح جاذب در pH بالاتر از pH_{pzc} و همچنین تشکیل اکسی آنیون های آرسنیک می باشد.

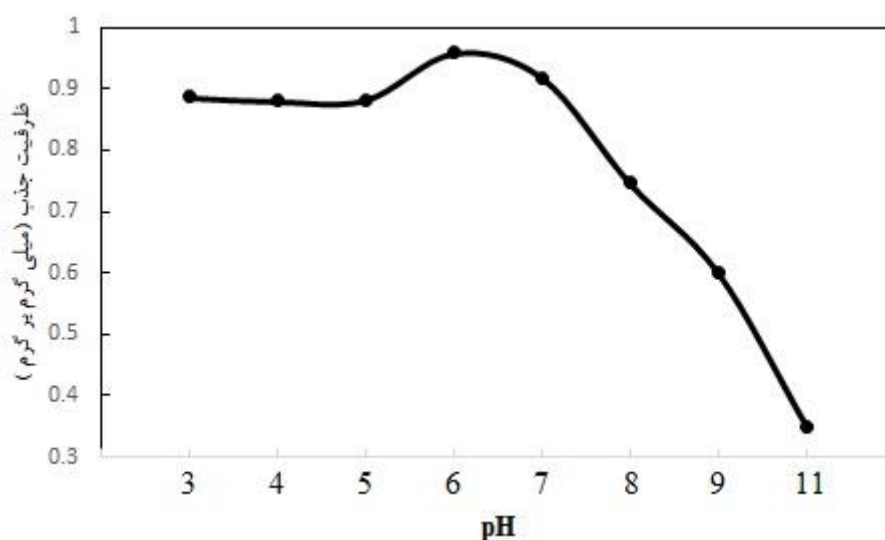
بر اساس شکل (۴-۸) با افزایش pH از ۶ به ۱۱، در زمان ۲۰ دقیقه درصد حذف از ۹۵/۱۸٪ به ۳۴/۶۳٪، کاهش می یابد. راندمان حذف در pH های کمتر از ۶ نیز مجدداً کاهش می یابد، بنابراین، $pH=6$ به عنوان pH بهینه برای آزمایش های جذب سطحی انتخاب گردید.

همان‌طور که در شکل (۴-۸) مشاهده می‌شود، با افزایش زمان تماس از ۲۰ به ۶۰ دقیقه، به ویژه در pH های قلیایی، درصد حذف آرسنیک توسط جاذب نانوذرات گل قرمز به شدت افزایش می‌یابد. با افزایش زمان تماس (بیش‌تر از ۶۰ دقیقه) میزان حذف با شیب ملایمی افزایش می‌یابد. افزایش زمان تماس جاذب با محلول به دلیل امکان تماس بیش‌تر آرسنیک با نانوذرات گل قرمز می‌باشد. لذا زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه جاذب انتخاب شد.

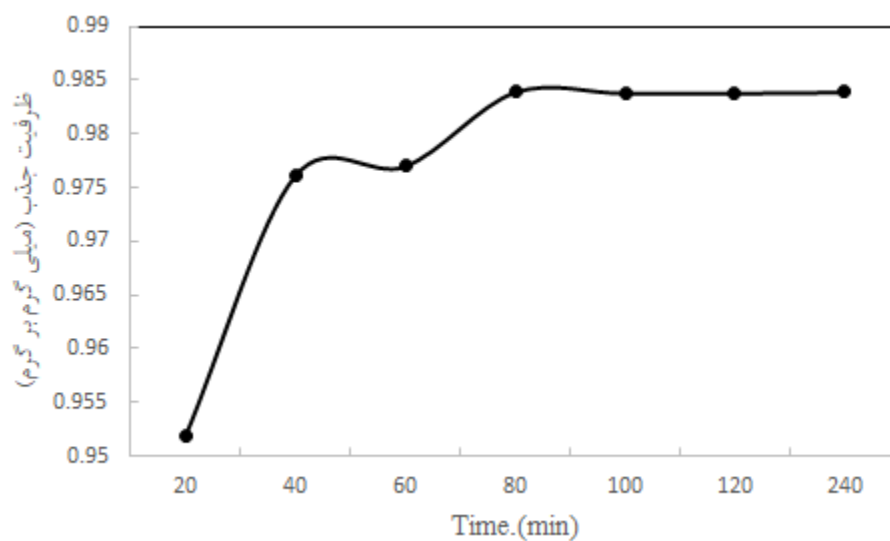
باتوجه به شکل‌های (۴-۹) و (۴-۱۰) نیز بیشترین مقدار ظرفیت جذب در $pH=6$ و زمان تماس ۶۰ دقیقه می‌باشد.



شکل (۴-۸): تاثیر pH و زمان برهمکنش بر حذف آرسنیک توسط نانوذرات گل قرمز.
شرایط آزمایش: ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آرسنیک، مقدار جاذب ۱۰ گرم، سرعت هم‌زدن ۲۵۰ دور بر دقیقه.



شکل (۴-۹) تأثیر تغییر pH محلول آرسنیک بر ظرفیت جذب سطحی جاذب

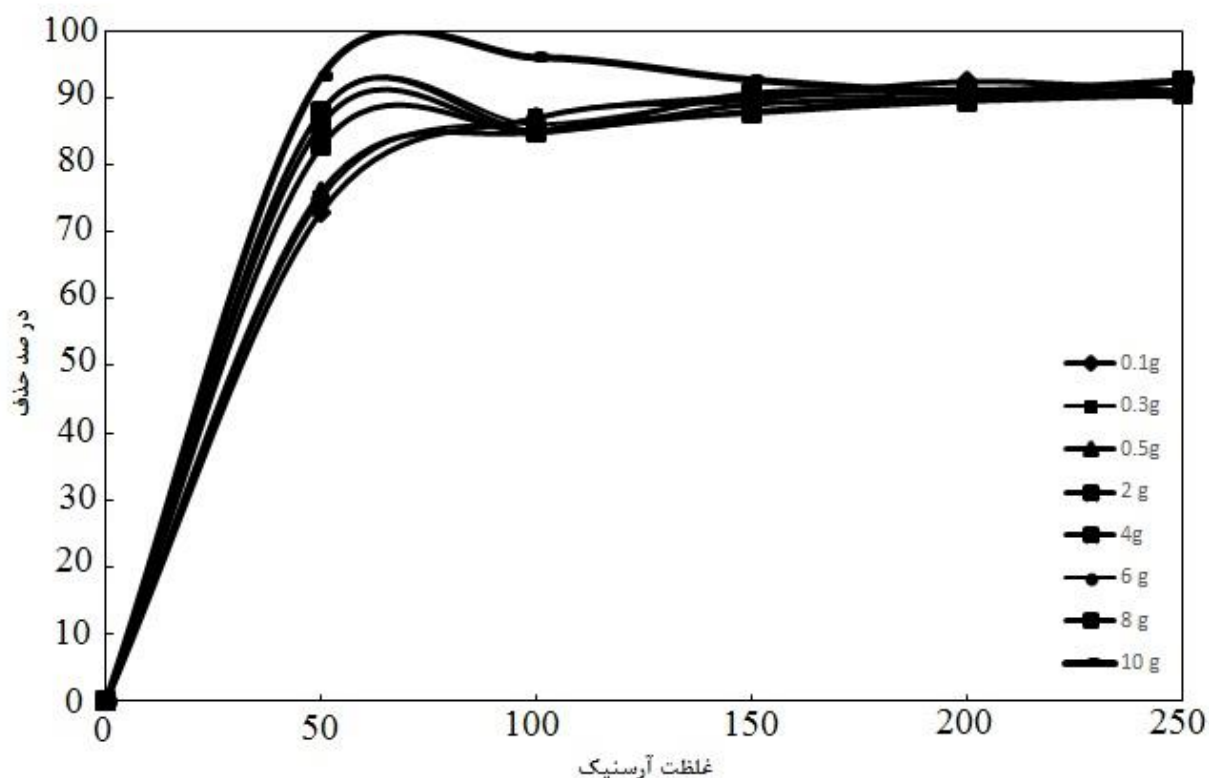


شکل (۴-۱۰) تأثیر تغییر زمان بر ظرفیت جذب سطحی جاذب

۴-۶-۱-۲- بهینه سازی تاثیر دوز جاذب و غلظت آرسنیک

پس از بدست آوردن pH و زمان تماس بهینه، اثر مقدار جاذب و غلظت اولیه آرسنیک بر میزان جذب، مورد بررسی قرار گرفت. مقدار جاذب، پارامتری مهم در تعیین ظرفیت جذب آرسنیک می باشد، با افزایش

مقدار جاذب مکان‌های جذب در دسترس برای جذب شونده، افزایش می‌یابد و جذب بیشتری صورت می‌گیرد (Nadaroglu *et al.*, 2010, Das *et al.*, 2013). از سوی دیگر رابطه‌ای جذب آرسنیک وابسته به غلظت آرسنیک در محلول است، و با افزایش غلظت آرسنیک در محلول، میزان حذف کاهش می‌یابد (Pengfei *et al.*, 2014).



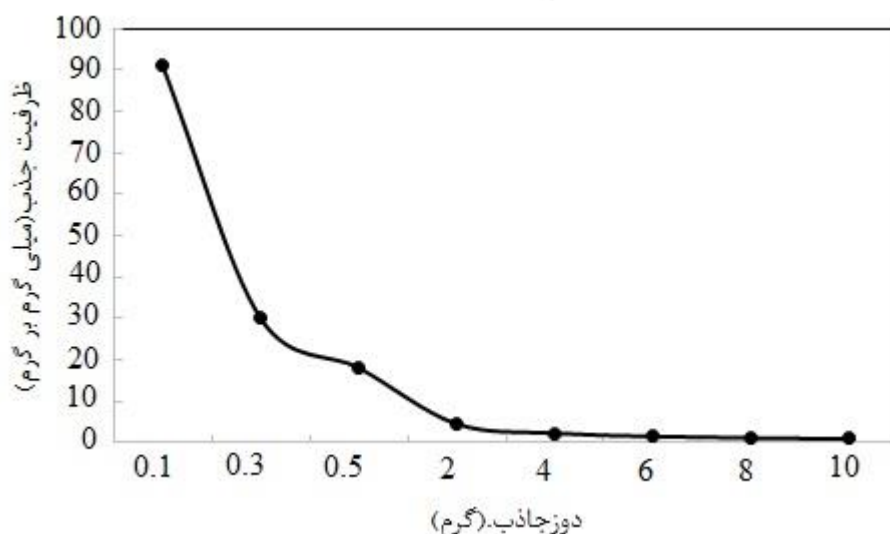
شکل (۴-۱۱) اثر غلظت آرسنیک بر مقدار جذب.

شرایط آزمایش: ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اولیه آرسنیک، pH برابر ۶، زمان ۶۰ دقیقه، سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه

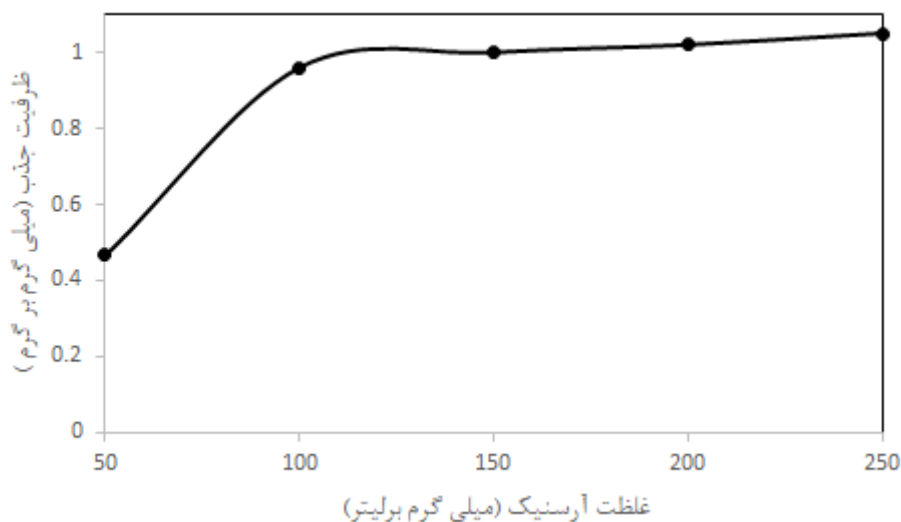
به‌منظور مطالعه‌ی اثر غلظت آرسنیک و مقدار جذب، با ثابت نگهداشتن مقدار pH محلول (برابر ۶) و زمان تماس (برابر ۶۰ دقیقه)، محلول‌های با غلظت ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از آرسنیک و دوز جاذب ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ گرم استفاده شد. شکل (۴-۱۲) اثر دوز جاذب بر ظرفیت جذب گل قرمز نشان داده شده است. براساس این شکل با افزایش مقدار جاذب، کارایی جذب در محلول-

های مورد مطالعه با غلظت‌های مختلف افزایش می‌یابد، زیرا سطح بیش‌تری در دسترس شبه فلز آرسنیک قرار می‌گیرد و مقدار جذب افزایش می‌یابد. حداکثر راندمان حذف در دوز ۱۰ گرم جاذب (به ازای ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول) مشاهده شد.

براساس شکل (۴-۱۱)، با افزایش غلظت آرسنیک از صفر به ۵۰ ppm به دلیل افزایش برهم‌کنش بین جاذب و جذب شونده، مقدار حذف به شدت افزایش می‌یابد و در غلظت بیش از ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، درصد حذف ثابت می‌شود. بنابراین، با افزایش دوز جاذب و افزایش غلظت آرسنیک، درصد حذف افزایش می‌یابد. بازده جذب به سرعت با افزایش دوز جاذب در محدوده (۰/۱-۱۰) گرم/۱۰۰ میلی لیتر افزایش دارد. حداکثر راندمان حذف در دوز ۱۰ گرم جاذب به ازای ۱۰۰ میلی لیتر محلول مشاهده می‌شود پس از آن حذف تقریباً ثابت شده است. حداکثر جذب نیز در ۱۰ گرم جاذب به ازای ۱۰۰ میلی لیتر محلول می‌باشد.



شکل (۴-۱۲) تأثیر تغییر دوز جاذب بر ظرفیت جذب سطحی جاذب



شکل (۴-۱۳) تأثیر تغییر غلظت آرسنیک حل شده بر ظرفیت جذب سطحی جاذب

۴-۷- بیشینه ظرفیت جذب جاذب

q_{max} یا مقدار بیشینه ظرفیت جذب برابر است با مقدار جذب شونده (بر حسب میلی گرم) که بر سطح جاذب مورد مطالعه (بر حسب گرم) قرار می گیرد. برای تعیین بیشینه ظرفیت جذب آرسنیک ۱۰۰ میلی-لیتر محلول با غلظت ۲۵۰ ppm از آرسنیک به مدت ۲۴ ساعت در حضور ۱۰ گرم از نانوذرات گل قرمز هم زده شد. در این شرایط مقدار بیشینه ظرفیت جذب به صورت تجربی برابر با ۲/۴۸۷ میلی گرم آرسنیک بر گرم جاذب به دست آمد.

۴-۸- ایزوترم های جذب

برای بررسی فرآیند جذب، مطالعه رابطه کمی بین مقدار ماده جذب شونده و سطح جاذب ضروری است. بررسی های انجام شده سه نوع ایزوترم مهم لانگمویر^۱، فرنلیش^۲ و تمکین^۳ را در این رابطه معرفی کرده اند

1-Langmuir
2- Freundlich
3- Temkin

(SenthilKumar et al., 2012). در ادامه از این سه ایزوترم برای توصیف فرآیند جذب آرسنیک بر روی نانوذرات گل قرمز استفاده شد.

۴-۸-۱- ایزوترم لانگمویر

ساده‌ترین ایزوترم ارایه شده برای پدیده جذب سطحی، ایزوترم لانگمویر است، که معادله آن بر فرض‌های زیر استوار است (Amin, 2008):

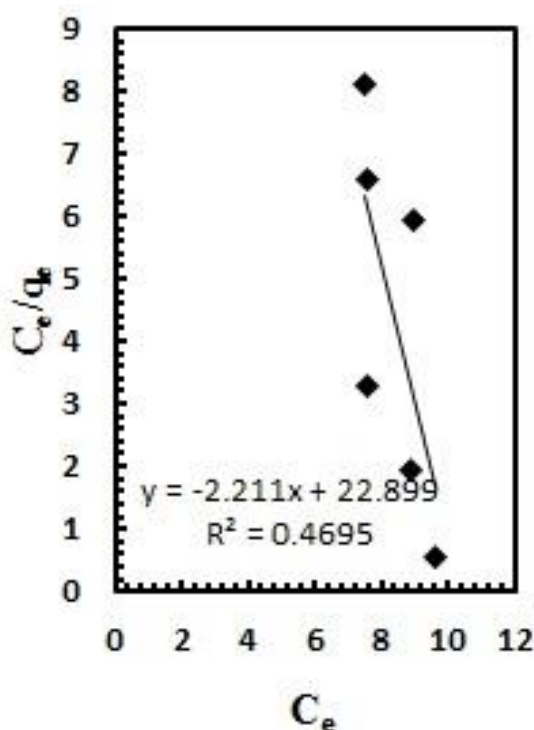
- سطح جاذب برای هر جذب شونده دارای تعداد معینی مکان‌های جذب است.
 - هر مکان با یک مولکول جذب شونده پیوند می‌دهد (جذب به صورت تک لایه است).
 - انرژی برهم‌کنش برای تمام مکان‌های جذب یکسان است.
 - برهم‌کنش دوم میان مولکول‌های جذب شده بر روی مکان‌های مختلف صفر است.
- برای استفاده از معادله‌ی لانگمویر در مورد محلول‌ها، معادله جذب به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود:
- (حلال) + (گونه جذب شده) $\leftrightarrow$ (حلال) + (گونه حل شده در محلول)

شکل این معادله که بیش‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرد به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad 1-4$$

در این معادله، C_e غلظت تعادلی جذب شونده (میلی گرم در لیتر)، q_e مقدار میلی گرم جذب شونده به ازای واحد جرم جاذب در تعادل (میلی گرم بر گرم)، $q_{\max}$ بیشینه ظرفیت جذب یون‌های فلزی (میلی گرم بر گرم)، b ثابت تعادلی لانگمویر (لیتر بر میلی گرم) است. ثابت تعادل جذب که با K_L (L/g) نشان داده می‌شود به مقدار b و $Q_{\max}$ وابسته است و مقدار آن طبق رابطه (۲-۴) محاسبه می‌شود (Amin, 2008):

$$K_L = Q_{\max} b \quad 2-4$$



شکل (۴-۱۴) ایزوترمی لانگمویر برای جذب آرسنیک توسط جاذب نانوذرات گل قرمز .
شرایط آزمایش: ۱۰۰ ml محلول با غلظت اولیه ۱۰۰ ppm، pH برابر ۶، سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه.

در شکل (۴-۱۴) نمودار لانگمویر و معادله مشتق از آن براساس نتایج این پژوهش نشان داده شده است. با توجه به این معادله مقادیر R_L ، K_L و حداکثر ظرفیت جذب (Q_{max}) محاسبه شد که مقادیر آن در جدول (۵-۶) ارائه شده است. پارامتر اصلی معادله لانگمویر که شکل منحنی ایزوترم را نشان می‌دهد، یک ثابت بدون بعد به نام پارامتر تعادل (R_L) است که از رابطه‌ای (۴-۳) تعیین می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (۴-۳)$$

که در این مطالعه C_0 غلظت اولیه آرسنیک (میلی گرم بر لیتر) است. اگر مقدار (R_L) برابر صفر شود، بیانگر ایزوترم غیر قابل برگشت، $0 < R_L < 1$ بیانگر ایزوترم مطلوب، $R_L = 1$ بیانگر ایزوترم خطی و $R_L > 1$

بیانگر ایزوترم نامطلوب است (Mortazavi et al., 2010).

مدل لانگمویر برای جذب تک لایه نتیجه قابل قبولی را ارائه می‌کند. برای ایزوترم‌های جذب چند لایه، می‌توان مجموعه‌ای از چند ایزوترم لانگمویر را در نظر گرفت. ساده‌ترین نوع جذب چند لایه، تشکیل یک لایه فیزیکی بر روی تک لایه شیمیایی می‌باشد. براساس داده‌های و نمودار ایزوترمی لانگمویر فرآیند جذب سطحی از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند.

۴-۸-۲- ایزوترم فرندلیش

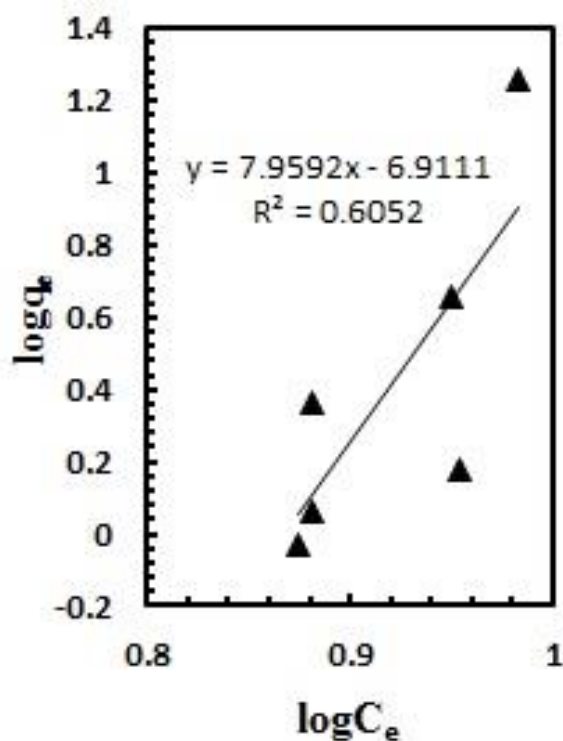
فرندلیش تابع جذبی را بیان می‌کند که اساس آن بیش‌تر تجربه است. معادله ایزوترم فرندلیش را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت (Amin, 2008):

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad 4-4$$

در این رابطه K_f و $\frac{1}{n}$ ثابت‌های فرندلیش و به ترتیب پارامترهای ظرفیت جذب و شدت جذب می‌باشند. K_f بیان کننده مقدار جذب به ازای هر واحد غلظت تعادل است و n بیانگر نحوه توزیع ذرات مواد جذب شونده متصل شده به سطح ماده جاذب است. $1/n$ با مقادیر بین ۰ تا ۱ بیانگر ناهمگنی سطح است. هر چه n به صفر نزدیک‌تر شود، ناهمگنی سطح افزایش می‌یابد. اگر مقدار $1/n$ کمتر از ۱ شود. بیانگر جذب توسط ایزوترم فرندلیش خواهد بود (Oladoja et al., 2009). پارامتر q_e مقدار آرسنیک جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در شرایط تعادل (میلی گرم بر گرم) و C_e غلظت تعادلی آرسنیک در محلول (میلی گرم بر لیتر) است.

ایزوترم فرندلیش جذب سطحی آرسنیک توسط نانوذرات گل قرمز در شکل (۴-۱۵) با استفاده از معادله فرندلیش با رسم منحنی لگاریتم q_e به صورت تابعی از لگاریتم C_e ارائه شده است. براساس داده‌های (جدول ۴-۶) و نمودار مربوطه فرآیند جذب سطحی از ایزوترم فرندلیش

پیروی می کند.



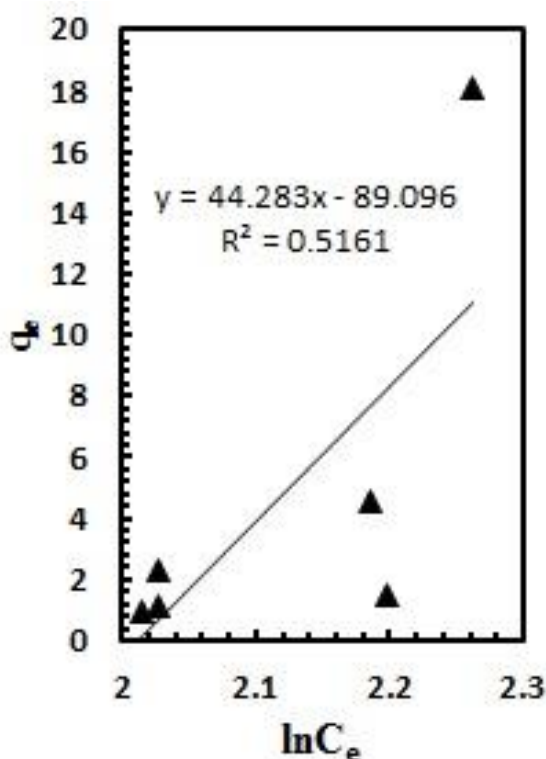
شکل (۴-۱۵) ایزوترم فرندلیش برای جذب آرسنیک توسط جاذب نانوذرات گل قرمز. شرایط آزمایش: ۱۰۰ ml محلول با غلظت اولیه ۱۰۰ ppm، pH برابر ۶، سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه.

۴-۸-۳- ایزوترم تمکین

ایزوترم تمکین از شهرت کمتری برخوردار است و در مورد سیستم‌های جذبی که دارای مکان‌های جذب ناهمگن باشند و آنتالپی با افزایش مقدار پوششی تغییر کند استفاده می‌شود (Vadivelan et al., 2005). معادله این ایزوترم به شکل زیر است:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(aC_e) \quad ۴-۵$$

در این رابطه b ثابت تمکین و شاخص گرمای جذب (کیلوژول بر مول)، R ثابت گاز (کیلوژول بر مول بر کلوین) و مساوی با ۰/۰۰۸۳ و q ثابت تمکین (لیتر بر گرم) می‌باشد.



شکل (۴-۱۶) ایزوترم تمکین برای جذب آرسنیک توسط جاذب نانوذرات گل قرمز.
شرایط آزمایش: ۱۰۰ ml محلول با غلظت اولیه ۱۰۰ ppm، pH برابر ۶، سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه.

ایزوترم تمکین جذب سطحی آرسنیک توسط نانوذرات گل قرمز در شکل (۴-۱۶) با استفاده از منحنی q_e بر حسب از $\ln C_e$ محاسبه و رسم شده است.

جدول (۴-۶) ثابت‌ها و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های بررسی‌شده برای جاذب نانوذرات گل قرمز .

تمکین				فرنلیش			لانگمویر		
a (L/g)	b (kJ/mol)	R ²	K _f (mg/g)	n	R ²	q _{max} (mg/g)	b (L/mg)	R _L	R ²
۰/۰۰۱	-۴/۷۴	۰/۵۱	۱۱۲/۷۷	-۴/۳۹	۰/۶۰	۱/۵۱	-۰/۷۳	۰/۰۱۳	۰/۴۶

ضریب‌های همبستگی ایزوترم‌های مورد مطالعه در جدول (۴-۶) آورده شده است. پارامترهای هر مدل حاوی اطلاعات مهمی در مورد سازوکار جذب است. همان‌طور که در جدول (۴-۶) مشاهده می‌گردد ضریب همبستگی (R^2) معادله لانگمویر مناسب می‌باشد. همچنین مقدار عددی R_L (ضریب جدایش)،

آزمایش‌ها در دامنه $0 < R_L < 1$ قرار دارند که نشان دهنده جذب مطلوب آرسنیک با نانوذرات گل قرمز می‌باشد.

ضریب همبستگی به دست آمده توسط رسم ایزوترم فرندلیش نشان می‌دهد در مقدار مناسبی قرار دارد که نشان می‌دهد جذب آرسنیک به صورت چند لایه و ناهمگن می‌باشد. با توجه به این که مقدار عددی شاخص مطلوبیت جذب (n) در محدوده 0 تا 1 قرار ندارد می‌توان گفت که سطح جاذب حالت همگنی دارد.

ضریب همبستگی در هر دو ایزوترم لانگمویر و فرندلیش در حد مطلوبی قرار دارند ولی با توجه به این - که ضریب همبستگی در معادله فرندلیش در مقایسه با مدل لانگمویر، بیشترین مقدار را دارا است ایزوترم فرندلیش بهترین مدل در جذب آرسنیک توسط جاذب مورد مطالعه می‌باشد.

ضریب همبستگی ایزوترم تمکین نیز محاسبه شده است. با توجه به مقدار b (شاخص گرمای جذب) می‌توان با محاسبه مقدار انرژی به دست آمده از این مدل سازوکار جذب را پیش‌بینی کرد. بر اساس نتایجی که در مورد انرژی پیوند گزارش شده اگر انرژی پیوند بین مولکول‌های جاذب و جذب شونده در محدوده $16-8$ (کیلوژول بر مول) باشد سازوکار از نوع تبادل یون می‌باشد و اگر بالاتر از 20 - (کیلوژول بر مول) باشد نشان می‌دهد سازوکار جذب از نوع جذب فیزیکی می‌باشد و اگر منفی‌تر از 40 - (کیلوژول بر مول) باشد سازوکار جذب از نوع جذب شیمیایی می‌باشد (Vadivelan et al., 2005). با توجه به نتایج جدول $4-8$ جذب آرسنیک از نوع جذب فیزیکی می‌باشد.

۴-۹- سینتیک جذب

فرآیند سینتیک جذب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. تاکنون از معادله‌های مختلفی برای بررسی رفتار سینتیکی جذب استفاده شده است که پرکاربردترین آن‌ها، معادله‌ی شبه مرتبه اول و مرتبه درجه دوم

است. علاوه بر این، از معادله‌های ساده ایلویچ^۱ و تابع توان^۲ نیز برای بررسی فرآیند سینتیک جذب استفاده می‌شود.

معادله‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، معادله ساده ایلویچ و تابع توان به ترتیب در معادله‌های (۴-۶) تا (۴-۹) نشان داده است:

$$\log(q - q_e) = \log q_e - \frac{K_{1ads}}{2.303} t \quad ۴-۶$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_{2ads} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad ۴-۷$$

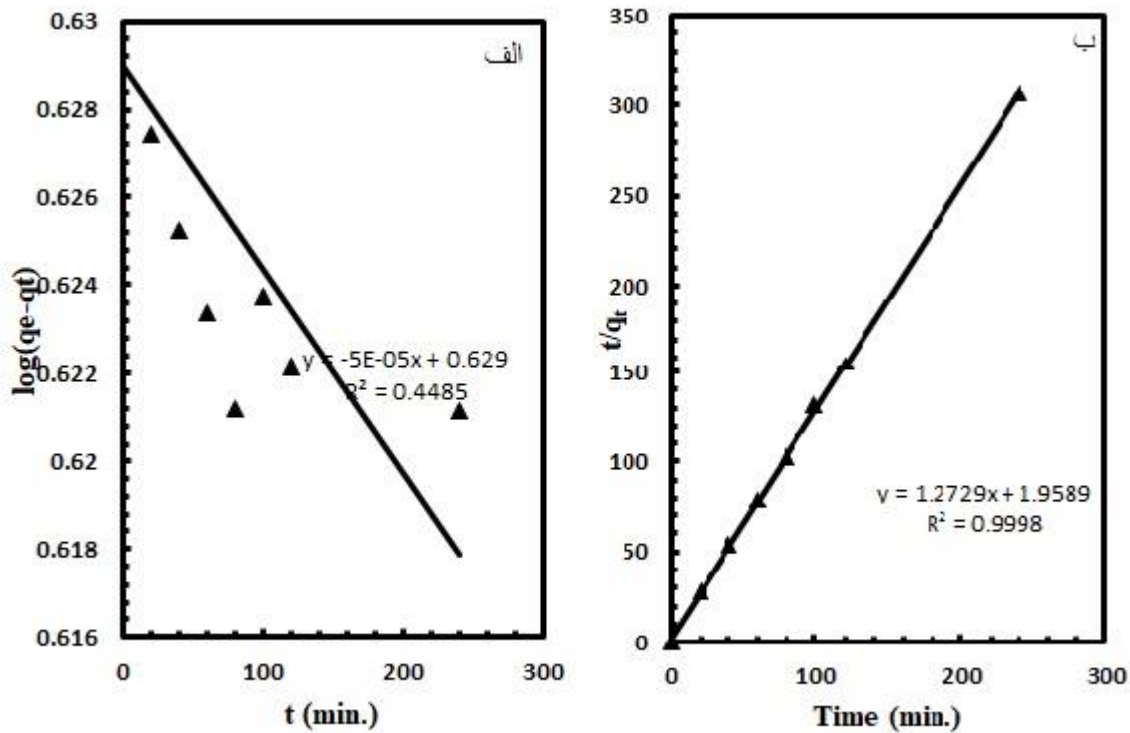
$$q = a + 2.303b \log t \quad ۴-۸$$

$$\log q = \log a + b \log t \quad ۴-۹$$

q_e و q به ترتیب، میزان جذب گونه بر روی جاذب در حالت تعادل و در هر یک از زمان‌های مورد مطالعه (بر حسب میلی گرم بر گرم)، K_1 ثابت معادله شبه درجه اول، K_2 ثابت معادله شبه درجه دوم، b و a ثابت‌های معادله ساده ایلویچ و تابع توان می‌باشند. در شکل‌های ۴-۱۷ تا ۴-۱۸ و جدول (۴-۷) این ضرایب ارائه شده است.

¹Simple Elovich

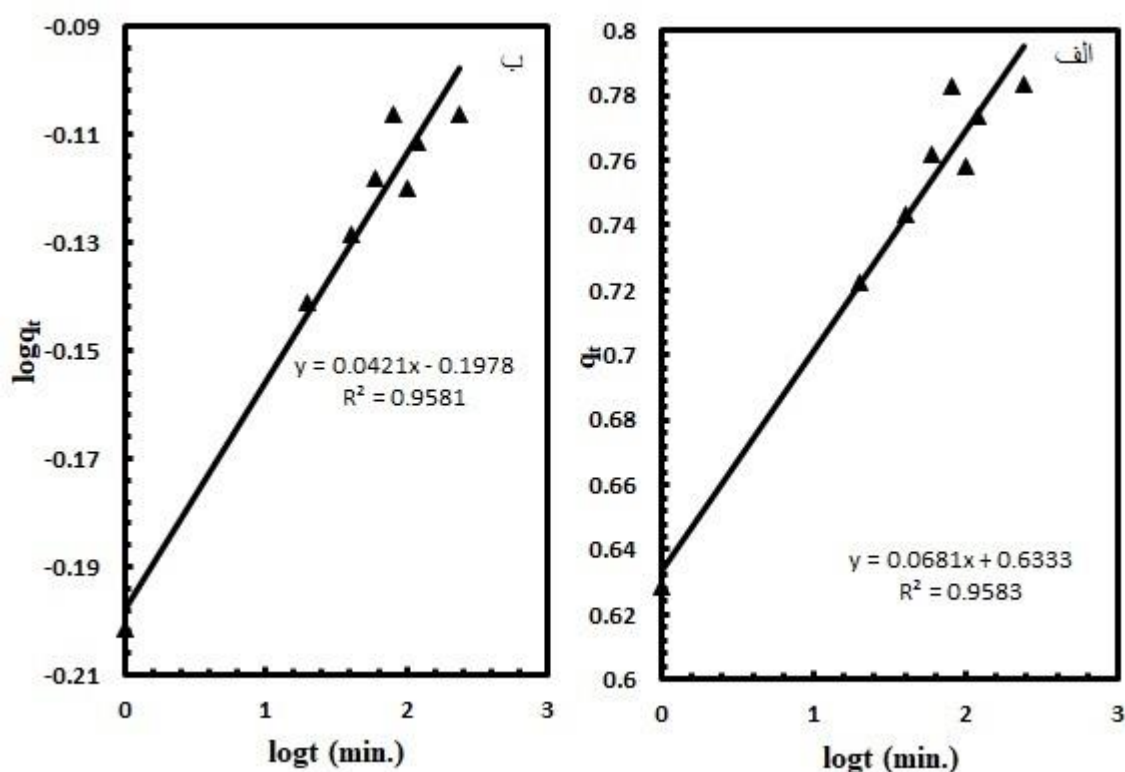
²Power function



شکل (۴-۱۷) مدل سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم جذب آرسنیک توسط جاذب نانوذرات گل قرمز
شرایط آزمایش: ۱۰۰ ml محلول اولیه با غلظت ۱۰۰ ppm، pH برابر ۶، مقدار جاذب ۱۰ گرم، سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه.

در شکل (۴-۱۷) الف) معادله سینتیک شبه مرتبه اول جذب آرسنیک به وسیله نانوذرات گل قرمز نشان داده شده است.

شکل (۴-۱۷) ب) معادله سینتیک شبه مرتبه دوم جذب آرسنیک به وسیله جاذب نانوذرات گل قرمز است که، از رسم منحنی (t/q_t) بر حسب t برای داده‌های تجربی ترسیم شده است. اگر t/q_t به صورت تابعی از t و به شکل یک خط راست باشد، ضریب همبستگی زیاد خواهد بود.



شکل (۴-۱۸) مدل سینتیک ساده ایلویج و تابع توان جذب آرسنیک توسط نانوذرات گل قرمز
شرایط آزمایش: ۱۰۰ ml محلول اولیه با غلظت ۱۰۰ ppm، pH برابر ۶، مقدار جاذب ۱۰ گرم، سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه.

شکل (۴-۱۸ الف) نمودار خطی q_t بر حسب لگاریتم t برای سینتیک ساده ایلویج برای حذف آرسنیک از محلول‌های آبی به وسیله نانوذرات گل قرمز را نشان می‌دهد.

در شکل (۴-۱۸ ب) نمودار خطی لگاریتم q_t بر حسب لگاریتم t برای سینتیک تابع توان برای حذف آرسنیک از محلول‌های آبی به وسیله نانوذرات گل قرمز نشان داده شده است.

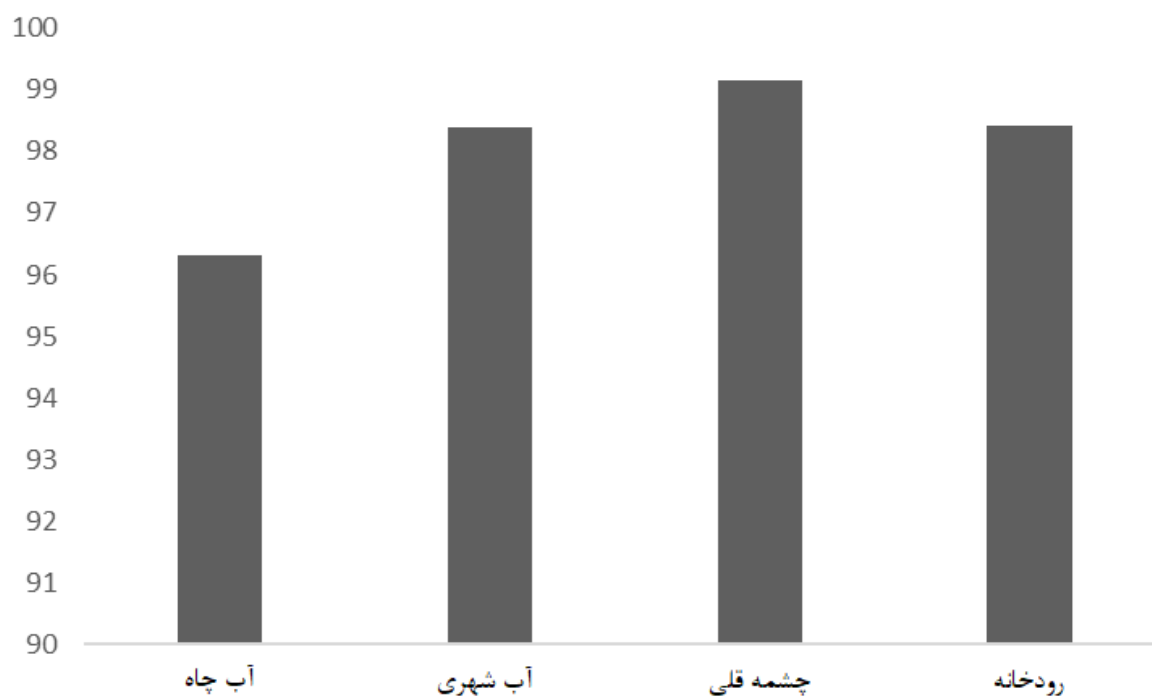
جدول (۴-۷) ثابت‌ها و ضرایب هم‌بستگی معادلات سینتیکی برای جذب سطحی آرسنیک توسط نانوذرات گل قرمز.

تابع توان			ساده ایلویج			شبه مرتبه دوم			شبه مرتبه اول		
a	b	R^2	a	b	R^2	q_e (mg/g)	K_2 (L/mg)	R^2	q_e (mg/g)	K_1 (L/mg)	R^2
۲۰ ۴/۷	۰/۴ .	۰/۹۵ .	۲۱۵ ۴/	۱ ۰/۹	۰/۹۵ .	۴/۸۹	۰/۷۴ .	۰/۹۹	-	۰/۰۲۹ -	۰/۴۴ .

مقایسه مقادیر ضریب همبستگی (R^2) معادلات سینتیکی بکار رفته در جدول (۷-۴) نشان می‌دهد که جذب آرسنیک انطباق خوبی با معادله‌ی شبه مرتبه دوم دارد، بنابراین جذب به هر دو میزان مقدار و غلظت ماده جذب شونده بستگی دارد. همچنین مقدار K_2 (ثابت معادله شبه مرتبه دوم) را می‌توان از معادله‌ی شبه مرتبه دوم به دست آورد. ثابت سرعت معادله درجه اول K_1 و مقدار q_e از رسم $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t محاسبه شد و نتایج آن در جدول (۷-۴) آورده شده است.

۴-۱۰- بررسی کارایی جاذب برای حذف آرسنیک از نمونه‌های حقیقی

به منظور بررسی کارایی نانوذرات گل قرمز برای حذف آرسنیک از نمونه‌های واقعی، آزمایش جذب آرسنیک با نمونه‌ی آب آلوده‌ی چشمه‌قلی دیواندره و همچنین آب شهر زنجان، آب چشمه و آب رودخانه روستای خرمدرق، استان زنجان انجام شد.



شکل (۴-۱۹) آزمایش حذف آرسنیک نمونه‌های حقیقی توسط جاذب نانوذرات گل قرمز. شرایط آزمایش: ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول، pH برابر ۶، مقدار جاذب ۱۰ گرم، مدت زمان ۶۰ دقیقه، سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه.

در سه نمونه ی S₁ آب شهری، S₂ آب روخانه، S₃ آب چاه روستای خرمدرق غلظت آرسنیک بسیار پایین بود بنابراین ۱۰۰ppm آرسنیک به هر نمونه اضافه شد و سپس آزمایش های حذف در حضور جاذب انجام شد. داده های جدول (۴-۸) کارآیی مناسب جاذب را در پاکسازی آرسنیک از نمونه های آب آلوده نشان می دهد. با توجه به ویژگی های ذکر شده در جدول (۴-۸)، در نمونه های آب چاه و آب شهری، به دلیل هدایت الکتریکی و سختی زیاد این نمونه ها آرسنیک به میزان کمتری حذف شد.

جدول (۴-۸) حذف آرسنیک از نمونه های آبی حقیقی با استفاده از جاذب نانوذرات گل قرمز.

نمونه حقیقی	غلظت آرسنیک (میلی گرم برلیتر)			درصد حذف
	افزوده شده	قبل از حذف	بعد از حذف	
S ₁	۱۰۰	۱۱۳/۷	۴/۲	۹۶/۳۰
S ₂	۱۰۰	۱۲۵	۲	۹۸/۴
S ₃	۱۰۰	۱۲۷	۲	۹۸/۴۲
S ₄	-	۱۲	۰/۱	۹۹/۱۶

نانوذرات گل قرمز

۱۱-۴- بررسی اثر مزاحمت کاتیونی بر راندمان حذف آرسنیک

به طور کلی آب های طبیعی، دارای غلظت های گوناگونی از فلزات حل شده مختلف می باشند (Singh *et al.*, 2011). در پاکسازی آب های طبیعی حضور این کاتیون های حل شده می تواند کارایی جاذب را به علت رقابت این یون ها برای جذب بر روی مکان های فعال سطح جاذب تحت تأثیر قرار دهد؛ بنابراین بررسی اثر رقابتی یون ها در حذف آلاینده از محلول های آبی بسیار ضروری است (رحیمی نیا، ۱۳۹۴).

به منظور مطالعه اثر رقابتی کاتیونی بر راندمان حذف آرسنیک توسط نانوذرات گل قرمز خنثی شده با هیدروکلریدریک اسید، محلول‌های با غلظت‌های متفاوت (۱۰۰ و ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر) کاتیون‌های پتاسیم سدیم، کلسیم و منیزیم تهیه شد. غلظت آرسنیک در تمام محلول‌ها ثابت (۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) در نظر گرفته شد. محلول حاوی کاتیون‌های مورد مطالعه، از نمک نیتрат آن‌ها تهیه شد و از شرایط بهینه به دست آمده در آزمایش‌های جذب، در طول آزمایش استفاده شد. برای انجام این بررسی، ابتدا از ۸ نمونه محلول ۱۰۰ میلی لیتری حاوی ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر آرسنیک استفاده شد. بعد از انجام آزمایش جذب در شرایط بهینه (pH ۶، مقدار بهینه جاذب ۱۰ گرم، زمان بهینه ۶۰ دقیقه، حجم محلول، زمان همزدن، سرعت همزدن و دما ثابت)، غلظت آرسنیک در محلول باقی مانده توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. در جدول (۹-۴) نتایج حضور تأثیر کاتیون‌های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی بر راندمان حذف آرسنیک آورده شده است. به طور کلی با افزایش غلظت نمک پتاسیم و سدیم میزان جذب آرسنیک توسط جاذب نانوذرات گل قرمز به ۳۰ درصد می‌رسد. عدم تفاوت قابل ملاحظه در میزان جذب آرسنیک در محلول‌های حاوی سدیم و پتاسیم به شباهت ویژگی‌های شیمیایی سدیم و پتاسیم مربوط است. براساس نتایج بدست آمده یون کلسیم در مقایسه با منیزیم، تأثیر کمتری در کاهش حذف آرسنیک دارد. میزان اثر کاتیون‌های مورد مطالعه بر حذف آرسنیک 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).

جدول (۴-۹) بررسی مزاحمت‌های کاتیونی بر فرآیند جذب سطحی آرسنیک توسط نانوذرات گل قرمز

۳۰۰	۱۰۰	غلظت سدیم در محلول ppm
۱۲/۰	۹/۵	غلظت آرسنیک بعد از آزمایش جذب
		ppm
۸۸/۳۷	۹۰/۷۹	درصد حذف آرسنیک
۳۰۰	۱۰۰	غلظت پتاسیم در محلول ppm
۲۰/۰	۱۳/۰	غلظت آرسنیک بعد از آزمایش جذب
		ppm
۸۰/۶۲	۸۷/۴۰	درصد حذف آرسنیک
۳۰۰	۱۰۰	غلظت کلسیم در محلول ppm
۸/۰	۲/۲۰	غلظت آرسنیک بعد از آزمایش جذب
		ppm
۹۴/۲۴	۹۷/۸۶	درصد حذف آرسنیک
۳۰۰	۱۰۰	غلظت منیزیم در محلول ppm
۱۳/۰	۰/۹	غلظت آرسنیک بعد از آزمایش جذب
		ppm
۸۷/۴۰	۹۹/۱۲	درصد حذف آرسنیک

فصل پنجم

نتیجہ گیری و پیشہادہ

۵-۱- نتیجه‌گیری

آب‌های آشامیدنی آلوده به آرسنیک تهدیدی جدی برای سلامتی بشر می‌باشند. میلیون‌ها نفر در جهان در معرض آب‌های آشامیدنی آلوده به آرسنیک با غلظت بیش از مقدار مجاز ۱۰ ppb می‌باشند. آرسنیک می‌تواند به‌طور طبیعی در آب و خاک توسط هوازدگی سنگ‌ها و فعالیت‌های میکروبی تولید شود و به حرکت درآید. آلودگی هم‌چنین می‌تواند توسط فعالیت‌های انسانی مانند استخراج معادن فلزی و در تعدادی موارد از طریق استفاده از آفت‌کش‌ها و کودهای آرسنیک‌دار در کشاورزی ایجاد شود. علاوه بر آن فعالیت‌های بیوژئوشیمیایی نقش مهمی در تحرک آرسنیک در آب دارند. در معرض آرسنیک قرار گرفتن در مدت طولانی سبب سرطان پوست، ریه، مجاری ادرار، کلیه، کبد و دیگر اثرهای غیرسرطانی می‌شود. حذف آرسنیک به وسیله جاذب‌های طبیعی به دلیل کارایی بالا و هزینه کم‌تر نسبت به روش‌های دیگر در حال حاضر توجه زیادی را به خود جلب نموده است. در این پژوهش کارایی نانوذرات گل قرمز در حذف آرسنیک از محلول‌های آبی، مورد بررسی قرار گرفته است.

به طور کلی نتایج حاصل از این پژوهش را می‌توان به شکل زیر خلاصه کرد:

- نانو کردن ذرات، باعث افزایش کارایی جاذب می‌شود.
- با افزایش مقدار جاذب درصد حذف نیز افزایش پیدا می‌کند که این به دلیل افزایش سطح تماس میان جاذب و جذب‌شونده است.
- با افزایش زمان تماس، میزان حذف افزایش می‌یابد. افزایش زمان تماس جاذب با محلول امکان تماس بیش‌تر آرسنیک با جاذب را فراهم آورده و سبب افزایش مقدار جذب می‌شود.
- حداکثر مقدار حذف آرسنیک از ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۱۰۰ ppm آرسنیک، در pH برابر ۶، مقدار ۱۰ گرم جاذب نانوذرات گل قرمز در مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه می‌باشد که معادل ۹۷/۷ درصد است.

- بررسی ایزوترم‌های جذب نشان می‌دهد که فرآیند جذب بیشتر از معادله‌ی فرن‌دلیش پیروی می‌کند.
- ضریب همبستگی معادله‌های سینتیکی برای جاذب بررسی شد و برای آرسنیک، انطباق خوبی با معادله‌ی شبه مرتبه دوم داشت، این انطباق نشان‌دهنده این است که جذب به هر دو عامل مقدار جاذب و غلظت آلاینده بستگی دارد.
- به کلی این مطالعه‌ی نشان می‌دهد که نانوذرات گل قرمز توانایی خوبی در حذف آرسنیک دارد.
- فرآیند جذب سطحی وابستگی شدیدی به pH محیط دارد و در محدوده‌ی ۳-۶ بهترین کارایی را دارد.
- نانوذرات گل قرمز در محیط‌های اسیدی توانایی جذب آرسنیک را دارا می‌باشد و همچنین مقدار جاذب بهینه وابسته به غلظت آرسنیک است و هرچه غلظت آرسنیک بیشتر باشد به مقدار جاذب بیش‌تری احتیاج است.
- افزایش قدرت یونی محیط منجر به کاهش میزان جذب می‌گردد.

۵-۲- پیشنهادها

- به منظور تکمیل این پژوهش، پیشنهاد می‌گردد تا در مطالعه‌های دیگر به موارد زیر پرداخته شود.
- (۱) مطالعه و بررسی جذب آرسنیک به روش پیوسته (روش ستونی).
 - (۲) بررسی توانایی این جاذب در حذف سایر عناصر بالقوه سمی.
 - (۳) بررسی توانایی این جاذب در حذف رنگدانه‌ها و مواد آلی و مواد نفتی از پساب‌های صنعتی.
 - (۴) مطالعه بازیافت یون‌های فلزی جاذب، احیای آن و استفاده مجدد از جاذب.
 - (۵) مطالعه و بررسی تاثیر حضور آنیون‌های اصلی موجود در پساب‌ها (مانند کربنات، بی‌کربنات، کلر و سولفات) بر عملکرد گل قرمز نانوشده در حذف آرسنیک

جدول (۴-۱۰): تأثیر مقدار غلظت pH آرسنیک و زمان بر راندمان حذف

زمان (min)	pH (3)	pH (4)	pH (5)	pH (6)	pH (7)	pH (8)	pH (9)	pH (11)
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
۲۰	۸۸/۴	۸۸/۰	۸۸/۲	۹۵/۱	۹۱/۸	۷۴/۵	۶۰	۳۵
۴۰	۹۳/۳	۹۳/۰	۹۶/۱	۹۷/۶	۹۵/۲	۹۸/۷	۹۰/۸	۸۷/۸
۶۰	۹۴/۷	۹۴/۹	۹۷/۱	۹۷/۷	۹۶/۴	۹۸/۹	۹۷/۵	۹۷/۶
۸۰	۹۵/۹	۹۵/۹	۹۸/۱	۹۸/۳	۹۷/۴	۹۹/۳	۹۸/۱	۹۷/۰
۱۰۰	۹۶/۲	۹۶/۲	۹۸/۲	۹۸/۵	۹۷/۳	۹۹/۲	۹۸/۳	۹۹/۰
۱۲۰	۹۷/۷	۹۶/۷	۹۸/۶	۹۸/۷	۹۷/۹	۹۹/۵	۹۹/۰	۹۹/۰
۲۴۰	۹۷/۶	۹۹/۴	۹۸/۸	۹۹/۹	۹۸/۴	۹۹/۷	۹۹/۰	۹۹/۰

جدول (۴-۱۱): تأثیر مقدار غلظت اولیه آرسنیک و دوز جاذب بر راندمان حذف

گرم جاذب	۰/۱g	۰/۳g	۰/۵g	۲g	۴g	۶g	۸g	۱۰g
۵۰	۷۳/۴	۷۵/۰	۷۶/۳	۸۲/۸	۸۲/۲	۸۸/۸	۸۸/۰	۹۲/۲
۱۰۰	۸۷/۱	۸۷/۱	۸۵/۰	۸۵/۰	۸۴/۸	۸۶	۸۵/۳	۹۶/۰
۱۵۰	۸۹/۶	۹۰/۳	۸۷/۷	۸۸/۰	۹۰/۶۶	۹۰/۸	۸۹/۵	۹۲/۶
۲۰۰	۹۲/۴	۹۰/۹	۸۹/۵	۹۰/۰	۹۰/۷۵	۹۰/۰	۹۰/۰	۹۱/۰
۲۵۰	۹۰/۹	۹۰/۰	۹۰/۴	۹۱/۱	۹۲/۴	۹۱/۰	۹۲/۴	۹۲/۵

جدول (۴-۱۲): تأثیر تغییر pH محلول آرسنیک بر ظرفیت جذب سطحی جاذب

ظرفیت جذب (mg/g)	مقدار pH
۰/۸۸	۳
۰/۸۸	۴
۰/۸۸	۵
۰/۹۵	۶
۰/۹۱	۷
۰/۷۴	۸
۰/۶۰	۹
۰/۳۵	۱۱

جدول (۴-۱۳): تأثیر تغییر زمان بر ظرفیت جذب سطحی جاذب

ظرفیت جذب (mg/g)	زمان (دقیقه)
۰/۹۵	۲۰
۰/۹۷	۴۰
۰/۹۷۷	۶۰
۰/۹۸۳	۸۰
۰/۹۸۵	۱۰۰
۰/۹۸۷	۱۲۰
۰/۹۹۰	۲۴۰

جدول (۴-۱۴): تأثیر تغییر دوز جاذب بر ظرفیت جذب سطحی جاذب

ظرفیت جذب (mg/g)	دوز جاذب (گرم)
۹۰/۹	۰/۱
۳۰	۰/۳
۱۸/۰۸	۰/۵
۴/۵۵	۲
۲/۳۱	۴
۱/۵۱	۶
۱/۵۱	۸
۹۲/۰	۱۰

جدول (۴-۱۵): تأثیر غلظت آرسنیک بر ظرفیت جذب سطحی جاذب

ظرفیت جذب (mg/g)	غلظت آرسنیک (ppm)
۴۶/۰	۵۰
۹۶/۰	۱۰۰
۱/۳۹	۱۵۰
۱/۸۲	۲۰۰
۲/۳	۲۵۰

فهرست منابع فارسی

رحیمی نیا آ، (۱۳۹۴)، پایان نامه کارشناسی ارشد: " حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی با استفاده از گل قرمز و خاکستر بادی زغال سنگ به عنوان جاذب"، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود.

زمانی ع، (۱۳۹۱)، رساله دکتری: " شیمی تجزیه زیست محیطی: مشارکت در مطالعات مرتبط با فلزهای سنگین در محیط زیست"، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان.

References

- Altundoğan, H.S., Altundoğan, S., Tuğmen, F. and Bildik, M., 2000. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. *Waste Management*, 20(8), pp.761-767.
- Altundoğan, H.S., Altundoğan, S., Tümen, F. and Bildik, M., 2002. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste management*, 22(3), pp.357-363.
- Atkinson, S., 2006. Filtration technology verified to remove arsenic from drinking water. *Membrane Technology*, 2006(3), pp.8-9.
- Basha, S., Murthy, Z.V.P. and Jha, B., 2008. Biosorption of hexavalent chromium by chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*. *Chemical Engineering Journal*, 137(3), pp.480-488.
- Bang, S., Korfiatis, G.P. and Meng, X., 2005. Removal of arsenic from water by zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 121(1), pp.61-67.
- Bard, A.J., Parsons, R., Jordan, J. 1985. *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker, New York. pp. 834.
- Boyle, R.W. and Jonasson, I.R., 1984. The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *Journal of Geochemical Exploration*, 20(3), pp.223-302.
- Bulut, G., Yenial, Ü., Emiroğlu, E. and Sirkeci, A.A., 2014. Arsenic removal from aqueous solution using pyrite. *Journal of Cleaner Production*, 84, pp.526-532.
- Bundschuh, J., Litter, M.I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H.B., Jean, J.S., Liu, C.W., Lopez, D., Armienta, M.A., Guilherme, L.R. and Cuevas, A.G., 2012. One century of arsenic exposure in Latin America: a review of history and occurrence from 14

- countries. *Science of the Total Environment*, 429, pp.2-35.
- Burke, I.T., Peacock, C.L., Lockwood, C.L., Stewart, D.I., Mortimer, R.J., Ward, M.B., Renforth, P., Gruiz, K. and Mayes, W.M., 2013. Behavior of aluminum, arsenic, and vanadium during the neutralization of red mud leachate by HCl, gypsum, or seawater. *Environmental science & technology*, 47(12), pp.6527-6535.
- Chiban, M., Zerbet, M., Carja, G. and Sinan, F., 2012. Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: a review. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 4(5), pp.91-102.
- Chiban, M., Zerbet, M., Carja, G. and Sinan, F., 2012. Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: a review. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 4(5), pp.91-102.
- Choong, T.S., Chuah, T.G., Robiah, Y., Koay, F.G. and Azni, I., 2007. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217(1), pp.139-166.
- Chutia, P., Kato, S., Kojima, T. and Satokawa, S., 2009. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), pp.440-447.
- Chutia, P., Kato, S., Kojima, T. and Satokawa, S., 2009. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), pp.440-447.
- Das, B., Devi, R.R., Umlong, I.M., Borah, K., Banerjee, S. and Talukdar, A.K., 2013. Arsenic (III) adsorption on iron acetate coated activated alumina: thermodynamic, kinetics and equilibrium approach. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 11(1), p.1.
- Deelwal, K., Dharavath, K. and Kulshreshtha, M., 2014. Evaluation of characteristic properties of red mud for possible use as a geotechnical material in civil construction. *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, 7(3), p.1053.
- Diamadopoulos, E., Ioannidis, S. and Sakellaropoulos, G.P., 1993. As (V) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Research*, 27(12), pp.1773-1777.
- Dionisios, P., George, P., Dimitrios, P., and Pavlos, A. 2012. Arsenic Geochemistry in Groundwater System in: *Geochemistry - Earth's System Processes*. pp. 27-38.
- Driehaus, W., Seith, R. and Jekel, M., 1995. Oxidation of arsenate (III) with manganese oxides in water treatment. *Water Research*, 29(1), pp.297-305.
- Ellis, D., Frey, H., Markey, R.M., Redwine, J.C., Navratil, J.D., Robbins, R.G., Schreier,

- C., Smythe, D., Sullivan, E.J. and Wickramanayake, G.B., 2002. *Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water* (No. EPA-542-R-02-004). ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY WASHINGTON DC.
- Exchange, I., Data, A.P. and Data, I.E.P., ENGINEERING FORUM ISSUE PAPER Section. *Adsorption*, 24(30), p.35.
- Garelick, H., Dybowska, A., Valsami-Jones, E. and Priest, N., 2005. Remediation technologies for arsenic contaminated drinking waters (9 pp). *Journal of Soils and Sediments*, 5(3), pp.182-190.
- Gonda1–Zsombor, A.K.T.N., Székely1–Balázs, F.M.T.I. and Kovács, Z.F.M.B., Physical and chemical characterization of red mud in terms of its environmental effects.
- Grund, S.C., Hanusch, K. and Wolf, H.U., 2008. Arsenic and arsenic compounds. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*.
- Guo, H., Stüben, D. and Berner, Z., 2007. Removal of arsenic from aqueous solution by natural siderite and hematite. *Applied Geochemistry*, 22(5), pp.1039-1051.
- Habuda-Stanić, M. and Nujić, M., 2015. Arsenic removal by nanoparticles: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(11), pp.8094-8123.
- Habuda-Stanić, M. and Nujić, M., 2015. Arsenic removal by nanoparticles: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(11), pp.8094-8123.
- Holleman, A.F., Wiberg, E., Wiberg, N. 1985. Arsen (in German). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (91–100 ed.). Walter de Gruyter. pp. 675–681.
- Kabata-Pendias, A. and Mukherjee, A.B., 2007. *Trace elements from soil to human*. Springer Science & Business Media.
- Khaitan, S., Dzombak, D.A. and Lowry, G.V., 2009. Chemistry of the acid neutralization capacity of bauxite residue. *Environmental Engineering Science*, 26(5), pp.873-881.
- Korngold, E., Belayev, N. and Aronov, L., 2001. Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers. *Desalination*, 141(1), pp.81-84.
- Kyzas, G.Z. and Matis, K.A., 2016. Methods of arsenic wastes recycling: Focus on flotation. *Journal of Molecular Liquids*, 214, pp.37-45.
- Li, Y., Wang, J., Luan, Z. and Liang, Z., 2010. Arsenic removal from aqueous solution using ferrous based red mud sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1), pp.131-137.

- Li, Y., Wang, J., Luan, Z. and Liang, Z., 2010. Arsenic removal from aqueous solution using ferrous based red mud sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1), pp.131-137.
- Li, Y., Wang, J., Luan, Z. and Liang, Z., 2010. Arsenic removal from aqueous solution using ferrous based red mud sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1), pp.131-137.
- Ma, Y., Si, C. and Lin, C., 2012. Comparison of copper scavenging capacity between two different red mud types. *Materials*, 5(9), pp.1708-1721.
- Mahimairaja, S., Bolan, N.S., Adriano, D.C. and Robinson, B. 2005. Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings. *Advances in Agronomy*, Elsevier Inc., 86: 1-82.
- Milačič, R., Zuliani, T. and Ščančar, J., 2012. Environmental impact of toxic elements in red mud studied by fractionation and speciation procedures. *Science of the Total Environment*, 426, pp.359-365.
- Mosaferi, M., Yunesion, M., Mesdaghinia, A., Naidu, A., Nasser, S. and Mahvi, A.H., 2003, February. Arsenic occurrence in drinking water of IR of Iran: the case of Kurdistan Province. In M.F. Ahmed, M.A. Ali and Z. Adeel eds., *Fate of arsenic in the environment. Dhaka: BUET-UNU International Symposium, International Training Network Centre, Bangladesh University of Engineering and Technology, United Nations University, Tokyo* (pp. 1-6).
- Nadaroglu, H., Kalkan, E. and Demir, N., 2010. Removal of copper from aqueous solution using red mud. *Desalination*, 251(1), pp.90-95.
- Nriagu, J.O. and Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *nature*, 333(6169), pp.134-139.
- Onishi, H., and Sandell, E.B. 1955. Geochemistry of Arsenic. *Geochim Acta.*, 7.1: 20-25.
- Qi, P. and Pichler, T., 2014. Closer look at As (III) and As (V) adsorption onto ferrihydrite under competitive conditions. *Langmuir*, 30(37), pp.11110-11116.
- Rahmani, A.R., Ghaffari, H.R. and Samadi, M.T., 2010. Removal of arsenic (III) from contaminated water by synthetic nano size zerovalent iron. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 62, pp.1116-1119.
- Robins, R.G., 2006. Some chemical aspects relating to arsenic remedial technologies. In

- Proceedings of the US EPA Workshop on Managing Arsenic Risks to the Environment* Available online at: <http://www.epa.gov/ttnrmrl/ArsenicPres/78.pdf> Accessed April (pp. 1-3).
- Rubinos, D.A., Iglesias, L., Diaz-Fierros, F., Barral, M.T. 2011. Interacting Effect of pH, Phosphate and Time on the Release of Arsenic from Polluted River Sediments (Anillo River, Spain), *Aquat Geochem.*, 17:281–306.
- Ruggieri, F., Marín, V., Gimeno, D., Fernandez-Turiel, J.L., García-Valles, M. and Gutierrez, L., 2008. Application of zeolitic volcanic rocks for arsenic removal from water. *Engineering Geology*, 101(3), pp.245-250.
- Sahu, R.C., Patel, R.K. and Ray, B.C., 2010. Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle. *Journal of hazardous materials*, 179(1), pp.28-34.
- Sahu, R.C., Patel, R.K. and Ray, B.C., 2010. Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle. *Journal of hazardous materials*, 179(1), pp.28-34.
- Sheet, I., Kabbani, A. and Holail, H., 2014. Removal of heavy metals using nanostructured graphite oxide, silica nanoparticles and silica/graphite oxide composite. *Energy Procedia*, 50, pp.130-138.
- Silva, J.P., Sousa, S., Rodrigues, J., Antunes, H., Porter, J.J., Gonçalves, I. and Ferreira-Dias, S., 2004. Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. *Separation and Purification Technology*, 40(3), pp.309-315.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry*, 17(5), pp.517-568.
- Smedley, P.L., and Kinniburgh, D.G. 2005. Arsenic in groundwater and the environmental, essential of medical geology. Elsevier academic press., 11: 263-299.
- Smedley, P.L., Zhang, M., Zhang, G., Luo, Z. 2003. Mobilisation of Arsenic and other trace elements in fluvio-lacustrine aquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia. *Appl. Geochem.*, 1: 1453-1477.
- Smith, J.D., 1973. *The Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth: Pergamon Texts in Inorganic Chemistry*. Elsevier.
- Vadivelan, V. and Kumar, K.V., 2005. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of colloid and interface science*, 286(1), pp.90-100.
- Vrijenhoek, E.M. and Waypa, J.J., 2000. Arsenic removal from drinking water by a “loose”

- nanofiltration membrane. *Desalination*, 130(3), pp.265-277.
- Wang, L. and Giammar, D.E., 2015. Effects of pH, dissolved oxygen, and aqueous ferrous iron on the adsorption of arsenic to lepidocrocite. *Journal of colloid and interface science*, 448, pp.331-338.
- Wang, P. and Liu, D.Y., 2012. Physical and chemical properties of sintering red mud and bayer red mud and the implications for beneficial utilization. *Materials*, 5(10), pp.1800-1810.
- Wang, S. and Mulligan, C.N., 2006. Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment*, 366(2), pp.701-721.
- Wang, S., Ang, H.M. and Tade, M.O., 2008. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere*, 72(11), pp.1621-1635.
- Yadav, V.S., Prasad, M., Khan, J., Amritphale, S.S., Singh, M. and Raju, C.B., 2010. Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. *Journal of hazardous materials*, 176(1), pp.1044-1050.
- Yazdani, M.R., Tuutijärvi, T., Bhatnagar, A. and Vahala, R., 2016. Adsorptive removal of arsenic (V) from aqueous phase by feldspars: Kinetics, mechanism, and thermodynamic aspects of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 214, pp.149-156.
- Yu, Z., Zhou, L., Huang, Y., Song, Z. and Qiu, W., 2015. Effects of a manganese oxide-modified biochar composite on adsorption of arsenic in red soil. *Journal of environmental management*, 163, pp.155-162.

Abstract

Drinking water Polluted with Arsenic is a serious thread human health. Millions of people in world wide exposed to drinking water Polluted to Arsenic are with density more then 10 ppb. Today, remove Arsenic from Polluted water it is necessary imperative. For removal arsenic of Polluted water, several methods has been suggested that of among these methods adsorption methods due to high per-formance and economic spending, highly regarded is located. In this study, been tried is that the red mud particales as an a absorbent for the removal to be used arsenic from Polluted water solution. At first, the red mud particles using hydroch loric acid neutral was and it PH receipt to 7.5- 8. Physico chemical propeties of red mud neutralized with HCL acid using analytiacal methods such as XRD, XRF, SEM/EDX and FTIR were studied. The result showed that used adsorbent, containing high percentages of iron oxides aluminum, silicon and hydroxyl groups that plays an important role in the adsorption increase arsenic. Then the effect of the para meters important effecting the adsorption process cinkluding pH, reaction time initial concentration and adsorbent value were evaluated. This experiment optimum conditions show that the amount of absorbent 10g, pH6 and 60 minutes contact time best conditions for the removal arsenic of 100ml solution containing 100ppm is the initial concentration of arsenic. In this circumstances (%97.7) of the arsenic was eliminated. Study of the Lonmuir isotherm, Freundlich, Temkin, shows that the adsorption process is more consistent with Freundlich model also, the kinetic studies show that in the pseudo second order equation most the consistent have to with experimental data. Survey the effect of competitive cation on removal efficiency arsenic showed that cations sodium, potassium, calcium and magnesium, do not a significant impact in reducing arsenic removal. The use of natural water samples containing arsenic showed that red mud particles neutralized with hydrochloric acid for remove arsenic from smeary water usable.

Key words: Arsenic removal, red mud, nano particales, adsorption, hydrochloric acid.



Shahrood University of Technology

Faculty of Earth Sciences

M.Sc. Thesis in Environmental Geology

**Removal of arsenic from aqueous solutions using red mud nano-
particles (batch adsorption method)**

By:

Amir Soleymani

Supervisors:

Dr. Giti Forghani Tehrani

Dr. Naser Godarzi

Advisor:

Dr. Abbasali Zamani

July 2017