



دکتر ایمان مباحشرپور مولف اصلی این مقاله، عضو هیات علمی پژوهشکده سرامیک پژوهشگاه مواد و انرژی می‌باشند.

iman.mobasherpour@gmail.com

استفاده از پسماند گل قرمز کارخانه تولید آلومینا جهت جذب آلاینده نیترات از محیط‌های آبی

ایمان مباحشرپور، اسماعیل صلاحی، بهروز انصاری

پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

چکیده: حذف نیترات به وسیله فرآیند جذب به عنوان سازوکار عمومی کاهش آسیب ناشی از آن مورد توجه است. حضور آنیون نیترات در پسماند و فاضلاب‌های روان یکی از مشکلات اساسی است که باعث بروز مشکلات شده و بر روی سلامتی انسان، جانداران موجود در آن اقلیم و گیاهان تاثیر می‌گذارد. در این پژوهش امکان ارزیابی حذف یون NO_3^- از محلول‌های آبی به وسیله جاذب سرامیکی گل قرمز بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه یون نیترات، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. همچنین دیده شد که اطلاعات تعادلی جذب به دست آمده، از مدل جذب لانگمیر بهتر از مدل‌های تک دمای جذب فرندلیش و Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR) پیروی می‌کنند و بیشینه ظرفیت جذب به دست آمده به وسیله مدل تک دمای جذب لانگمیر برابر با $1/769$ میلی گرم بر گرم است. این پژوهش نشان داد که گل قرمز می‌تواند به عنوان یک جاذب سرامیکی موثر و دوست دار محیط زیست برای حذف یون نیترات از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: گل قرمز، یون نیترات، جاذب، ایزوترم‌های جذب.

۱- مقدمه

گل قرمز به عنوان یک ماده جامد باقی مانده در فرایند تولید آلومینا از روش بایر است. این ماده شامل طیف وسیعی از اکسیدهای فلزی نظیر اکسیدهای سیلیسیم، آلومینیوم، آهن، کلسیم، تیتانیوم و مقادیر کمی اکسیدهای سدیم، پتاسیم، کروم، وانادیوم، نیکل، باریم، مس، سرب و روی است که می‌توانند مورد بازایی قرار گرفته شوند و یا برای کاربردهای دیگر مورد استفاده قرار گیرند. نظر به اینکه تولید آلومینا با میزان گل قرمز فراوان است بنابراین چنانچه بتوان کاربردی برای آن پیش بینی کرد از انباشت آن در طبیعت جلوگیری خواهد شد. گروه‌های هیدروکسیل موجود در گل قرمز نظیر $\text{Al}(\text{OH})_3$ و $\text{Fe}(\text{OH})_3$ باعث افزایش خاصیت بازی این ماده شده و در نتیجه دفن این ماده در زمین می‌تواند مشکلات زیست محیطی جدی را ایجاد کند. در دهه‌های گذشته بسیاری از محققان ثابت کردند که از گل قرمز می‌توان به عنوان یک جاذب کم هزینه جهت فرآوری آب، برای تصفیه گازهای مضر و به عنوان یک پایه کاتالیست برای بسیاری از فرایندهای صنعتی بهره برد. آزمایش‌های مربوط به حل کردن گل قرمز نشان می‌دهد که این ماده قابلیت حلالیت کمی داشته و بنابراین مشکلات جدی در رابطه با آلودگی مجدد آب با این ماده وجود ندارد [۱].

غلظت نیترات‌ها (NO_3^-) در آب‌های زیرزمینی جهان افزایش یافته است. فاضلاب‌ها، کودهای کشاورزی منبع اصلی وارد شدن نیترات‌ها به آب‌های زیرزمینی است. در بسیاری از نقاط دنیا آب‌های زیرزمینی یکی از منابع آب شرب بوده و غلظت بالای نیترات‌ها در آب‌های زیرزمینی برای سلامتی انسان و به خصوص کودکان خطرآفرین است.

Ho و همکاران [۲] آزمایشاتی را به منظور حذف نیتروژن و فسفر از فاضلاب‌ها با استفاده از ستون جذبی حاوی ماسه اصلاح شده با گل قرمز انجام دادند. Ho و همکاران پی بردند که حذف نیتروژن و فسفر به میزان گل قرمز و اختلاف در نوع فاضلاب‌ها بستگی دارد. به طور متوسط با ترکیبی شامل ۳۰٪ گل قرمز، میزان حذف نیتروژن ۲۴٪ و با ترکیبی شامل ۲۰٪ گل قرمز میزان حذف نیتروژن به ۹٪ کاهش یافته و هنگامی که از ۱۰٪ گل قرمز استفاده می‌شود مقادیر حذف نیتروژن

بسیار اندک خواهد بود. Gengelglu و همکاران [۳] بررسی‌هایی را بر روی حذف نیترات‌ها با استفاده از گل قرمز فرآوری شده با HCl انجام داده‌اند. ظرفیت جذب گل قرمز خام و فعال شده به ترتیب $1/86$ و $5/86$ mmol/gr است. فرایند جذب نیترات با استفاده از مدل‌های Langmuir و Freundlich مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از اجرای این پژوهش، بررسی امکان حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از گل قرمز پسماند کارخانه تولید آلومینا، به‌عنوان یک ماده جاذب و تعیین ظرفیت جذب آن می‌باشد.

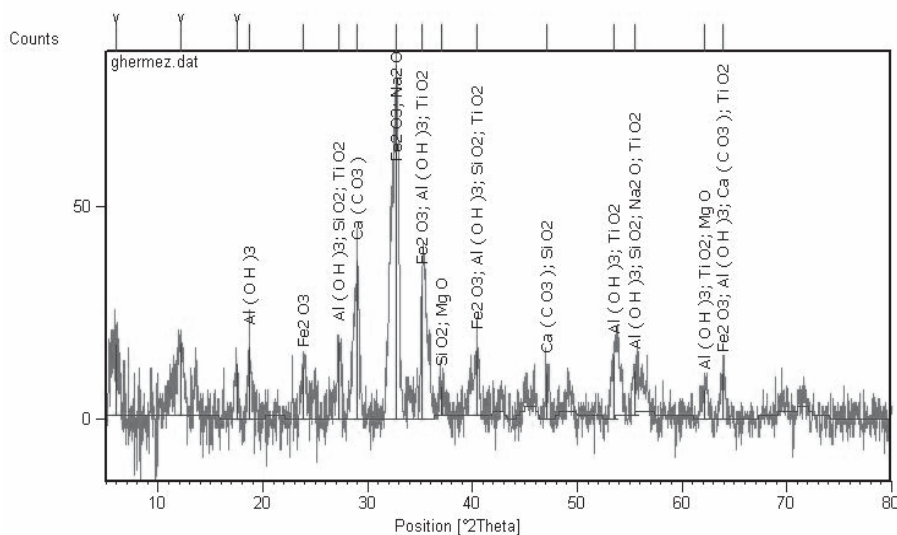
۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- بررسی جاذب

پودر گل قرمز تهیه شده از کارخانه جاجرم خراسان پس از عبور از الک مش 200 و عملیات حرارتی در دمای 400 درجه سانتیگراد به منظور خروج مواد فرار مورد آنالیز فازی و اکسیدی قرار گرفت. بررسی تغییر فاز و ساختار پودر گل قرمز توسط آنالیز XRD صورت گرفت. نتایج آنالیز XRD در شکل ۱ نشان دهنده آن است که در گل قرمز تولید شده فازهای هماتیت (Fe_2O_3)، بایریت ($Al(OH)_3$)، کلسیت ($CaCO_3$)، اکسید تیتانیوم (TiO_2)، اکسید منیزیم (MgO)، اکسید سدیم (Na_2O) و سیلیس (SiO_2) قابل شناسایی هستند. نتایج حاصل از آنالیز اکسیدی XRF نیز به صورت نیمه کمی در جدول ۱ ارائه شده است. همچنین پودر به دست آمده توسط دستگاه BET مورد آنالیز قرار گرفت و سطح ویژه آن برابر با $8/12$ m²/g به دست آمد.

جدول ۱- آنالیز اکسیدی گل قرمز پسماند کارخانه تولید آلومینا جاجرم

اکسید موجود	wt%	Std.Err.
CaO	24.0	0.2
Al ₂ O ₃	19.0	0.2
SiO ₂	18.8	0.2
Fe ₂ O ₃	15.7	0.2
Na ₂ O	7.8	0.1
MgO	6.6	0.1
TiO ₂	6.4	0.1



شکل ۱- الگوی پراش پودر گل قرمز کارخانه تولید آلومینا جاجرم

۲-۲- فرایند جذب

برای تهیه محلول‌های آبی دارای آنیون نیترات، از نیترات پتاسیم (KNO_3) شرکت Merck Art No.105063 استفاده شد. باید توجه کرد که برای بررسی میزان فرایند جذب توسط ماده جاذب، غلظت‌های اولیه گوناگونی از آنیون نیترات به ترتیب برابر با ۵۰، ۷۵،

۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد. برای بررسی پدیده جذب، ۵۰۰ میلی لیتر از محلول با غلظت‌های اولیه اشاره شده در بالا با مقدار ۱۵ گرم از گل قرمز، در شرایط معین با هم مخلوط شدند. عملیات مخلوط شدن در یک بشر شیشه‌ای تمیز و بر روی یک همزن در دمای ۲۵°C و pH=۶/۵ محیط انحلال با دور ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه صورت گرفت. برای اندازه‌گیری میزان غلظت نیترات باقیمانده در محلول، در زمان‌های مشخص ۵، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، و ۲۴۰ دقیقه، محلول خارج گشته و پس از سانتریفوژ و عبور از کاغذ صافی Whatman Grade6 غلظت نیترات سنجیده شد. اندازه‌گیری‌های غلظت دوبار انجام شد. برای اندازه‌گیری غلظت، از دستگاه کروماتوگرافی مدل Metrohm:881 compact IC Pro استفاده شد. به منظور تنظیم pH از اسید هیدروکلریک و آمونیاک شرکت Merck استفاده شد و اندازه‌گیری pH با استفاده از دستگاه Metrohm691 صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

در بررسی فرآیند جذب، در ابتدا دو عامل اساسی و اثرگذار بر این فرآیند معرفی می‌شوند. عامل اول مقدار یون آلوده کننده جذب شده بر روی ماده جاذب به ازای واحد جرم ماده جاذب است که با نماد q نشان داده شده و با رابطه (۱) تعریف می‌شود [۵ و ۴].

$$q = \frac{(c_i - c_f) \times V}{m} \quad (1)$$

در این رابطه C_i و C_f غلظت اولیه و نهایی یون مورد نظر، V حجم محلول دارای یون آلوده کننده برحسب لیتر و m جرم ماده جاذب (در این پژوهش گل قرمز) بر حسب گرم است. عامل دوم درصد حذف بوده که با رابطه (۲) به صورت زیر معرفی شده است.

$$\% \text{ Removal} = \frac{(c_i - c_f)}{c_i} \times 100 \quad (2)$$

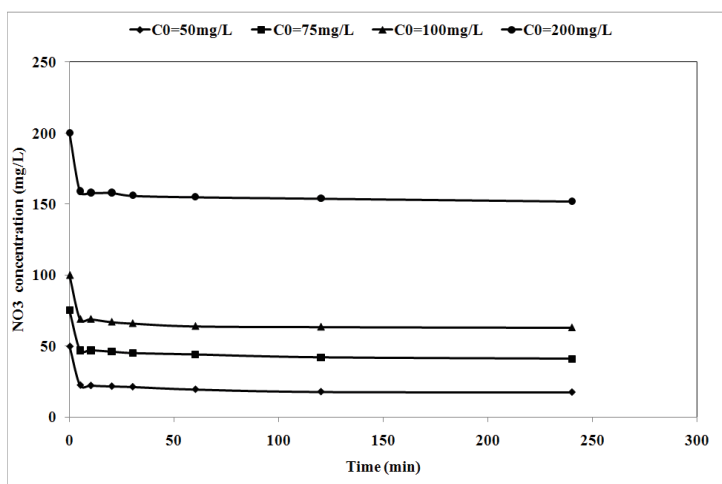
در این رابطه نیز C_i و C_f به ترتیب غلظت اولیه و نهایی آنیون است. پس از رسیدن به زمان تعادل یعنی هنگامی که سرعت جذب با سرعت واجذب بر روی ماده جاذب برابر شده و تغییر چشمگیری در غلظت آنیون نیترات با گذشت زمان دیده نشود، به ترتیب دو عامل q_e و $\% \text{ Removal}$ موسوم به میزان آنیون نیترات جذب شده بر روی ماده جاذب، به ازای واحد جرم جاذب، در حالت تعادل و درصد حذف در تعادل تعریف می‌شوند.

۳-۱- بررسی تاثیر میزان غلظت اولیه آنیون نیترات

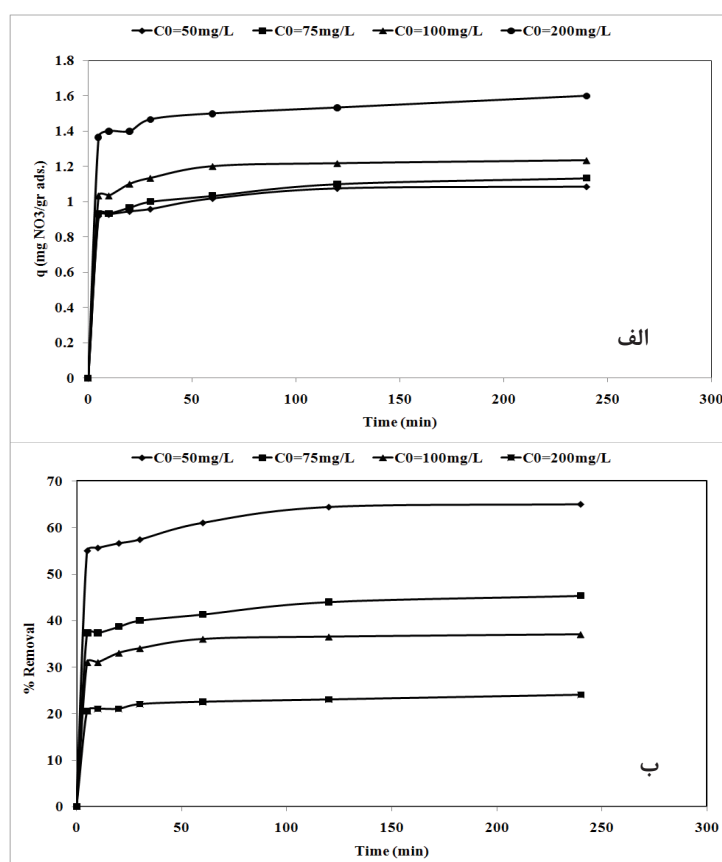
در شکل ۲ نمودار میزان کاهش غلظت آنیون نیترات با زمان نشان داده شده است. با توجه به نتایج این نمودار دیده می‌شود که بیشترین سرعت جذب آنیون نیترات در لحظات اولیه و در زمان ۱۰ دقیقه رخ داده است که این امر نشان دهنده سرعت سریع فرآیند جذب آنیون نیترات توسط گل قرمز می‌باشد. با توجه به نتایج ملاحظه می‌گردد که به ترتیب برای غلظت‌های اولیه ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر از آنیون نیترات در ۱۰ دقیقه اول از فرآیند جذب، غلظت‌ها به اعداد ۲۲/۲، ۴۷، ۶۹ و ۱۵۸ میلی گرم در لیتر کاهش یافته است.

در شکل ۳ نمودار میزان جذب آنیون نیترات به ازای واحد جرم و درصد حذف در چهار غلظت اولیه ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر از آنیون نیترات با زمان نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود، پس از گذشت ۲۴۰ دقیقه، میزان جذب تقریباً ثابت شده و تغییر در غلظت محلول ناچیز است.

پس می‌توان نتیجه گرفت که پس از این زمان، فرآیند جذب به حالت تعادلی رسیده و سرعت فرآیند جذب آنیون نیترات توسط گل قرمز با سرعت واجذب آن برابر است. از زمان ۱۰ دقیقه به بعد، این تغییرات غلظت ناچیز بوده ولی برای اطمینان از رسیدن به حالت تعادلی اندازه‌گیری‌ها تا زمان ۲۴۰ دقیقه ادامه پیدا کرد و این زمان به عنوان زمان رسیدن به حالت تعادل در نظر گرفته شد. با توجه به شکل‌های ۳ الف و ۳ ب دیده شد که میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب و درصد حذف برای غلظت‌های اولیه ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر از آنیون نیترات در حالت تعادل به ترتیب برابر با ۱/۰۸۳، ۱/۱۳۳، ۱/۲۳۳ و ۱/۶۰ میلی گرم آنیون نیترات به ازای یک گرم گل قرمز و ۶۵، ۴۵/۳۳، ۳۷ و ۲۴ درصد است.



شکل ۲- تغییرات غلظت آنیون نیترات با زمان در حضور گل قرمز (دما 25°C ، $\text{pH}=6/5$ و $\text{rpm}=300$)



شکل ۳- الف) تاثیر غلظت اولیه آنیون نیترات بر میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب
ب) تاثیر غلظت اولیه آنیون نیترات بر روی درصد حذف (دما 25°C ، $\text{pH}=6/5$ و $\text{rpm}=300$)

با استفاده از نتایج به دست آمده دیده شد که در همه موارد، حذف آنیون نیترات با استفاده از گل قرمز با افزایش میزان غلظت یون نیترات میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب افزایش و از طرف دیگر درصد حذف کاهش می‌یابد. در حقیقت با داشتن یک غلظت اولیه بالاتر، یک نیروی محرک برای غلبه بر همه موانع انتقال جرم از آلوده کننده یون نیترات، بین محلول و فاز جامد پدید می‌آید [۶]. بنابراین افزایش میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب دیده شد. ولی از طرف دیگر به دلیل افزایش یون نیترات در محلول و رسیدن به حالت اشباع در حالت تعادل، درصد حذف کاهش یافته است.

۲-۳- بررسی ایزوترم‌های جذب

در مورد فرایند جذب آنیون‌ها و کاتیون‌ها از محلول‌های آبی بر روی مواد جاذب روابط تک دماهای جذب لانگمیر و فرنلش به

صورت زیر ارایه شده‌اند [۶و۵]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K} + \frac{C_e}{Q_0} \quad \text{تک دمای جذب لانگمیر} \quad (۳)$$

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad \text{تک دمای جذب فرنلش} \quad (۴)$$

که در این روابط:

C_e : غلظت تعادلی محلول (mgL^{-1})

q_e : مقدار ماده جذب شده از ماده جذب شونده در حالت تعادل (mgg^{-1})

Q_0 و K : ضرایب ثابت لانگمیر که وابسته به ظرفیت جذب و انرژی جذب می‌باشند.

K_f و n : ضرایب ثابت فرنلش که وابسته به ظرفیت جذب و انرژی جذب می‌باشند.

تک دمای جذب دیگری که عمدتاً برای توصیف رفتار جذب کاتیون‌ها و یا آنیون‌ها بر روی جاذب‌های معدنی به خصوص در زمینه اندازه‌گیری انرژی جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد، ایزوترم جذب Dubinin-Kaganer-Radushkevich موسوم به تک دمای جذب DKR است. معادله ایزوترم جذب DKR به صورت زیر تعریف می‌شود [۹-۷].

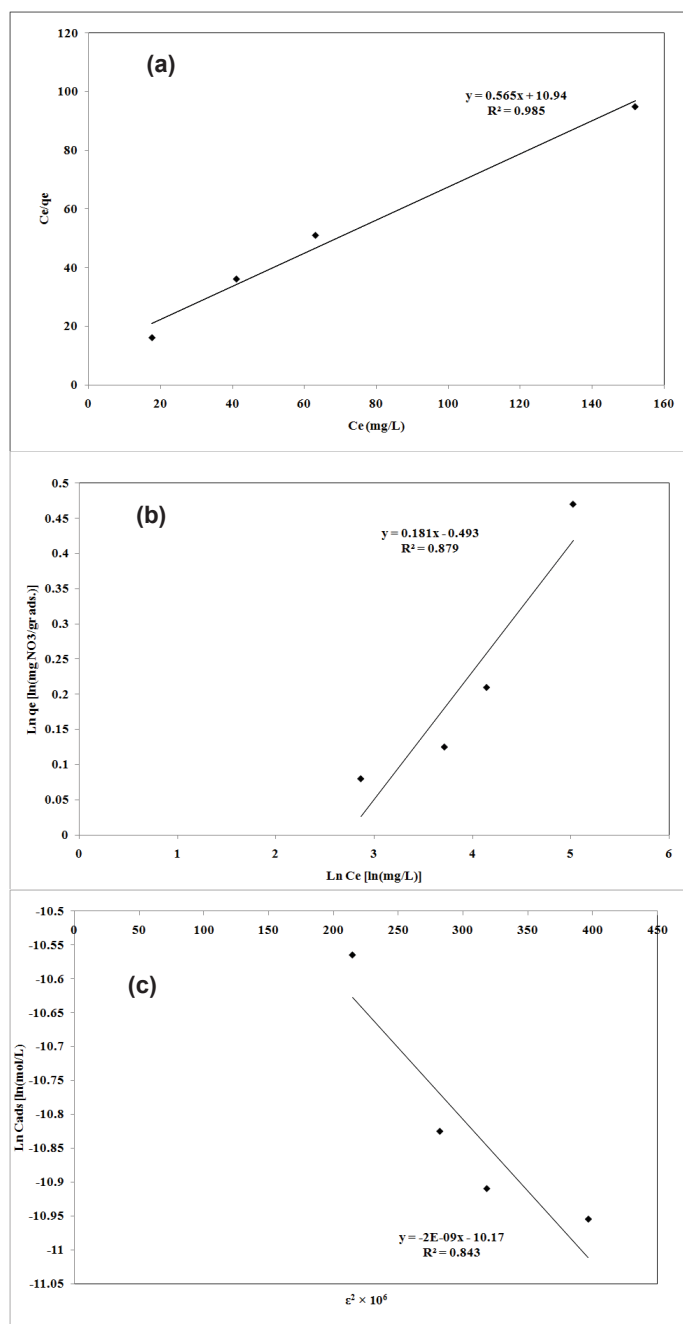
$$\ln q_e = \ln X_m - \beta \varepsilon^2 \quad (۵)$$

که q_e میزان یون جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در تعادل با واحد (mol/g)، X_m بیشینه ظرفیت جذب با واحد (mol/g)، β ضریب اکتیویته وابسته به متوسط انرژی جذب و ε پتانسیل پلانی (سد انرژی سطحی جهت جذب) می‌باشد که خود از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (۶)$$

که در این رابطه C_e میزان یون باقیمانده در محلول در حالت تعادلی، T دما با واحد درجه کلوین و R ثابت عمومی گازها به میزان $۸/۳۱۴ \text{ kJ/mol.K}$ است.

با استفاده از اطلاعات جذب آنیون نیتрат با غلظت‌های اولیه ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر در دمای محیط (۲۵) درجه سانتی گراد، نمودارهای مربوط به مدل‌های جذب رسم شد. در شکل ۴ نمودار خطی رسم شده معادلات تک دماهای جذب مربوط به جذب آنیون نیترات بر سطح گل قرمز دیده می‌شود که به ترتیب (a) مربوط به تک دمای جذب لانگمیر، (b) مربوط به تک دمای جذب فرنلش و (c) مربوط به تک دمای جذب DKR است. با توجه به ضریب همبستگی نمودارها، دیده می‌شود بین مدل‌های تئوری و اطلاعات حاصل از نتایج تجربی تطابق مناسب و خوبی وجود دارد. همچنین با توجه به این ضرایب همبستگی که به ترتیب برای تک دما جذب لانگمیر $R^2=0.985$ ، برای تک دما جذب فرنلش $R^2=0.879$ و برای تک دما DKR برابر با $R^2=0.843$ است مشخص می‌شود که تک دما جذب لانگمیر بهترین تک دما بین معادلات موجود بوده و با نتایج تجربی به دست آمده سازگاری بیشتری دارد. بیشینه ظرفیت جذب نیترات از معادله لانگمیر Q_0 برابر با $۱/۷۶۹$ میلی گرم به ازای یک گرم گل قرمز می‌باشد، در حالی که ثابت لانگمیر K برابر با $۰/۰۵۲$ لیتر بر میلی گرم است. ضرایب ثابت به دست آمده از مدل فرنلش برای آنیون نیترات نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب برابر با $۰/۶۱۱$ میلی گرم به ازای یک گرم ماده جاذب و ضریب n نیز برابر با $۵/۵۲۴$ است. عامل‌های مربوط به معادله تک دما جذب DKR نیز به ترتیب به صورت زیر محاسبه و اندازه گیری شده است: بیشینه ظرفیت جذب $۲/۳۷۵$ میلی گرم به ازای یک گرم ماده جاذب، $۲ \times ۱۰^{-۹} \text{ mol}^2/\text{J}^2$ برای ضریب اکتیویته است. هنگامی که سیستم جذب در حالت تعادل قرار می‌گیرد، توزیع یون‌های نیترات بین گل قرمز و محلول یکی از عامل‌های اساسی و مهم در اندازه‌گیری بیشینه ظرفیت جذب به کمک معادله‌های تک دماهای جذب است.



شکل ۴- نمودار خطی مدل‌های تک دما جذب (a) لانگمیر (b) فرندلیش و (c) DKR برای جذب آنیون نیتрат بر سطح گل قرمز

۴- نتیجه گیری

بررسی‌های انجام شده در پژوهش حاضر نشان داد که گل قرمز مورد استفاده از توانایی برای حذف آنیون نیترات در محلول‌های آبی برخوردار است. عمده فرآیند حذف یون نیترات در لحظه‌های اولیه و در زمان ۱۰ دقیقه ابتدایی شروع واکنش رخ داده است که این پدیده نشان دهنده سرعت سریع فرآیند جذب نیترات توسط گل قرمز خواهد بود. به عبارت دیگر سرعت فرآیند جذب توسط گل قرمز، بسیار سریع است. جذب یون نیترات با استفاده از گل قرمز با افزایش میزان غلظت یون نیترات افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج تک‌دماهای جذب رسم شده، دیده شد که معادله تک دمای جذب لانگمیر نسبت به سایر معادلات تک‌دما جذب دارای ضریب همبستگی بالاتر و مناسب‌تری است. با توجه به معادله لانگمیر بیشینه ظرفیت جذب نیترات Q_0 برابر با ۱/۷۶ میلی گرم به ازای یک گرم گل قرمز می‌باشد.

مراجع

- [1] Crini, G., "Non-convention Al low-cost adsorbents for dye removal: a review" *Bio resource Technology*, 17, p. 1061-1085, (2006).
- [2] Ho, G. E., Mathew, K., Gibbs, R. A., "Nitrogen and phosphorus removal from sewage effluent in amended sand columns" *Water Research*, 29, p. 295-300, (1992).
- [3] Çengelogolu, Y., Tor, A., Ersöz, M., Arslan, G., Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Separation Purification Technology*: p. 374-378, (2006).
- [4] Mobasherpour, I. Salahi, E. Pazouki, M., "Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite", *Desalination*, 266, p.142-148, (2011).
- [5] Mobasherpour, I. Salahi, E. Ebrahemi, M., "Removal of divalent nickel cations from aqueous solution by multi-walled carbon nano tubes: equilibrium and kinetic processes", *Research Chemical on Intermediates*, 38, p. 2205-2222, (2012).
- [6] Akus, Z. Tezer, S., "Biosorption of reactive dyes on the green alga *chlorella vulgaris*", *Process Biochemical*, 40, 1347-1361, (2005).
- [7] Lin, S. H., Juang, R. S. "Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite". *Journal of Hazardous Materials*, B 92, p.315-326, (2002).
- [8] Wang, C. C., Juang, L. C., Lee, C. K., Hsua, T. C., Leeb, J. F., Chaob, H. P. "Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite" *Journal of Colloid Interface Science*, 280, p.27-35, (2004).
- [9] Krishna, B. S., Murty, D. S. R., Prakash, B. S. J. "Thermodynamics of chromium(VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay". *Journal of Colloid Interface Science*. 229, p.230-236, (2000).

