

## حذف سولفات تحت شرایط زهاب اسیدی معدن با استفاده از پیلارد نانو بنتونیت آلومینیوم و آهن

شیما برکان<sup>۱</sup>، والچ آقازاده<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی معدن، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز  
۲- دانشیار، گروه مهندسی معدن، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

(دریافت ۱۳۹۷/۰۴/۲۶، پذیرش ۱۳۹۷/۰۵/۱۹)

### چکیده

سولفات موجود در زهاب اسیدی، در غلظت‌های بالا به عنوان یکی از آلاینده‌های شیمیایی مطرح است؛ به طوری که عدم توجه کافی به حذف سولفات اثرات نامطلوبی برای موجودات زنده به همراه داشته است و حتی به تاسیسات آب و فاضلاب آسیب جدی وارد می‌کند. در این تحقیق، برای حذف سولفات از فرآیند جذب به عنوان یک روش موثر و در عین حال ساده و کم هزینه استفاده شده است. با توجه به اهمیت کانی‌های رسی به عنوان یک جاذب طبیعی و سازگار با محیط زیست، اصلاح آن‌ها برای بهبود خواصشان همراه با ایجاد تخلخل‌های دایمی بسیار کاربردی است. از آنجایی که در سال‌های اخیر توجه به پیلارد رس‌ها افزایش یافته است، در این پژوهش سعی شد با اصلاح خواص ساختاری نانو بنتونیت، جاذبی به صورت پیلارد شده با ترکیبی از فلزات آهن و آلومینیوم به دست آید. در این راستا، برای افزایش تعداد پیلاردها، بهبود خواص جذبی، کاهش میزان مصرف آب و زمان سنتز این جاذب، از تابش‌های مایکروویو و امواج اولتراسوند استفاده شد که در مقایسه با نمونه بنتونیت اولیه به جاذب موثری با ظرفیت جذب بالا دست یافته شد. در ادامه با بررسی اثر تغییرات دمایی و تطابق آن با داده‌های ایزوترمی جذب فرندلیچ، لانگمویر و تمکین، ثابت ترمودینامیکی فرآیند محاسبه شد و نشان داد که فرآیند جذب با هر دو نمونه بنتونیت اولیه و پیلارد شده خود به خودی و گرمازا است. با توجه به تطابق داده‌ها با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای، مکانیزم اصلی جذب به صورت جذب سطحی شیمیایی همراه با نفوذ به داخل حفرات جاذب به ویژه در نمونه پیلارد شده است.

### کلمات کلیدی

نانو بنتونیت، پیلارد نانو بنتونیت آلومینیوم و آهن، حذف سولفات، جذب.

## ۱- مقدمه

فاقد اهمیت برای معادن بوده است. اما این روزها مشخص شده است که افزایش غلظت سولفات و ترسیب آن موجب ایجاد لایه‌هایی با ضخامت بالا از ترکیبات رسوبی می‌شود که تولید  $H_2S$  به همراه سایر ترکیبات سمی را به دنبال خواهد داشت [۴].

مجموعه روش‌هایی که برای حذف سولفات از پساب به کار گرفته می‌شود شامل: ۱- تصفیه بیولوژیکی، ۲- تکنولوژی جذب شامل غشاها، رزین‌های تبادل یونی و انواع جاذب‌ها و ۳- ترسیب شیمیایی که با تشکیل ژپسوم<sup>۴</sup>، سولفات باریوم و اترینگایت<sup>۵</sup> همراه است [۵]. در تصفیه بیولوژیکی زهاب اسیدی ابتدا باید pH محیط افزایش یابد تا باکتری‌های کاهنده سولفات قابلیت رشد را داشته باشند. در این روش میزان ترکیبات آلی استفاده شده برای رشد باکتری‌ها نیاز به تصفیه در جریان برگشتی خواهد داشت که مستلزم صرف هزینه‌های بسیار بالایی است [۶]. استفاده از تکنولوژی غشایی شامل روش‌های اسمز معکوس و الکترودیالیز از دیگر روش‌هایی است که هر دو این تکنولوژی‌ها نیازمند پیش‌فرآوری زهاب اسیدی معدن است تا از فساد و رشد میکروبی جلوگیری کند. این تکنولوژی شامل ترسیب فلزات با آهک، اولترافیلتراسیون ذرات کلوئیدی و سوسپانسیونی، اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون است. در روش تبادل یونی از انواع رزین‌های تبادل کاتیونی (برای حذف کلسیم و منیزیم) و آنیونی (برای حذف سولفات) استفاده می‌شود که با شستشو به وسیله آهک و اسید سولفوریک قابل بازیابی است. این تکنولوژی هم هزینه‌های بالای عملیاتی دارد [۷]. در روش ترسیب شیمیایی، میزان لجن بالایی تولید می‌شود. در این روش استفاده از باریوم کلراید و یا باریوم کربنات هزینه‌بر است و خطر باریوم به مراتب بیشتر از سولفات است. تشکیل اترینگایت تولید ترکیبات سمی نخواهد کرد، اما نیاز به بالا بردن pH دارد. ترسیب همراه با تولید ژپسوم که به عنوان یک محصول جانبی از اضافه کردن آهک به زهاب اسیدی حاصل می‌شود، قابل کنترل است، اما با این حال میزان سولفات در تعادل با ژپسوم، باز هم بیشتر از حد استاندارد است و تنها می‌تواند به عنوان مرحله اول از تصفیه آب به کار گرفته شود [۸].

سولفات می‌تواند بر روی اکسیدهای فلزی و خاک اتصالات محکمی را برقرار کند [۹]. از انواع جاذب‌های به کار رفته در جذب سولفات می‌توان به خاکستر آتشفشانی با بار سطحی مثبت و خاک [۱۰] در pHهای پایین و کمتر از pHzpc اشاره کرد. در پژوهشی، از آلفانیک آندیزول، نوع مرسوم خاکستر آتشفشانی به عنوان جاذب استفاده شد که هم دارای بار مثبت

فعالیت‌های معدنی مانند اکتشاف، استخراج و فرآوری مواد معدنی، حداقل بر روی یکی از اجزای محیطی تاثیرگذار است و نقش مهمی در مشکلات زیست‌محیطی از قبیل کاهش سطح جنگل‌ها، فرسایش خاک و آلودگی آب، خاک و هوا ایفا می‌کنند. این تاثیرات ناشی از وجود بیش از حد فلزات سنگین، اسیدیته شدن آب و ذرات جامد معلق است. از مهمترین آلاینده‌های آبی در معادن، زهاب اسیدی معدن (AMD) است که از فرآیندهای طبیعی تولید اسید سولفوریک است. وقتی مقدار زیادی از سنگ معدن شامل کانی‌های سولفیدی، به صورت سطحی و زیرزمینی استخراج شود؛ با آب و اکسیژن واکنش داده و تولید اسید سولفوریک می‌کند. کانی‌های سولفیدی در محیط آبی بدون اکسیژن پایدار و غیرمحلول‌اند، اما در محیط‌های حاوی اکسیژن، اکسید می‌شوند و اکسیداسیون این کانی‌ها موجب آزاد شدن آرسنیک، سولفید و فلزات دیگر در آب می‌شود [۱]. در این بین اگر آب دارای pH اسیدی و باکتری‌هایی مانند  $ATF^2$ ،  $LF^3$  باشد موجب تسریع فرآیند اکسیداسیون می‌شود. به این ترتیب تولید زهاب اسیدی تا زمانی که سنگ معدنی به طور کامل لیچ نشود ادامه دارد و تا صدها سال هم به طول می‌انجامد [۲].

سولفات می‌تواند هم در زهاب اسیدی معدن و هم در شرایط خنثی وجود داشته باشد. از آنجایی که سولفات دارای میزان آلاینده‌گی متوسط است، بنابراین در بسیاری از کشورها نظارت جدی به محدوده مجاز این ترکیب نشده است. محدوده‌ای که آژانس محیط زیست در هر کشور برای سولفات در آب قرار داده است شامل غلظتی برابر با ۲۵۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم/لیتر بوده است. در غلظت‌های بالاتر از ۶۰۰ میلی‌گرم/لیتر موجب بروز مشکلات گوارشی و بوی نامطبوع آب آشامیدنی خواهد شد؛ همچنین تاثیر سولفات بر روی سلامتی چشم، پوست و اثرات نامطلوب آن بر روی زندگی آبزیان، خوردگی، ترک و پوسیده شدن لوله‌ها و سایر انشعابات غیرقابل انکار است [۳]. یکی از مشکلات تصفیه پساب صنایع وجود سولفات است.

از آنجا که پساب مربوط به صنایع مختلف دارای محدوده گسترده‌ای از آلاینده‌ها است، بنابراین نیاز به یک روش ویژه برای حذف آلودگی احساس می‌شود. سولفات موجود در معادن شامل مقادیر بالایی از سولفات در حد چندین هزار میلی‌گرم/لیتر است. از آنجایی که اعتقاد بر این بوده است که سولفات آثار مخرب و زیان‌باری برای محیط زیست ندارد، حذف آن

در محدوده ۰/۴-۱/۸ که دارای قابلیت تورم و تبادل کاتیونی اند، بهره گرفت. معمولاً از Na-اسمکتیت به دلیل پراکندگی مطلوب آن در آب و قرارگیری معرف‌های پیلارینگ به صورت آسان در فاصله بین لایه‌های این کانی، استفاده می‌شود. پیلارینگ می‌تواند بر روی کانی‌های رسی فعال شده با اسید هم به کار گرفته شود [۲۰]. با وجود خواص مطلوب پیلارد رس‌ها، هنوز استفاده از آن‌ها در مقیاس صنعتی امکان‌پذیر نشده است که این به دلیل زمان سنتز طولانی، مصرف حجم بالایی از آب و مصرف انرژی بالا است. از آنجایی که رویکرد جهانی به دلیل تغییرات اقلیمی، شرایط آب و هوایی، کاهش منابع آبی و انرژی، به دنبال استفاده از ترکیبات‌ها و تکنولوژی‌های سبز و حافظ محیط زیست است، اصلاح شرایط سنتز پیلارد رس‌ها به عنوان ترکیبات دوستدار محیط زیست با قابلیت عملکرد و دسترسی بالا می‌تواند موجب بهره‌گیری از خواص ساختاری مطلوب آن‌ها در مقیاس صنعتی شود.

مراحل سنتز پیلارد رس‌ها شامل: ۱- خالص‌سازی و اشباع کانی رسی با کاتیون‌های دارای انرژی هیدراسیون کمتر مانند  $Na^+$ ، ۲- آماده‌سازی محلول پیلارینگ، ۳- واکنش تبادل بین کاتیون‌های بین لایه‌ای و پلی‌اکسی کاتیون‌های موجود در محلول پیلارینگ و ۴- کلسیناسیون همراه با تشکیل ترکیب پایدار از پیلارد رس است [۲۱].

یکی مهمترین مراحل در سنتز پیلارد رس‌ها، مرحله هسته‌زایی اولیه<sup>۷</sup> محلول پیلارینگ است. این مرحله شامل محلولی از نمک فلز واسطه مانند Al، Fe، Cr، Zr و Ti است که با افزودن یک باز (NaOH یا  $Na_2CO_3$ ) با نسبت مشخص، هیدرولیز شده تا تولید پلی‌اکسو کاتیون فلزی کند. در این مرحله مجموعه فرآیندهای هیدرولیز و پلیمریزاسیون انجام می‌شود و با تشکیل ساختار کگین از کاتیون فلزی، این پلی‌اکسو کاتیون به وسیله فرآیند تبادل کاتیونی در فاصله بین لایه‌های کانی رسی قرار می‌گیرد. مرحله هسته‌زایی اولیه زمان‌بر است و گاه بین ۲ روز تا چند هفته به طول می‌انجامد.

یکی دیگر از مراحل مهم در فرآیند پیلارینگ، مرحله جانمایی<sup>۸</sup> است که شامل قرارگیری معرف پیلارینگ در فاصله بین لایه‌های است که این عمل باید با افزودن آرام محلول پیلارینگ به سوسپانسیون رقیق آماده شده از کانی رسی پراکنده شده (با درصد جامد ۱ تا ۲ درصد)، انجام گیرد. خواص این ترکیب کاملاً به نوع کاتیون فلزی، شرایط هیدرولیز، نوع کانی رسی، زمان هم‌زدن یا مخلوط شدن، دما، نوع شستشو (فیلتراسیون، دیالیز) و خشک کردن بستگی دارد [۲۲].

و هم بار منفی بود. در محدوده‌ای از pH، ایزوترم جذب این ترکیب با مدل ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ مورد بررسی قرار گرفت که در این بررسی جذب به صورت چند لایه و همراه با ایجاد مکان‌های جذبی قوی و ضعیف به دلیل تشکیل کمپلکس‌های درون حفره و برون حفره تعیین شد [۱۱]. در پژوهش دیگر، استفاده از گوتیت [۱۲] و اکسید آلومینیوم [۱۳] به عنوان جاذب استفاده شد که تشکیل کمپلکس برون حفره‌ای عمده مکانیزم جذب برای سولفات بود، در حالی که بخشی از سولفات به صورت درون حفره‌ای در pH های کمتر از pH<sub>zpc</sub> جذب شد.

در سال‌های اخیر، جذب به عنوان یک فرآیند فیزیکی-شیمیایی، اقتصادی، موثر و در عین حال ساده و کم هزینه مورد توجه قرار گرفته است [۱۴، ۱۵]. در این فرآیند، جاذب را پس از جذب آلاینده می‌توان بدون خطر خاصی برای محیط زیست دفع کرد. کانی‌های رسی نقش مهمی را در محیط زیست به عنوان زداينده طبیعی آلاینده‌ها از طریق تبادل یون، جذب و یا هر دو، ایفا می‌کنند. سطح مخصوص بالا، پایداری شیمیایی و مکانیکی، ساختار لایه‌ای، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و خاصیت اسیدیته لوئیس و برونستد این کانی‌ها، باعث شده تا رس‌ها به عنوان یک ماده مناسب برای جذب شناخته شوند. کانی‌های رسی قابلیت کاتالیستی در خنثی‌سازی مواد آلوده کننده دارند. مهم‌ترین خصوصیت این کانی‌ها قابلیت جذب آن‌هاست. کانی‌های رسی به طور گسترده در حذف فلزات سنگین به کار گرفته می‌شوند [۱۶، ۱۷].

پیلارد رس‌ها دسته جدیدی از ترکیبات رسی با خواص کاتالیستی‌اند که به دلیل خواص ساختاری، فیزیکی و شیمیایی مطلوب به عنوان جاذب هم مورد توجه قرار گرفته‌اند. دی هیدراسیون کانی‌های رسی موجب از بین رفتن فاصله بین لایه‌ای، کاهش سطح مخصوص و در نتیجه تخلخل این کانی‌ها می‌شود. برای جلوگیری از این مساله تحقیقات انجام گرفته به دنبال حفظ فاصله بین لایه‌ای در این کانی‌ها بوده است که به این ترتیب، پیلارد رس‌ها شکل گرفتند. پیلارد رس‌ها تخلخل دائمی حتی پس از فرآیندهای دی هیدراسیون دارند. پیلارد رس‌ها در واقع ترکیباتی با سطح مخصوص بالا، تخلخل بالا، میزان اسیدیته بالا، موادی با میزان مقاومت و پایداری حرارتی زیاد، سازگار با محیط زیست و دارای قابلیت فیلتراسیون آسان‌اند که تا کنون بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۸، ۱۹]. تمام کانی‌های رسی برای ایجاد پیلارد رس‌ها<sup>۹</sup> مناسب نیستند. تنها می‌توان از گروهی از کانی‌های رسی با بار لایه‌ای

رسی قابل تورم کمک می‌کند [۲۹] و در نتیجه، موجب بهبود فرآیند جانمایی می‌شود.

ساسی و همکارانش در سال ۲۰۱۸ [۳۰]، از تشعشعات میکروویو در سنتز پیلارد رس در هر دو مرحله هسته‌زایی اولیه و جانمایی استفاده کردند که کاهش زمان سنتز را به همراه داشته است. فعل و انفعالات محکم مولکول‌های ارتعاشی در نتیجه تشعشعات میکروویو به دلیل ایجاد گرمای دی الکتریکی بالا در محیط واکنشی، به بهبود فرآیند پیلارینگ کمک کرده است.

تاکنون تلاش‌ها برای صنعتی کردن کاربرد پیلارد رس‌ها ادامه داشته است. پژوهش حاضر، اولین مطالعه در زمینه حذف سولفات با جاذب پیلارد نانو بنتونیت آلومینیوم و آهن (Al, Fe-PILB) است، به طوری که با خالص‌سازی بنتونیت اولیه (IB)، نانو بنتونیتی (NB) تهیه و به عنوان پیش ماده در تهیه پیلارد نانو بنتونیت استفاده شد. برای افزایش خواص سطحی، سایت‌های فعال، حجم تخلخل‌ها (به صورت میکرو حفره و مزو حفره) و پایداری مکانیکی پیلارد رس مورد نظر، از محلول پیلارینگ با ترکیبی از فلزات آلومینیوم و آهن استفاده شد. آلومینیوم و آهن تحت شرایط هیدرولیزی و نسبت مشخص در مرحله هسته‌زایی اولیه تحت پلیمریزاسیون قرار گرفت و به صورت پلی‌اکسو کاتیون  $Al_{13}$  در آمد، سپس در مرحله جانمایی در فاصله بین لایه‌ای نانو بنتونیت قرار گرفت. در این روش سنتز از سوسپانسیون رسی با درصد جامد ۶۰ درصد و تاثیر دوگانه تابش‌های میکروویو و امواج اولتراسونیک در هر دو مرحله هسته‌زایی اولیه و جانمایی استفاده شد، به طوری که نسبت به سایر روش‌های اشاره شده در قبل به جز استفاده از محلول سوسپانسیونی غلیظ، از مخلوط فلزات آلومینیوم و آهن استفاده شد و همچنین به جای بررسی هر یک از تجهیزات اولتراسونیک و میکروویو به صورت جداگانه، تاثیر هر دو آن‌ها بر دو مرحله اصلی فرآیند پیلارینگ بررسی شد. به این ترتیب کاهش چشمگیری را در زمان سنتز و میزان مصرف آب نشان داد. با توجه به نتایج آنالیزهای XRF, XRD, SEM-EDS و LPSA حضور گونه‌های فعال و وجود مکان‌های متخلخل به صورت منظم در این ترکیب سنتزی، تاثیر زیادی در حذف آلاینده از پساب معدنی داشته است. در ادامه برای ارزیابی عملکرد جاذب مورد نظر در پساب سنتزی سولفات تحت شرایط زهاب اسیدی (محدوده pH اسیدی برابر با ۳)

به این ترتیب روش مرسوم سنتز پیلارد رس‌ها موجب مصرف بالای زمان، انرژی و آب شده است که کاربرد صنعتی آن را محدود می‌کند. از این رو استفاده از روش‌هایی چون اولتراسونیک و میکروویو به عنوان تکنولوژی‌های سبز [۲۳]، [۲۴] و همچنین بهره‌گیری از سوسپانسیون رسی با درصد جامد بالا و یا حتی به صورت پودری می‌تواند موثر عمل کند که در این رابطه مطالعات مفیدی انجام شده است.

از پژوهش‌های انجام شده در دهه اخیر می‌توان به کار الایا و همکارانش در سال ۲۰۰۹ [۲۵]، بر روی سنتز Al - پیلارد رس با استفاده از محلول‌های غلیظ و عمل‌آوری با تشعشعات میکروویو اشاره کرد. سنتز Al پیلارد رس به وسیله تابش‌های میکروویو هم در زمان تشکیل و هم جانمایی پلی هیدروکسی کاتیون آلومینیوم انجام گرفت. در این پژوهش، تابش‌های میکروویو موجب کاهش زمان سنتز و مقدار آب مصرفی نسبت به روش‌های مرسوم شد. نتایج نشان داد که این ترکیب خواص بهتری نسبت به جامد به دست آمده از روش‌های مرسوم داشته است.

سانابریا و همکارانش در سال ۲۰۰۹ [۲۶]، بر روی سنتز پیلارد رس تشکیل شده از Al, Fe, Al و Fe, Al و Ce تحت شرایط استفاده از سوسپانسیون غلیظ در مرحله جانمایی مطالعه کردند. به طوری که ۹۰ تا ۹۵ درصد، کاهش مصرف آب و بین ۷۰ تا ۹۳ درصد، کاهش زمان سنتز را به دنبال داشته است. پیلارد رس سنتز شده با این روش دارای انتخاب‌پذیری و فعالیت کاتالیستی بیشتری نسبت به روش مرسوم بوده است زیرا استفاده از مخلوط فلزات واسطه به عنوان معرف پیلارینگ به افزایش سطح مخصوص، حجم تخلخل‌ها و خواص اسیدی این ترکیب کمک کرده است.

تمول در سال ۲۰۱۱ [۲۷]، بر روی تاثیر التراسوند در خواص بافتی و ساختاری پیلارد رس بنتونیت مطالعه کرد. نتایج نشان داد که اولتراسونیک به طور واضح موجب کاهش زمان آماده‌سازی در سنتز پیلارد رس‌ها (کمتر از ۳۰ دقیقه در مقایسه با چند روز در روش مرسوم)، بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی شد. تمول در سال ۲۰۱۶ [۲۸]، با همین هدف از تاثیر اولتراسونیک برای سنتز Fe-Cr پیلارد رس در کاربرد کاتالیستی آن برای حذف فنول استفاده کرد.

امواج اولتراسونیک موجب ایجاد ارتعاشات مکانیکی، امواج فشاری، پدیده کاویتاسیون و در نهایت امواج ضربه‌ای در محیط سوسپانسونی می‌شود که به جدایش هر چه بیشتر صفحات

دی‌یونیزه تهیه شد. برای تنظیم pH و رساندن به شرایط زهاب اسیدی از محلول ۰٫۱ M NaOH و HCl استفاده شد. برای بررسی اثر رقابتی جذب سولفات با یون‌های فسفات، نیترات، کلراید، آرسنیک، آهن سه ظرفیتی و کلسیم در یک سیستم چند جزئی از مجموعه نمک‌های NaCl،  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ،  $\text{AgNO}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{KCN}$ ،  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{NaNO}_3$  ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد.

## ۲-۲- تجهیزات خصوصیت‌سنجی

به دست آوردن توزیع سایز ذرات برای نمونه بنتونیت اولیه و خالص‌سازی شده با استفاده از آنالیز توزیع سایز ذرات لیزری (LPSA) مدل Analysette 22 NanoTec انجام شد. برای بررسی توزیع و مورفولوژی نمونه بنتونیت اولیه، خالص‌سازی شده و نمونه پیلارد شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی با قابلیت آنالیز شیمیایی نقطه‌ای سطح (FESEM-EDS) مدل MIRA3TESCAN-XMU استفاده شد. آنالیز کانی‌شناسی نمونه‌های بنتونیتی با استفاده از دستگاه پراش اشعه X، مدل XRD, Simens D5000 انجام شد. برای تعیین  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  با استفاده از روش دیریفیتینگ از دستگاه pH متر Metrohm (۸۲۷ pH Lab) استفاده شد و برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌های بنتونیتی از روش باور<sup>۱۱</sup> استفاده شد که از دستگاه فلیم فتومتر مدل G ۶۲۰ ساخت فاطر الکترونیک برای تعیین غلظت سدیم طبق روش باور استفاده شد. برای تعیین میزان حذف سولفات از روش کدورت‌سنجی با استفاده از محلول معرف سولفات و کلراید باریم استفاده شد. در این روش ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه رقیق شده در داخل ارلن ۵۰۰ میلی‌لیتری ریخته و سپس ۲۰ میلی‌لیتر معرف سولفات به آن اضافه و تحت هم‌زدن قرار داده شد. در هنگام مخلوط کردن مقدار ۰٫۱ گرم کلراید باریم به آن اضافه شد و به مدت ۱ دقیقه هم‌زده شد و بعد نمونه با فاصله زمانی ۱ دقیقه به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل T80+ تحت طول موج جذبی ۴۲۰ نانومتر مورد ارزیابی قرار گرفت.

برای شناسایی نوع تخلخل‌ها و توزیع سایز تخلخل‌ها از ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن تحت دمای نیتروژن مایع ۷۷ درجه کلوین با دستگاه آنالیز PHS-1020 استفاده شد. سطح مخصوص ( $S_{\text{BET}}$ ) و حجم کل تخلخل‌ها ( $V_t$ ) به ترتیب

استفاده شد. در ادامه برای تعیین مکانیزم عملکرد Al, Fe-PILB و مقایسه آن با نمونه بنتونیتی اولیه از تاثیر مجموعه پارامترهای محیطی، مدل‌های ایزوترم جذبی، مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی استفاده شد.

## ۲- مواد، روش‌ها و تجهیزات

### ۲-۱- مواد و روش‌ها

نمونه بنتونیت اولیه از شرکت کپکو محصول شرکت شومبرگ<sup>۹</sup> آلمان تهیه شد. برای سنتز پیلارد نانو بنتونیت، نمونه بنتونیت اولیه تحت فرآیند خالص‌سازی قرار گرفت. به همین منظور از مجموعه روش‌های فعال‌سازی سدیکی، ته‌نشست ثقیلی، اولتراسونیک و سانتریفوژ برای جداسازی ذرات مونتموریلونیت استفاده شد. در ادامه، برای انجام فرآیند پیلارینگ، از بنتونیت خالص‌سازی و سدیکی شده، به عنوان پیش ماده استفاده شد. در این فرآیند، محلول پیلارینگ شامل کاتیون‌های فلزی Al و Fe بود که از هیدرولیز جزئی محلول ۰٫۲ مولار نمک‌های  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ساخت شرکت مرک آلمان) با اضافه کردن قطره‌ای محلول نمک NaOH (ساخت شرکت مرک آلمان) با غلظت ۰٫۲ مولار استفاده شد، سپس تحت هم‌زدن شدید با نسبت  $\text{Al/Fe} = ۲/۲$  و  $\text{OH}/(\text{Al}+\text{Fe}) = ۹$  در دمای  $۶۰^\circ\text{C}$  و زمان ۳ ساعت قرار گرفت. در این پژوهش برای انجام هسته‌سازی اولیه، محلول پیلارینگ تحت دو شرایط مختلف قرار داده شد. به طوری که به جای شرایط مرسوم (هم‌زدن برای مدت ۴۸ ساعت و دمای محیط)، اثر اولتراسونیک و مایکروویو به صورت هم‌زمان مورد استفاده قرار گرفت. پس از تهیه محول پیلارینگ برای تهیه پیلارد رس‌ها، مرحله جانمایی انجام شد که با اضافه شدن آرام محلول پیلارینگ تحت زمان ۳ ساعت و دمای  $۶۰^\circ\text{C}$  به سوسپانسیون رسی همراه بود. در این مرحله هم اثر اولتراسونیک و مایکروویو بررسی و از سوسپانسیون رسی با درصد جامد ۶۰ درصد (به جای ۲ درصد در روش مرسوم) در تهیه نمونه Al, Fe-PILB استفاده شد. در نهایت برای تکمیل فرآیند پیلارینگ و تولید پیلارهای اکسیدی، عمل کلسیناسیون در دمای  $۵۰۰^\circ\text{C}$  و مدت ۲ ساعت انجام گرفت.

برای انجام آزمایش‌های جذبی، محلول استوک حاوی ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سولفات با انحلال ۰٫۱۴۷۹ گرم بر لیتر نمک  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ساخت شرکت مرک آلمان در آب

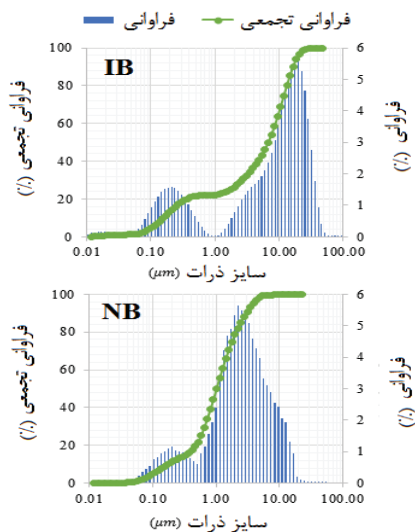


### ۳- بحث و نتایج

#### ۳-۱- خصوصیت‌سنجی نمونه پیلارد نانو بنتونیت آلومینیوم و آهن

#### ۳-۱-۱- نتایج حاصل از خالص‌سازی نمونه بنتونیت و تشکیل محلول پیلارینگ

نتایج حاصل از LPSA برای بنتونیت اولیه و بنتونیت خالص‌سازی شده در شکل ۱ نشان داده شده است، همانطور که مشاهده می‌شود، در نمونه اولیه بنتونیت میانگین سایز ذرات  $7.13 \mu\text{m}$  بوده است که ۹۰ درصد ذرات دارای محدوده اندازه ذرات کمتر از  $11.4 \mu\text{m}$  است. با خالص‌سازی بنتونیت اولیه، برای نمونه نانو بنتونیت دو پیک اصلی در محدوده سایز ذرات  $1-2 \mu\text{m}$  و کمتر از  $10 \mu\text{m}$  نشان داده می‌شود، به طوری که ۹۰ درصد ذرات اندازه‌ای در حد  $1.02 \mu\text{m}$ ، با میانگین سایز ذرات  $1.54 \mu\text{m}$  دارند که نشان‌دهنده جداسازی مطلوب ذرات رسی است.



شکل ۱: آنالیز LPSA برای نمونه‌های IB و NB

در ادامه برای تشکیل محصولات چند هسته‌ای گونه‌های آهن و آلومینیوم در محلول پیلارینگ از فرآیند خنثی‌سازی محلول  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با غلظت  $0.2$  مولار و با نسبت  $\text{Al/Fe}=9$  به وسیله باز  $\text{NaOH}$  استفاده شد. به این ترتیب که در اثر جانشینی‌های هم‌شکل یون آهن سه ظرفیتی در ساختار تتراهدرال و یا اکتاهدرال کاتیون چند هسته‌ای  $\text{Al}_{13}$  پلی‌اکسو کاتیون  $\text{Fe}_x\text{Al}_{12-x}$  تشکیل شود. به این ترتیب که در محدوده  $\text{OH}/(\text{Fe}+\text{Al})=2.2$  در ناحیه II،

با آنالیزهای  $\text{BET}^{12}$  و میکرو حفره (MP-method) تعیین شد.  $S_{\text{mes,t}}$ ،  $S_{\text{mic,t}}$  سطح مخصوص مربوط به تخلخل‌های میکرو و مزو با روش  $t$ -method،  $V_{\text{mes,t}}$  حجم مخصوص مربوط به تخلخل‌های مزو،  $V_{\text{mic,t}}$  حجم مخصوص مربوط به تخلخل‌های میکرو،  $D_{\text{a mes}}$  قطر میانگین تخلخل‌های مزو و  $D_{\text{a mic}}$  قطر میانگین تخلخل‌های میکرو است.

بررسی تغییرات ساختاری و نوع گروه‌های عاملی در هر یک از نمونه‌های بنتونیت اولیه، نانو بنتونیت و نمونه بنتونیت پیلارد شده با استفاده از آنالیز FTIR مدل VERTEX 70 ساخت آلمان انجام شد.

#### ۳-۲- آزمایش‌های جذب سولفات

برای انجام آزمایش‌های جذب سطحی سولفات تحت شرایط زهاب اسیدی معدن، ابتدا از پساب سنتزی در سیستم تک ترکیبی استفاده شد تا شرایط بهینه برای جذب سولفات به دست آید، سپس تاثیر یون‌های رقابتی در یک سیستم چند تایی بررسی شد. برای انجام آزمایش‌های جذبی از  $50$  میلی‌لیتر محلول حاوی سولفات با غلظت‌های مختلف ( $250$ ،  $1000$ ،  $1500$  و  $2000$  میلی‌گرم بر لیتر) و تحت شرایط  $\text{pH}=3$ ، مقدار جذب ( $0.2$ ،  $20$  و  $40$  گرم بر لیتر)، دمای ( $25$ ،  $35$  و  $45$ ) و زمان ( $5$  تا  $720$  دقیقه) استفاده شد. سپس تحت شرایط همزدن شدید با همزن مغناطیسی قرار گرفت؛ در انتها پساب فیلتر شد و برای تعیین غلظت سولفات از آنالیز کدورت‌سنجی با UV-Vis استفاده شد و برای محاسبه درصد جذب و ظرفیت جذب از رابطه‌های ۱ و ۲ استفاده شد:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{M} \quad (2)$$

که در این رابطه‌ها:

$R$ : درصد جذب

$C_0$ : غلظت اولیه سولفات (میلی‌گرم/لیتر)

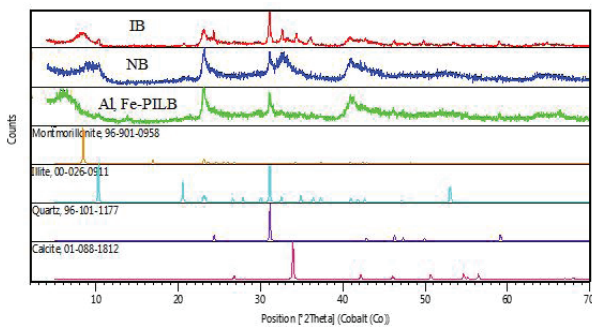
$C_e$ : غلظت تعادلی سولفات (میلی‌گرم/لیتر)

$V$ : حجم محلول (لیتر)

$M$ : جرم جذب (گرم) است [۳۱].

### ۳-۱-۲- نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه‌های بنتونیتی و پیلارد شده

فاز اصلی تشکیل‌دهنده بنتونیت اولیه مونتموریلونیت است که با توجه به شکل ۴ در مکان  $2\theta = 5.59^\circ$ ،  $19.75^\circ$ ،  $35.05^\circ$  و  $61.83^\circ$ ، به ترتیب مربوط به صفحات (hkl)  $001$ ،  $110$ ،  $130$  و  $060$ ، قرار دارند. دومین فاز اصلی تشکیل‌دهنده کانی بنتونیت، ایلیت (در  $2\theta = 10.7^\circ$ )، سومین فاز کوارتز (در  $2\theta = 26.7^\circ$ ) و چهارمین فاز کلسیت (در  $2\theta = 29.6^\circ$ ) است. پس از فرآیند خالص‌سازی پیک پراشی مربوط به مونتموریلونیت به سمت  $2\theta$  کمتر انتقال یافته است که به دلیل فعال‌سازی سدیکی انجام شده در مرحله خالص‌سازی بوده است. شدت پیک پراشی مربوط به کوارتز و ایلیت کاهش یافته و پیک پراشی مربوط به کلسیت حذف شده است.

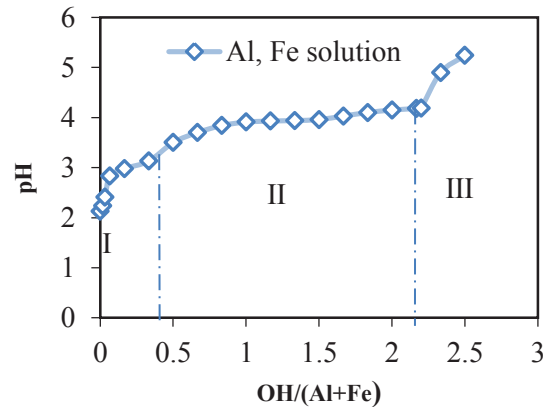


شکل ۴: پیک پراشی حاصل از آنالیز XRD نمونه‌های NB، IB و Al, Fe-PILB

موفقیت فرآیند پیلارینگ به آسانی با آنالیز XRD قابل تخمین است به طوری که  $d_{001}$  در نتیجه نفوذ نانوپارتیکل‌های مخلوط اکسید فلزی در فاصله بین لایه‌ای نانو بنتونیت پیلارد شده افزایش یافته است. الگوی XRD پیلارد رس سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است. نمونه نانو بنتونیت با توجه به نتایج XRD شامل مونتموریلونیت، ایلیت و کوارتز به عنوان فازهای اصلی شناسایی شد که پس از انجام فرآیند پیلارینگ پیک‌های شاخص شناسایی شده شامل مونتموریلونیت و کوارتز بود. جدول ۱ نتایج نمونه رسی اولیه نانو بنتونیت و پیلارد شده را نشان می‌دهد.  $d_{001}$  در نمونه پیلارد شده نسبت به نمونه بنتونیت اولیه و نانو بنتونیت افزایش یافته و پیک اصلی در این نمونه به سمت زوایای کمتر انتقال یافته است.

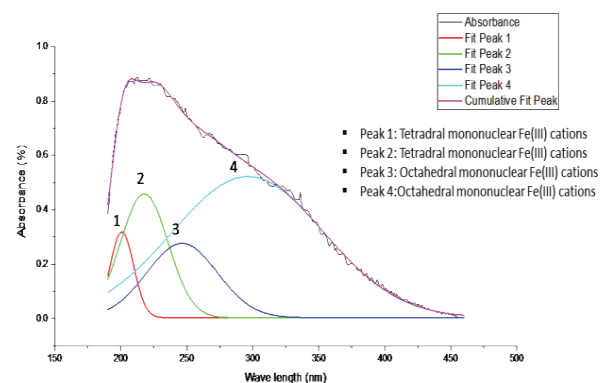
در بسیاری از پژوهش‌ها افزایش  $d_{001}$  در نمونه پیلارد

مرحله تشکیل گونه‌های هیدرولیز شده، اتفاق می‌افتد. مطابق شکل ۲ این مرحله پس از خنثی‌سازی اسید آزاد در مرحله I و قبل از تشکیل ترسیب در مرحله III است.

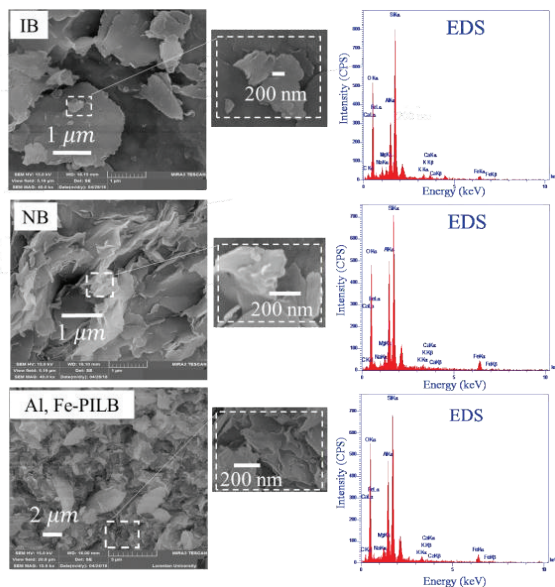


شکل ۲: منحنی تیتراسیون محلول  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  و  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  با  $NaOH$

در ادامه برای بررسی چگونگی تشکیل این پلی‌اکسو کاتیون و حالت الکترونی یا کنوردیناسیون گونه‌های اکسید فلزی آن از آنالیز UV-Vis استفاده شد. چون ساختار رس‌ها و اکسید آلومینیوم فاقد خاصیت جذب نور در ناحیه UV-Vis اند، به راحتی می‌توان قراگیری آهن در ساختار  $Al_{13}$  را بررسی کرد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است پیک‌های جذبی به دست آمده با UV-Vis، به وسیله نرم‌افزار Origin Pro جداسازی شد. با توجه به این نتایج، محلول پیلارینگ Al, Fe- شامل گونه‌های پلی‌اکسی کاتیون آلومینیوم و آهن‌اند که در نتیجه جانمایی Fe با Al در مکان‌های هشت وجهی و یا چهار وجهی با انتقال بار از O به Fe انجام گرفته است و پیک مشخصی در حوالی طول موج  $250 \text{ nm}$  را شامل می‌شوند [۳۲].



شکل ۳: آنالیز UV-Vis محلول پیلارینگ نمونه‌ی Al, Fe-PILB



شکل ۵: آنالیز FESEM مربوط به نمونه‌های IB، NB و Al، Fe-PILB

سطح مخصوص کانی‌های رسی به تعداد و سایز تخلخل‌های خارجی و داخلی موجود در این کانی بستگی دارد. همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، نمونه رسی اولیه دارای سطح مخصوصی برابر با  $35 \text{ m}^2/\text{g}$  است که پس از فرآیند پیلارینگ به طرز چشمگیری افزایش یافته است. فرآیند پیلارینگ و قرارگیری گونه‌های پلی‌اکسو کاتیون آهن و آلومینیوم در فاصله بین لایه‌های نانو بنتونیت موجب افزایش میکرو حفره‌ها، مزو حفره‌ها و همچنین حجم کلی تخلخل‌ها شده است. سطوح کانی رسی بنتونیت در نتیجه فرآیند پیلارینگ با شکل‌گیری گونه‌های فعال اکسید آلومینیوم و آهن قابل دسترس‌تر شده و تعداد زیادی حفره را با ایجاد اتصالات محکم از لایه‌های رسی در فاصله بین لایه‌های ایجاد کرده است.

در جدول ۲ علاوه بر افزایش میکرو حفره‌ها در نمونه پیلارد شده، افزایش مزو حفره‌ها هم دیده می‌شود که می‌تواند به دلیل انباشت نانو ذرات اکسید آهن و آلومینیوم در سطح لایه‌ای و فاصله بین لایه‌های بنتونیت باشد.

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن برای نمونه‌های NB و Al, Fe-PILB از نوع I و IV پیروی می‌کند. در فشار نسبی کم P/P ایزوترم جذب از نوع I پیروی می‌کند که طبق طبقه‌بندی IUPAC<sup>۱۳</sup> شامل مواد متخلخل از نوع میکرو حفره است و در فشارهای نسبی بالاتر، از نوع IV پیروی می‌کند. این ایزوترم برای نمونه IB فقط از

شده از مخلوط اکسید فلزی آلومینیوم و آهن مشهود بوده است [۳۳]. برای تعیین طول پیلارها در نمونه‌های پیلارد شده با داشتن ضخامت یک لایه رسی  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  که برابر با  $0.96$  نانگستروم است، با به دست آوردن اختلاف آن از d001 قابل محاسبه خواهد بود که در جدول ۱ نشان داده شده است. تاثیر هم‌زمان اولتراسونیک و مایکروویو با کاهش زمان تماس با نمونه تاثیر مطلوبی در سنتز پیلارد رس ایجاد کرده و دارای d001 بیشتری نسبت به نمونه اولیه است.

جدول ۱: داده‌های مربوط به پیک پراشی نمونه‌های IB، NB و Al، Fe-PILB

نمونه	d001 A°	مکان 2Th°	شدت Cts	FWHM	طول پیلارها A°
IB	۱۱،۹۹	۷،۳۸	۱۶۳،۷۷	۱،۰۲	۲،۳۹
NB	۱۰،۶۹	۸،۲۷	۲۷۵	۱،۶۰	۱،۰۹
Al, Fe-PILB	۱۴،۶۳	۶،۰۴	۵۳،۹۹	۰،۰۹	۶،۲۱

### ۳-۱-۳ نتایج مربوط به مورفولوژی، سطح مخصوص و خواص ساختاری

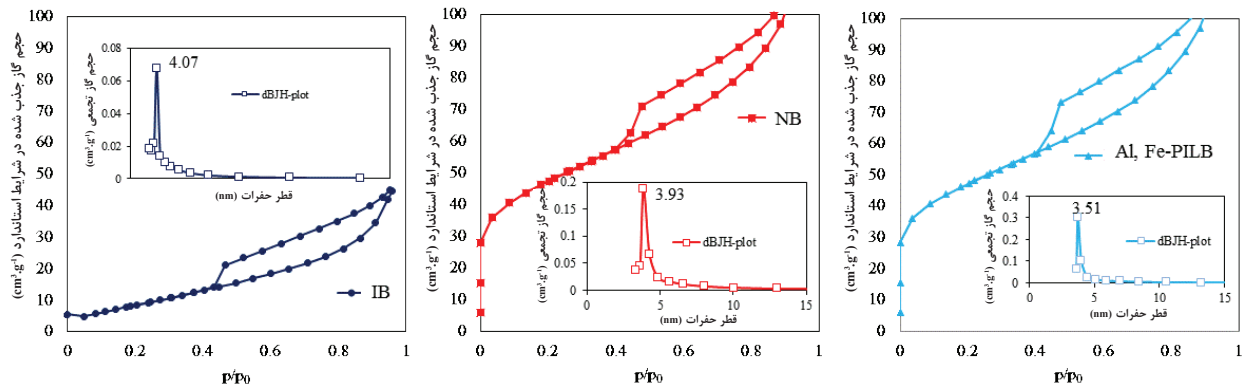
مورفولوژی سطح IB، NB و Al, Fe-PILB در شکل ۵ قابل مشاهده است. تصویر IB دارای محدوده سایز ذرات بزرگتر از  $2 \mu\text{m}$  و NB دارای مورفولوژی لایه‌ای با محدوده سایز ذرات کمتر از  $2 \mu\text{m}$  است. نمونه Al, Fe-PILB که به دلیل افزایش میکرو حفره‌ها، متخلخل‌تر شده است. همچنین حضور نانوکلاسترهای اکسید آهن و آلومینیوم در فاصله بین لایه‌های پارتیکل‌های مونتموریلونیت، موجب دانه ریزتر شدن سایز ذرات در این نمونه شده است.

نتایج EDS هر یک از نمونه‌ها در شکل ۵، تغییرات نیمه کمی هر یک از عناصر تشکیل دهنده در این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. به طوری که، تغییرات جزئی مربوط به هر یک از عناصر به دلیل کلسیناسیون و فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون اتفاق افتاده است. تغییر مقادیر کمی Si, Fe, Al, O, Na به صورت مشهود در اثر فعال‌سازی سدیکی نمونه بنتونیت اولیه در تهیه نانو بنتونیت و شکل‌گیری پیلارها اتفاق افتاده است. در هنگام تشکیل پیلارد نانو بنتونیت مقادیر Al و Fe نسبت به نمونه بنتونیت اولیه افزایش یافته و مقادیر Ca, Na, K و Mg مربوط به کاتیون‌های بین لایه‌ای در این نمونه کاهش یافته است.

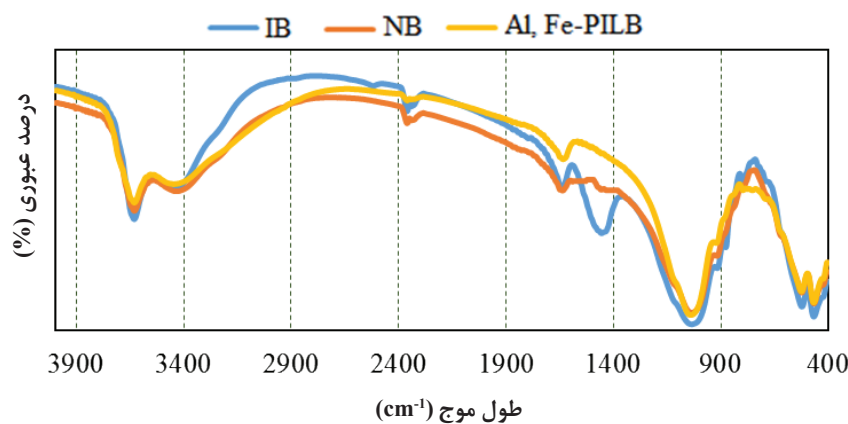


جدول ۲: نتایج حاصل از جذب و واجذب نیتروژن برای نمونه‌های IB، NB و Al, Fe-PILB

نمونه	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{mic,t}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{mes,t}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{mic,t}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{Total}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_{a mes, BJH}$ (nm)	$D_{a mic, MP}$ (nm)
IB	۳۵,۵۹	۱,۲۳	۳۴,۳۶	۰,۰۱	۰,۰۶	۹,۹	۰,۶۴۵
NB	۱۱۴,۵۸	۳,۵۶	۱۱۱,۰۲	۰,۰۳۹	۰,۱۰۱	۹,۶۴	۰,۵۶۹
Al, Fe-PILB	۱۷۵,۴۶	۳۴,۵۷	۱۴۰,۸۹	۰,۰۴۱	۰,۱۲۳	۹,۰۴	۰,۷۰۴



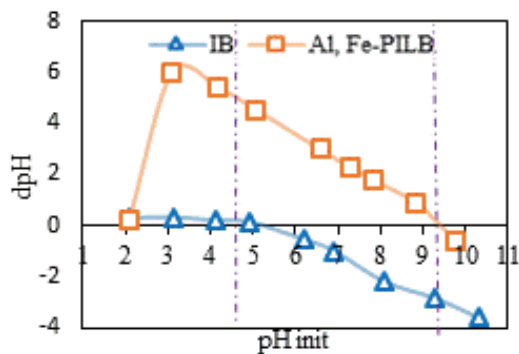
شکل ۶: نمودار ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن و منحنی توزیع سایز حفرات (dBJH) برای نمونه‌های IB، NB و Al, Fe-PILB



شکل ۷: منحنی FTIR نمونه‌های IB، NB و Al, Fe-PILB

میکروحفره و یا مزوحفره کوچک را نشان می‌دهند. در زمینه بررسی تغییرات ساختاری و نوع گروه‌های عاملی، طیف‌سنجی FTIR نمونه‌های رسی چند پیک اصلی را (شکل ۷) نشان می‌دهد که بیانگر عدم تغییرات ساختاری حتی پس از فرآیند پیلاژینگ است. پیک در محدوده  $3400 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3600 \text{ cm}^{-1}$  برای نمونه رسی اولیه، خالص‌سازی شده و پیلاژ شده مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH است. پیوند جذبی در این ناحیه ویژگی کانی‌های رسی را نشان می‌دهد. ارتعاشات

نوع IV پیروی می‌کند. طبق این طبقه‌بندی، در فشار نسبی بالا، لوپ هیسترسیس تعیین‌کننده شکل تخلخل‌ها، از نوع H4 پیروی می‌کند که نشان‌دهنده ساختار لایه‌ای و صفحه‌ای بودن تخلخل‌هاست. توزیع سایز حفرات با روش BJH برای IB، NB و Al, Fe-PILB نشان‌دهنده محدوده توزیع سایز حفرات نسبتاً پهن‌تری برای IB نسبت به سایر نمونه‌ها است و یک پیک را در این گستره ابعادی نشان می‌دهد. NB و Al, Fe-PILB یک پیک حداکثر از قطر حفرات در محدوده سوپر

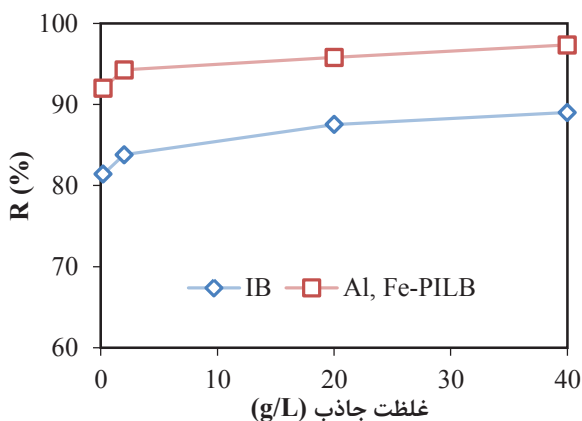


شکل ۸: منحنی آنالیز  $pH_{zpc}$  برای نمونه‌های IB، Fe- و Al، Fe-PILB

### ۲-۲- نتایج حاصل از فرآیند جذب

#### ۳-۲-۱- تاثیر مقدار جاذب IB و Al, Fe-PILB بر میزان حذف سولفات

تاثیر مقدار جاذب در جذب سولفات در مقادیر ۰٫۲ گرم/لیتر، ۲، ۲۰ و ۴۰ در غلظت سولفات ۱۵۰۰ میلی‌گرم/لیتر و در  $pH=3$  به مدت ۶۰ دقیقه، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و سرعت همزنی ۳۰۰ rpm مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه تاثیر مقدار جاذب‌های IB و Al, Fe-PILB بر جذب سولفات در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹: تاثیر مقدار جاذب IB و Al, Fe-PILB بر روی حذف سولفات

با توجه به این شکل با افزایش مقدار جاذب، میزان جذب افزایش می‌یابد. ماکزیمم مقدار جذب بر روی IB و Fe-، Al، Fe-PILB در مقدار جاذب برابر با ۲ گرم/لیتر به ترتیب برابر

در مونتموریلونیت مربوط به گروه Al-OH-Al، Mg-OH-Al و Fe-OH-Al در طول موج  $3630 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی OH در مولکول‌های آب جذب شده در فاصله بین لایه‌های کانی‌های رسی بنتونیت در  $3447 \text{ cm}^{-1}$  نشان داده شده است [۳۴].

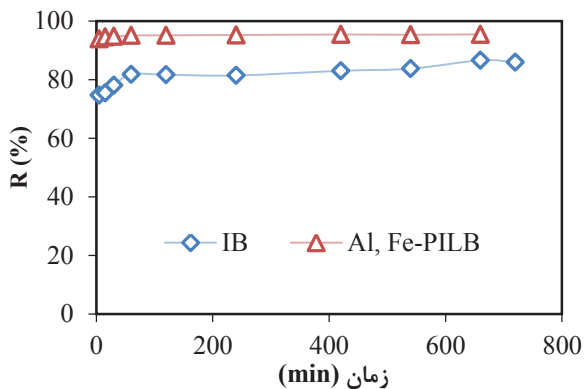
در نمونه پیلارد شده فرآیند کلسیناسیون در دمای بالا موجب دی‌هیدراسیون و دی‌هیدروکسیلاسیون کانی رسی اولیه شده است. پیک موجود در محدوده  $1638 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی گروه OH در مولکول‌های آب بوده است که در نتیجه فرآیند پیلارینگ و تبادل کاتیونی انجام گرفته، شدت این پیک کاهش می‌یابد. به این ترتیب که تبادل کاتیون‌های قابل هیدراته شدن با عامل پیلارینگ علت اصلی این کاهش است. پیک در حوالی  $1040 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه بنتونیت اولیه مربوط است به ارتعاشات کششی نامتقارن از O-Si-O در صفحات تتراهدرال که تغییر در شدت و مکان این پیک به دلیل جانمایی پیلارهای اکسیدی در فاصله بین لایه‌های بنتونیت انجام گرفته است. در نمونه بنتونیت خالص‌سازی شده حذف پیک  $4551 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن C-O در کلسیت است، مشهود است. پیوندهای موجود در  $468 \text{ cm}^{-1}$  و  $523 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاشات خمشی گروه‌های Al-O-Si و O-Si است. پیک‌های احتمالی موجود در حوالی  $800 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si و ارتعاشات کششی Al در صفحات تتراهدرال زمانی که Si با Al جانشین شده است.

#### ۳-۱-۴- آنالیز تعیین $pH_{zpc}$

$pH_{zpc}$  در واقع pH در نقطه بار صفر است که پارامتر مهمی برای تعیین بار سطحی جاذب در pH‌های مختلف محسوب می‌شود و به طور مستقیم بر چگونگی جذب آلاینده‌ها روی سطح جاذب تاثیرگذار است.  $pH_{zpc}$  با استفاده از اندازه‌گیری تغییرات pH (dpH) نسبت به pH اولیه ( $pH_{init}$ ) محلول‌های تهیه شده در محدوده pH ۲ تا ۱۰ مشخص می‌شود. به طوری که در ناحیه‌ای که تغییرات pH صفر باشد،  $pH_{zpc}$  تعیین می‌شود.  $pH_{zpc}$  اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های IB و Fe-، Al، Fe-PILB در شکل ۸ به ترتیب برابر با ۴٫۴، ۹٫۳ است که نشان می‌دهد در صورتی که جاذب در محلولی با  $pH < pH_{zpc}$  قرار گیرد بار سطحی آن مثبت خواهد شد و اگر به محلولی با  $pH > pH_{zpc}$  اضافه شود، بار سطحی آن منفی می‌شود.

### ۳-۲-۳- تاثیر زمان تماس بر روی فرآیند جذب سولفات به وسیله IB و Fe-PILB و Al

تاثیر زمان در محدوده ۵ تا ۷۲۰ دقیقه، بر میزان جذب سولفات با استفاده از IB و Fe-PILB و Al در غلظت سولفات ۱۵۰۰ میلی‌گرم/لیتر، مقدار جاذب ۲ گرم/لیتر در pH=۳ با سرعت همزنی ۳۰۰ rpm و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه تاثیر زمان بر روی جاذب یاد شده در شکل ۱۱ نشان داده شده است. بر اساس یافته‌ها، مقدار جذب سولفات با افزایش زمان، افزایش یافته است. با افزایش زمان زمان تماس، فرصت بیشتری برای جذب سولفات وجود دارد اما پس از رسیدن به زمان تعادل، جذب انجام نمی‌گیرد که به دلیل اشباع شدن سایت‌های فعال IB و Fe-PILB است. Al در حوالی زمان ۶۰ دقیقه به تعادل می‌رسد.



شکل ۱۱: تاثیر زمان بر میزان جذب سولفات به وسیله IB و Al, Fe-PILB

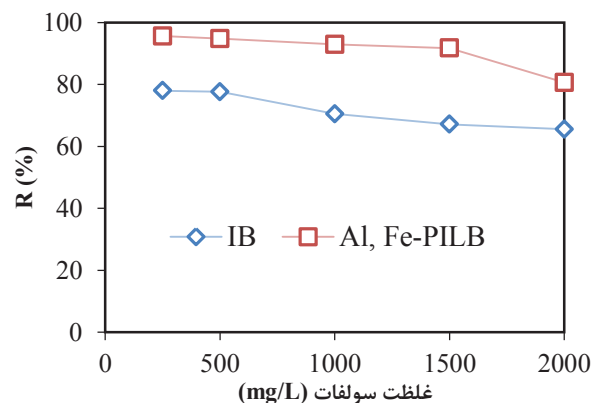
### ۳-۲-۴- تاثیر دمای محیط بر روی فرآیند جذب سولفات به وسیله IB و Fe-PILB و Al

برای بررسی تاثیر دما بر درصد حذف سولفات از محیط اسیدی و در راستای انجام مطالعات ترمودینامیکی، سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمایش جذب در غلظت سولفات ۱۵۰۰ میلی‌گرم/لیتر، زمان ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب ۲ گرم/لیتر در pH=۳ با سرعت همزنی ۳۰۰ rpm انجام گرفت. همان‌طور که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، افزایش دما موجب کاهش جذب سولفات شده است. این ویژگی به دلیل گرمازا بودن فرآیند جذب و عدم تاثیر افزایش دما بر راندمان جذب بوده است.

با ۸۳ و ۹۴ درصد به دست آمده است. با افزایش مقدار پیلارد نانو بنتونیت به ۴۰ گرم/لیتر تغییر زیادی در میزان جذب مشاهده نمی‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده با افزایش میزان بارگذاری تعداد سایت‌های فعال در دسترس برای حذف سولفات افزایش می‌یابد، بنابراین میزان حذف این آلاینده از پساب هم بیشتر خواهد بود، اما پس از مقدار ۱۰ گرم/لیتر به دلیل کاهش تعداد سایت‌های فعال که می‌تواند به علت تجمع ذرات Al, Fe-PILB باشد، بازیابی حذف سولفات کاهش یافته است. میزان بارگذاری بهینه برای Al, Fe-PILB در مقدار ۲ گرم/لیتر به دست آمد.

### ۳-۲-۲- تاثیر غلظت سولفات بر روی فرآیند جذب به وسیله IB و Fe-PILB و Al

تاثیر غلظت سولفات در محدوده ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ میلی‌گرم/لیتر بر میزان جذب آن بر روی IB و Al, Fe-PILB با مقدار جاذب ۲ گرم/لیتر در pH=۳ در مدت زمان ۶۰ دقیقه، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و سرعت همزنی ۳۰۰ rpm مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه تاثیر غلظت سولفات بر روی جاذب یاد شده در شکل ۱۰ نشان داده شده است که با افزایش غلظت به دلیل کم بودن سایت‌های فعال موجود بر روی جاذب و اشباع شدن حفرات، مقدار جذب کمی کاهش می‌یابد. در این pH به دلیل مثبت بودن سطح، امکان جذب آنیون‌های سولفات به دلیل احتمال تصادم بیشتر با سطح جاذب، دارای مقادیر بالایی است. ماکزیمم جذب برای Al, Fe-PILB در غلظت‌های ۲۵۰ تا ۱۵۰۰ میلی‌گرم/لیتر بیشتر از ۹۰ درصد بوده است.



شکل ۱۰: تاثیر غلظت سولفات بر روی فرآیند جذب به وسیله IB و Al, Fe-PILB

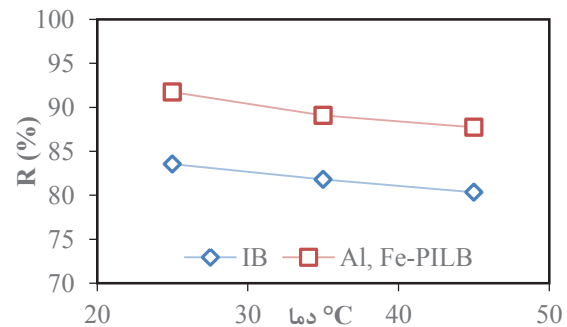
در نمونه Al, Fe-PILB به دلیل وجود گروه‌های فعال شامل اکسید آلومینیوم و آهن تمایل برای جذب آنیون‌ها با چگالی بار بالاتر و گونه آرسنیک، بیشتر بوده است.

### ۳-۳- ایزوترم جذب

چگونگی توزیع جذب‌شونده بین جاذب و فاز مایع در حالت تعادلی به عنوان تابعی از غلظت جذب‌شونده در دمای ثابت با استفاده از مدل‌های ایزوترم جذب سطحی انجام شد. هنگامی که جاذب در تماس با یک محلول از جذب‌شونده قرار گیرد، غلظت جذب‌شونده تا رسیدن به یک تعادل دینامیکی افزایش می‌یابد؛ در این حالت، توزیع کاملاً معینی از جذب‌شونده بین فازهای جامد و مایع حاصل می‌شود. مدل‌های جذبی قابلیت تعیین چگونگی برهمکنش بین ماده جذب‌شونده و جاذب را دارند. برای بررسی رفتار جاذب‌های مختلف در حذف آلاینده‌ها از چهار ایزوترم دو پارامتری لانگمویر<sup>۱۴</sup>، فرندلیچ<sup>۱۵</sup>، تمکین<sup>۱۶</sup> و دوینین-رادوشکوویچ<sup>۱۷</sup> استفاده شد. در مدل جذب لانگمویر فرض می‌شود که جذب، تک لایه‌ای است و سطح جاذب دارای مکان‌هایی با انرژی مساوی است. به این ترتیب که هر مولکول جذب‌شونده تنها به یک مکان اختصاص داده می‌شود. ایزوترم جذب چند لایه برای سطوح ناهمگن، به وسیله ایزوترم فروندلیچ بیان می‌شود. در ایزوترم تمکین، انرژی جذب به صورت رابطه خطی از پوشش سطح است و مطالعات نشان داده است که ایزوترم تمکین در یک بازه محدود از غلظت‌های یونی قابل استفاده است و توانایی آن در پیش‌بینی فرآیند جذب با افزایش غلظت ترکیبات کاهش می‌یابد. در مدل ایزوترمی دوینین-رادوشکوویچ، انرژی جذب (E) قابل محاسبه خواهد بود، به طوری که فیزیکی و شیمیایی بودن نوع واکنش نیز قابل تخمین است. با توجه به این مدل، اگر انرژی جذبی دارای مقادیر کمتر از ۸ کیلوژول بر مول باشد، جذب به صورت فیزیکی، برای مقادیر بین ۸ تا ۱۶ کیلوژول بر مول، جذب به صورت شیمیایی و یا تبادل یونی است و برای مقادیر بیشتر از ۱۶ کیلوژول بر مول جذب به صورت نفوذ درون ذره‌ای خواهد بود.

جدول ۳ مجموع معادلات و فرم خطی هر یک از روابط ایزوترمی را نشان می‌دهد. در این روابط:

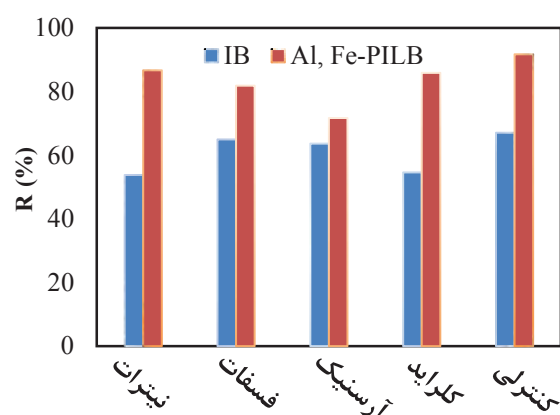
$Q_0$ : مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در زمان تعادل (میلی‌گرم/گرم)



شکل ۱۲: تاثیر دما بر میزان جذب سولفات به وسیله IB و Al, Fe-PILB

### ۳-۲-۵- تاثیر یون‌های رقابتی بر روی فرآیند جذب سولفات به وسیله IB و Al, Fe-PILB

تاثیر وجود یون‌های نیترات، فسفات، آرسنات و کلراید بر جذب سولفات به وسیله IB و Al, Fe-PILB در غلظت‌های ۰٫۰۱ مولار در مقایسه با شرایط کنترلی بدون وجود یون‌های رقابتی، مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش در غلظت سولفات ۱۵۰۰ میلی‌گرم/لیتر، زمان ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب ۲ گرم/لیتر در pH=۳، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با سرعت همزنی ۳۰۰ rpm انجام گرفت. مطابق آنچه در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود، یون‌های کلراید و نیترات بر روی نمونه IB و آرسنات و فسفات در نمونه Al, Fe-PILB بیشترین تاثیر را بر کاهش راندمان جذب سولفات به صورت واضح نشان می‌دهند. به این ترتیب که به دلیل رقابتی شدن جذب هر یک از آنیون‌ها با گونه آنیونی سولفات کاهش راندمان جذب مشهود بوده است.



شکل ۱۳: تاثیر یون‌های رقابتی بر جذب سولفات IB و Al, Fe-PILB

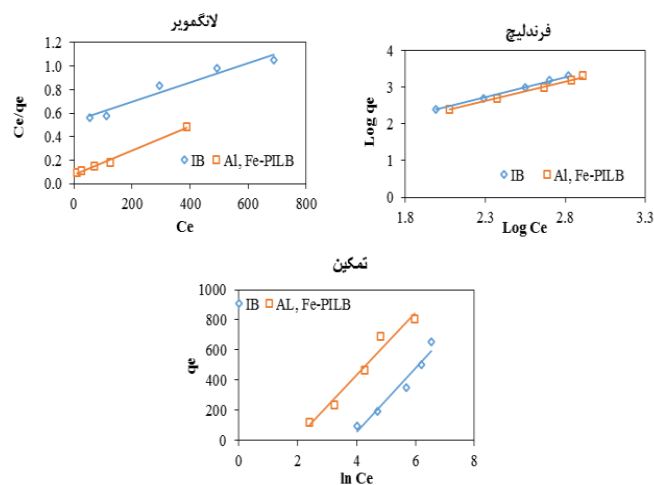
جدول ۳: مجموع معادلات و فرم خطی مدل‌های ایزوترمی

فرم خطی معادلات	معادلات	مدل‌های ایزوترمی
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m}$	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	لانگمویر
$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	فرن‌دلیچ
$q_e = \frac{RT}{h} \ln A + \frac{RT}{h} \ln C_e$	$q_e = \frac{RT}{h} \ln A C_e$	تمکین
$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	$q_e = e^{-\beta \varepsilon^2}$ $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$ $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	دوبینین-رادشکوویچ

یک مدل مناسب برای جذب با استفاده از IB است. با توجه به این‌که جذب بر روی Al, Fe-PILB هم از مدل لانگمویر و هم از مدل فرن‌دلیچ پیروی می‌کند، جذب بر روی آن‌ها به صورت تک لایه و همگن و هم به صورت چند لایه و ناهمگن است. برای نمونه ضریب همبستگی برای مدل فرن‌دلیچ بیشتر از مدل لانگمویر به دست آمده است؛ بنابراین جذب با استفاده از IB از ایزوترم فرن‌دلیچ تبعیت می‌کند و سطح آن ناهمگن است. همچنین جذب بر روی این جاذب به صورت چند لایه انجام می‌گیرد. ظرفیت جذب ماکزیم محاسبه شده از مدل لانگمویر برای IB برابر با ۱۰۰۰ و برای Al, Fe-PILB برابر با ۱۲۵۰ میلی‌گرم/گرم محاسبه شده است. با توجه به مقادیر ظرفیت جذب جاذب‌ها، ظرفیت جذب Al, Fe-PILB بیشتر از IB است و با مقدار کمی از

$C_e$ : غلظت تعادلی ماده جذب‌شده در محلول بعد از جذب سطحی (میلی‌گرم/لیتر)  
 $q_m$ : ظرفیت جذب (میلی‌گرم/گرم)  
 $k_L$ : ثابت لانگمویر (لیتر/میلی‌گرم) که از رسم نمودار  $C_e/q_e$  در مقابل  $C_e$  به دست می‌آید.  
 $k_f$ : ثابت فرن‌دلیچ مربوط به ظرفیت  $n$ : ثابت فرن‌دلیچ مربوط به شدت جذب [۳۵] است.

در مدل ایزوترمی تمکین، A ثابت باند تعادلی (لیتر/گرم)، RT/b ثابت مربوط به گرمای جذب (J/mol)، b ثابت تمکین، R ثابت جهانی گاز ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )، T دمای محیط در ۲۹۸ درجه کلوین. در مدل دوبینین-رادشکوویچ،  $\beta$  ثابت ضریب فعالیت مربوط به انرژی جذبی،  $\varepsilon$  پتانسیل پلانی و E انرژی آزاد میانگین جذب به ازای مولکول‌های جذب‌شونده هنگام انتقال از محلول به سطح جاذب است. داده‌های تجربی آنالیزها به وسیله مدل خطی ایزوترم‌های لانگمویر، فرن‌دلیچ، تمکین و دوبینین-رادشکوویچ بررسی شد. شکل ۱۴ ایزوترم جذبی مربوط به نمونه‌های بنتونیتی را نشان می‌دهد؛ همچنین نتیجه پارامترهای این مدل‌های ایزوترمی در جدول ۴ ارائه شد. ضریب همبستگی برای مدل‌های لانگمویر، فرن‌دلیچ، تمکین با استفاده از IB به ترتیب برابر با ۰.۹۹، ۰.۹۹ و ۰.۹۵ و برای Al, Fe-PILB به ترتیب برابر با ۰.۹۴، ۰.۹۹ و ۰.۹۶ به دست آمد، اما برای مدل دوبینین-رادشکوویچ ضریب همبستگی برای IB و Al, Fe-PILB مقادیر ۰.۸۲ و ۰.۷۹ را نشان داد که به دلیل عدم تطابق کافی از ارایه نتایج این مدل در این تحقیق صرف نظر شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، مدل لانگمویر



شکل ۱۴: مدل ایزوترم جذبی نمونه‌های IB و Al, Fe-PILB



جدول ۴: نتایج مربوط به پارامترهای محاسبه شده در مدل‌های ایزوترم جذبی

تمکین			فرندلیچ			لانگمویر			نمونه
R <sup>2</sup>	A	$\frac{RT}{b}$	R <sup>2</sup>	1/n	k <sub>f</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	q <sub>m</sub> (mg/g)	
۰٫۹۵	۰٫۰۲۴	۲۱۰٫۰۹	۰٫۹۹	۱٫۰۰	۱٫۵۸	۰٫۹۴	۰٫۹۲	۶۱۱	NB
۰٫۹۶	۰٫۱۴	۲۰۷٫۲۹	۰٫۹۹	۰٫۰۶۳	۱٫۵۱	۰٫۹۹	۰٫۸۷	۱۲۵	Al, Fe-PILB

سرعت‌های واکنش می‌دهد. در واقع سینتیک جذب با خواص فیزیکی و شیمیایی جذب و جذب شونده مرتبط است. در این پژوهش، از معادلات شبه درجه اول<sup>۱۸</sup> و شبه درجه دوم<sup>۱۹</sup> و معادله نفوذ درون ذره‌ای<sup>۲۰</sup> برای بررسی سینتیک جذب استفاده شده است؛ معادلات ریاضی و فرم خطی هر یک از روابط در جدول ۶ نشان داده شده است. با توجه به این روابط سینتیک جذب علاوه بر سطح جذب بر اساس نفوذ جذب‌شونده به درون فضاهای متخلخل و حفرات سطح جذب نیز بررسی شده است.

در این روابط:

$q_e$ : ظرفیت جذب جذب (mg/g) در حالت تعادل

$q_t$ : مقدار جذب شده در زمان t (mg/g)

$k_1$ : ثابت سرعت شبه درجه (min<sup>-1</sup>)

$k_2$ : ثابت سرعت جذب شبه درجه دوم (gmg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>)

است [۴۲].  $k_1$  ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای بر حسب mg/g. min و t زمان بر حسب min می‌باشد.

جدول ۶: معادلات و پارامترهای مربوط به مدل‌های سینتیکی

پارامترها	معادلات	مدل‌های سینتیکی
$q_e$ (mg/g) $k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	شبه درجه اول
$q_e$ (mg/g) $k_1$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	شبه درجه دوم
$k_d$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$q_t = K_d t^{1/2} + C$	نفوذ درون ذره‌ای

داده‌های تجربی آنالیزها، به وسیله سینتیک درجه اول و دوم بررسی و در شکل ۱۵ نشان داده شدند. نتیجه پارامترهای

این جذب، می‌توان مقدار زیادی از سولفات را حذف کرد. مقدار 1/n از مدل فرندلیچ برای Al, Fe-PILB ۰٫۰۶۳ به دست آمد که نشان‌دهنده مطلوب بودن فرآیند جذبی برای این جذب در مقایسه با IB با مقدار ۱٫۰۰ است.

جدول ۵ ظرفیت جذبی انواع جذب‌های به کار رفته در زمینه حذف سولفات را برای بررسی عملکرد Al, Fe-PILB نشان می‌دهد. در این جدول یک مقایسه کلی از ظرفیت جذبی انواع جذب تحت pH های مختلف انجام شده است، به دلیل تنوع جذب و پارامترهایی مانند غلظت جذب، زمان تماس، دما و غلظت سولفات امکان مقایسه مستقیم وجود نخواهد داشت. ظرفیت جذبی حداکثر به دست آمده برای Al, Fe-PILB در مقایسه با سایر جذب‌ها دارای مقادیر بالاتری است.

جدول ۵: ظرفیت جذب سولفات در جذب‌های مختلف

منبع	q <sub>m</sub> (mg/g)	pH	جذب
[۳۶]	۷٫۷	۵٫۷	γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
[۳۷]	۸۷۰	۷	Zn-Al-LDH
[۳۸]	۰٫۹	۱	TiO <sub>2</sub>
[۳۹]	۱٫۴	۴٫۱	خاک
[۴۰]	۰٫۱۴ (mmol/g)	۴	خاکستر آتشفشانی
[۴۱]	۲٫۰۶	۶٫۲	خاک ماسه‌ای
مطالعه حاضر	۱۲۵۰	۳	Al, Fe-PILB

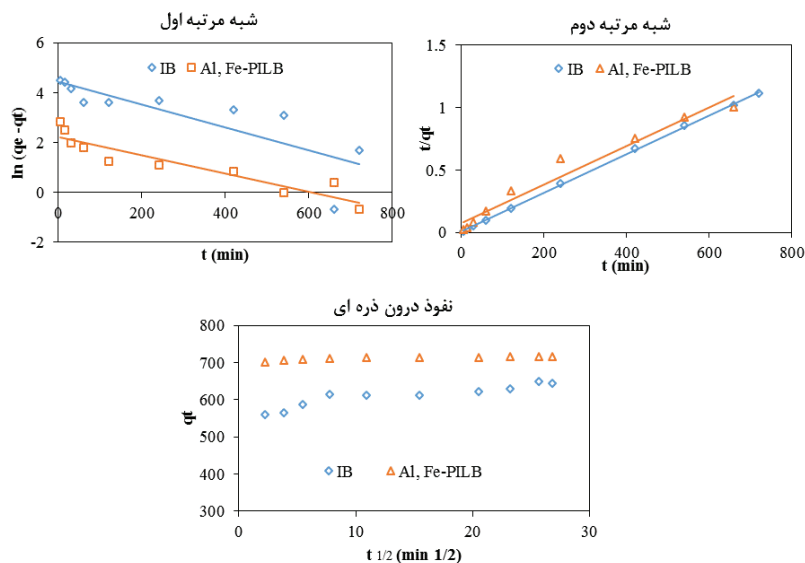
### ۳-۴- سینتیک جذب

سینتیک جذب شامل تخمین مقدار یون جذب‌شونده در طول زمان فرآیند جذبی است، به طوری که مسیرهای واکنش در طول زمان رسیدن به تعادل را توضیح می‌دهد. در مقایسه با تعادل شیمیایی، اطلاعاتی درباره مسیرها و

می‌شود، فاز اول که عدم گذر از مبدا رگرسیون خطی را برای این نقاط نشان می‌دهد که در واقع موید نفوذ به لایه مرزی خواهد بود؛ همچنین مقادیر غیر صفر برای عرض از مبدا که ضخامت لایه مرزی را مشخص می‌کند. در فاز دوم نفوذ به صورت درون ذره‌ای، جذب‌شونده از سطح به عمق نفوذ خواهد کرد. نتایج حاصل از این مدل سینتیکی در جدول ۷ نشان داده شده است. اما آنچه مشخص است علاوه بر جذب سطحی، نفوذ به داخل حفرات با امکان جذب به صورت تبادل یونی و کمپلکس‌سازی تعیین کننده مکانیزم حذف سولفات از محیط اسیدی خواهد بود.

برای تعیین بیشترین تطابق بین مدل‌های سینتیکی ارایه شده با نتایج آزمایشگاهی در کنار ضریب همبستگی، انحراف استاندارد (SD) با توجه به رابطه ۳ قابل محاسبه است. به این صورت که بالاترین مقدار برای  $R^2$  و کمترین مقدار برای SD

مربوط به سینتیک درجه اول، پارامترهای مربوط به سینتیک درجه دوم و معادله نفوذ درون ذره‌ای نیز در جدول ۷ ارائه گردیده است. براساس یافته‌ها، در فرآیند جذب بر روی IB و Al, Fe-PILB، ضریب همبستگی برای سینتیک شبه درجه اول به ترتیب برابر با ۰٫۶۷ و ۰٫۸۷ و سینتیک شبه درجه دوم به ترتیب برابر با ۰٫۹۷ و ۰٫۹۹ است، بنابراین معادله سینتیک شبه درجه دوم یک مدل مناسب برای جذب سولفات بر روی هر دو جاذب است و جذب شیمیایی مرحله محدودکننده فرآیند است که برای ارزیابی سرعت واکنش استفاده از این مدل پیشنهاد می‌شود، بنابراین می‌توان گفت که واکنش جذب در دو مرحله انجام می‌گیرد. مرحله اول که سریع اتفاق می‌افتد و مرحله دوم که کندتر است و زمان بیشتری در طول فرآیند نیاز دارد. همان طور که در شکل ۱۵ مشاهده می‌شود، مدل نفوذ درون ذره‌ای دو فاز را شامل

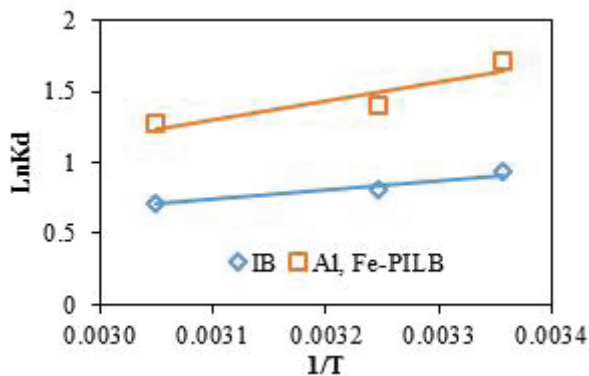


شکل ۱۵: منحنی نتایج حاصل از معادلات سینتیکی فرآیند جذب سولفات به وسیله IB و Al, Fe-PILB

جدول ۷: نتایج حاصل معادلات سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای

نفوذ درون حفره ای			شبه درجه دوم				شبه درجه اول				نمونه
$R^2$	C	$K_{sd}$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	SD (%)	$q_{e(cal)}$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) $\times 10^{-4}$	SD (%)	$q_{e(cal)}$ (mg/g)	$R^2$	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $\times 10^{-3}$	
۰٫۹۶	۵۳۲٫۶۱	۱۰٫۱۱	۰٫۱۶	۶۲۵	۰٫۹۹	۳٫۲۰	۱٫۶۵	۸۳٫۹۴	۰٫۶۷	۴٫۶۰	NB
۰٫۹۰	۶۹۶٫۶۱	۲٫۰۳	۰٫۲۵	۶۶۶	۰٫۹۷	۲٫۸۰	۲٫۴۵	۹٫۳۴	۰٫۸۷	۳٫۷۰	Al, Fe-PILB

جدول ۸ قابل مشاهده است. با توجه به این روابط، منفی بودن مقادیر عددی انرژی آزاد گیبس، نشان دهنده این است که عمل جذب سولفات برای جاذبها کاملاً خود به خودی بوده است.



شکل ۱۶: منحنی ترمودینامیک جذب سولفات برای نمونه‌های IB و Al, Fe-PILB

جدول ۸: مقادیر محاسبه شده پارامترهای ترمودینامیکی و انرژی آزاد گیبس

نمونه	دما °C	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/K)
NB	۲۵	-۲,۳۰	-۵,۶۴	-۱۱,۳۵
	۳۵	-۲,۰۷		
	۴۵	-۱,۸۸		
Al, Fe-PILB	۲۵	-۴,۲۴	-۱۱,۱۲	-۲۳,۶۱
	۳۵	-۳,۴۸		
	۴۵	-۳,۱۶		

مقدار مثبت برای نشان‌دهنده گرماگیر و مقدار منفی نشان‌دهنده گرمازا بودن فرآیند جذب یون فلزی است به طوری که با افزایش دما میزان  $K_d$  کاهش یافته است. مقادیر مثبت در این رابطه نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی در سطح جامد و محلول و تغییرات ساختاری در جاذب و جذب‌شونده به دلیل برگشت‌ناپذیر بودن عمل جذب است، اما در اینجا مقادیر منفی نشان‌دهنده کاهش درجه آزادی فرآیند جذبی در سطح جامد و محلول است و هنوز تغییرات ساختاری ایجاد نشده است. در این رابطه هر چه تغییرات آنتالپی بیشتر باشد، فرآیند جذب به دما حساس‌تر است، بنابراین نمونه پیلارد شده دارای حساسیت دمایی بیشتری نسبت به نمونه اولیه است، اما آنچه مسلم است افزایش دما تاثیر چندانی بر افزایش درصد حذف

بهترین مدل سینتیکی را بیان می‌کند:

$$SD(\%) = \frac{100}{n-1} \sum \frac{(q_{e(exp)} - q_{e(cal)})^2}{q_{e(exp)}} \quad (3)$$

که در آن:

n: تعداد نقاط مورد آزمایش

$q_{e(cal)}$  و  $q_{e(exp)}$ : ظرفیت جذب جاذب از داده‌های آزمایشگاهی و محاسبه شده (mg/g) در حالت تعادل است.

### ۳-۵- ترمودینامیک جذب

پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب مانند انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی کمک موثری در شناخت هر چه بهتر عملکرد بین جاذب و جذب‌شونده‌اند، به طوری که امکان پذیری و خود به خودی بودن فرآیندها، گرماگیر و گرمازا بودن واکنش‌ها را تعیین می‌کنند. برای تعیین انرژی آزاد گیبس (در حالت استاندارد) از رابطه گیبس در دمای ثابت، مطابق روابط ۴ تا ۶ محاسبه می‌شود [۴۳]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (5)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (6)$$

که در این روابط:

$K_d$ : ضریب تفکیک جذب (mg/L)

Ce: غلظت تعادلی سولفات جذب شده بر روی IB و Al, Fe-PILB (mg/g)

$q_e$ : ظرفیت جذب در حالت تعادلی است.

به این ترتیب با استفاده از معادله وانت هوف (رابطه ۷) مقادیر مربوط به آنتالپی  $\Delta H^0$  و آنتروپی  $\Delta S^0$  در حالت استاندارد قابل محاسبه خواهند بود.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (7)$$

نتایج حاصل از مطالعات ترمودینامیکی در شکل ۱۶ و

سولفات نداشته است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

روش نوین در سنتز پیلارد نانو بنتونیت (Al, Fe-PILB) که مبتنی بر استفاده از هر دو تکنولوژی اولتراسونیک و مایکروویو در هر دو مرحله تهیه محلول پیلارینگ و مرحله‌جانمایی بوده است. همچنین از سوسپانسیون رسی با درصد جامد ۶۰ درصد در مرحله‌جانمایی استفاده شده که موجب کاهش مصرف آب و زمان سنتز جاذب مورد نظر شده است.

نتایج حاصل از ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن نشان داد که حجم و سطح مخصوص مربوط به میکرو حفره‌ها و مزو حفره‌ها در نتیجه فرآیند پیلارینگ افزایش یافته است. با توجه به نتایج UV-Vis یون‌های  $Fe^{3+}$  در مکان‌های اکتاهدرال/ تتراهدرال مربوط به ساختار کگین در محلول پیلارینگ به خوبی جانشین شده‌اند که این نتایج حاکی از تشکیل پیلاردهایی از مخلوط آهن و آلومینیوم است. بر اساس نتایج حاصل از آنالیز XRD مشخص شد که در نتیجه فرآیند جانمایی لایه‌های نانو بنتونیت به خوبی باز شده و امکان قرارگیری پلی‌اکسو کاتیون‌های آهن و آلومینیوم را فراهم کرده است که این موجب کاهش شدت پیک اصلی مربوط به نانو بنتونیت و افزایش فاصله بنیادی (d001) شده است. همانطور که در تصاویر مربوط به آنالیز FESEM هم نشان داده شد، قرارگیری این گونه‌های پلی‌اکسو کاتیونی موجب تخریب ساختاری و انباشت لایه‌های رسی در نانو بنتونیت نشده است و ساختار کلی نانو بنتونیت را حفظ کرده است. نتایج حاصل از آنالیز FTIR هم نشان داد که ساختار اولیه نمونه بنتونیتی حتی پس از فرآیند پیلارینگ حفظ شده است و تنها به دلیل انجام کلسیناسیون از شدت مربوط به پیک گروه‌های OH کاسته شده است.

نتایج حاصل از مطالعه جذب تعادلی در حذف سولفات از محیط آبی تحت شرایط زهاب اسیدی معدن ( $pH=3$ ) نشان داد که غلظت جاذب، غلظت سولفات و تغییرات دما بر روی مکانیزم جذب تاثیر گذارند و مهمترین پارامتر، تاثیر یون‌های همراه در محلول حاوی سولفات است، به طوری که یون‌های کلراید و نیترات بر روی نمونه IB، همچنین آرسنات و فسفات بر روی نمونه Al, Fe-PILB بیشترین تاثیر را در کاهش راندمان جذب سولفات داشته‌اند.

داده‌های جذبی از ایزوترم‌های فرن‌دلیچ، لانگمویر و تمکین پیروی می‌کند که نشان‌دهنده فرآیند جذب هم به صورت

فیزیکی و هم شیمیایی و به صورت چند لایه است. بیشترین ظرفیت جذب تخمینی برای Al, Fe-PILB برابر با ۱۲۰۰ میلی‌گرم/گرم است. بر اساس مطالعات سینتیکی مدل شبه مرتبه دوم بر اساس ضریب همبستگی بالاتر از ۰/۹۹ دارای بیشترین تطابق است، بنابراین می‌توان گفت که واکنش جذب به صورت شیمیایی بوده و در دو مرحله انجام گرفته است که مرحله اول به صورت سریع و مرحله دوم کندتر بوده و زمان بیشتری در طول فرآیند را به خود اختصاص داده است. همچنین نمونه Al, Fe-PILB از مدل نفوذ درون ذره‌ای پیروی کرده است و مکانیزم پیشنهادی برای این جاذب علاوه بر جذب سطحی، نفوذ به داخل حفرات با امکان جذب به صورت تبادل یونی و کمپلکس‌سازی بوده است. با توجه به داده‌های ترمودینامیکی، منفی بودن انرژی آزاد گیبس نشان دهنده خود به خودی بودن واکنش، منفی بودن آنتالپی نشان دهنده گرمازا بودن آن و عدم تاثیر افزایش دما بر حذف سولفات است.

#### ۵- مراجع

- [1] Simate, G. S., and Ndlovu S. (2014). "Acid mine drainage: Challenges and opportunities". Journal of Environmental Chemical Engineering, 2(3): 1785-1803.
- [2] Gitari, W. M. (2014). "Attenuation of metal species in acidic solutions using bentonite clay: implications for acid mine drainage remediation". Toxicological & Environmental Chemistry, 96(2): 201-217.
- [3] Tang, W., He, D., Zhang, C., and Waite, T. D. (2017). "Optimization of sulfate removal from brackish water by membrane capacitive deionization (MCDI)". Water Research, 121: 302-310.
- [4] Benatti, C. T., Tavares, C. R. G., and Lenzi, E. (2009). "Sulfate removal from waste chemicals by precipitation". Journal of Environmental Management, 90(1): 504-511.
- [5] Kaksonen, A. H., Franzmann, P. D., and Puhakka, J. A. (2003). "Performance and ethanol oxidation kinetics of a sulfate-reducing fluidized-bed reactor treating acidic metal-containing wastewater". Biodegradation, 14(3): 207-217.
- [6] Maree, J. P., Strobos, G., Greben, H., Netshidaulu, E., Steyn, E., Christie, A., Günther, P., and Waanders, F. B. (2004). "Treatment of acid leachate from coal discard using calcium carbonate and biological sulphate removal". Mine Water and the Environment, 23(3): 144-151.
- [7] Cogho, V., and van Niekerk. A. (2009). "Optimum coal

- [19] Molina, C., Casas, J., Pizarro, A. H., and Rodriguez, J. J. (2011). "Pillared Clays as green chemistry catalysts: application to wastewater treatment". Clay: Types, Properties and Uses, 435-474.
- [20] Cool, P., and Vansant, E. (1998). "Pillared clays: preparation, characterization and applications". In Synthesis, Springer, 265-288.
- [21] Miri, B., Bergaoui, L., and Ghorbel, A. (2011). "Synthesis and characterization of Al-pillared montmorillonite in presence of Mn (II)". Applied Clay Science, 53(4): 691-695.
- [22] Gil, A., Korili, S. A., Trujillano, R., and Vicente, M. A. (Eds.) (2010). "Pillared clays and related catalysts". Springer Science & Business Media, pp. 522.
- [23] Olaya, A., Moreno, S., and Molina, R. (2009). "Synthesis of pillared clays with Al13-Fe and Al13-Fe-Ce polymers in solid state assisted by microwave and ultrasound: Characterization and catalytic activity". Applied Catalysis A: General, 370(1-2): 7-15.
- [24] Klopogge, J. T., Duong, L. V., and Frost, R. L. (2005). "A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels". Environmental Geology, 47(7): 967-981.
- [25] Olaya, A., Moreno, S., and Molina, R. (2009). "Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation". Catalysis Communications, 10(5): 697-701.
- [26] Sanabria, N. R., Centeno, M. A., Molina, R., and Moreno, S. (2009). "Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: synthesis and catalytic activity". Applied Catalysis A: General, 356(2): 243-249.
- [27] Tomul, F. (2011). "Effect of ultrasound on the structural and textural properties of copper-impregnated cerium-modified zirconium-pillared bentonite". Applied Surface Science, 258(5): 1836-1848.
- [28] Tomul, F. (2016). "The effect of ultrasonic treatment on iron-chromium pillared bentonite synthesis and catalytic wet peroxide oxidation of phenol". Applied Clay Science, 120: 121-134.
- [29] Novikova, L., Philippe, A., Claude, F., Gregory Chatel, F., Jérôme, and Larisa, B. (2016). "Effect of low frequency ultrasound on the surface properties of natural aluminosilicates". Ultrasonics sonochemistry, 31: 598-609.
- [30] Sassi, H., Gwendoline, L., Hédi, B. A., Abdelaziz, G., Mohamed, R. J., and Jacques, B. (2018). "Wastewater treatment by catalytic wet air oxidation process over mine water reclamation project". International Mine Water Conference, Pretoria, South Africa, 415-430.
- [8] Ferreira, B. C. S., Lima, R. M. F., and Leão, V.A. (2011). "Remoção de sulfato de efluentes industriais por precipitação". Eng Sanit Ambient, 16(4): 361-368.
- [9] Ford, R. G., Scheinost, A. C., and Sparks, D. L. (2001). "Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces". Advances in Agronomy, 74(4): 41-62.
- [10] Ishiguro, M., and Nakajima, T. (2000). "Hydraulic conductivity of an allophanic Andisol leached with dilute acid solutions". Soil Science Society of America Journal, 64(3): 813-818.
- [11] Ishiguro, M., Nakaishi, K., and Nakajima, T. (2003). "Saturated hydraulic conductivity of a volcanic ash soil affected by repulsive potential energy in a multivalent anionic system". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 230(1-3): 81-88.
- [12] Peak, D., Ford, R. G. and Sparks, D. L. (1999). "An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite". Journal of Colloid and Interface Science, 218(1): 289-299.
- [13] Wijnja, H., and Schulthess, C. P. (2000). "Vibrational spectroscopy study of selenate and sulfate adsorption mechanisms on Fe and Al (hydr) oxide surfaces". Journal of Colloid and Interface Science, 229(1): 286-297.
- [14] Chen, ong-gui, Yong, H. E., Ye, W., Sui, W., and Xiao, M. (2013). "Effect of shaking time, ionic strength, temperature and pH value on desorption of Cr(III) adsorbed onto GMZ bentonite". Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 23(11): 3482-3489.
- [15] Atia, A. A. (2008). "Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite". Applied Clay Science, 41(1-2): 73-84.
- [16] Taha, A. A., Shreadah, M. A., Ahmed, A. M., and Heiba, H. F. (2016). "Multi-component adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) onto Egyptian Na-activated bentonite; equilibrium, kinetics, thermodynamics, and application for seawater desalination". Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(1): 1166-1180.
- [17] Sen, T. K., and Gomez, D. (2011). "Adsorption of zinc (Zn<sup>2+</sup>) from aqueous solution on natural bentonite". Desalination, 267(2-3): 286-294.
- [18] Heller-Kallai, L. (2013). "Thermally Modified Clay Minerals, in Developments in Clay Science". Developments in Clay Science, 1: 289-308.



- Andosols*". Geoderma, 136(3-4): 716-722.
- [41] Khan, M. N., and Zareen, U. (2006). "Sand sorption process for the removal of sodium dodecyl sulfate (anionic surfactant) from water". Journal of Hazardous Materials, 133(1-3): 269-275.
- [42] Li, W. G., Gong, X. J., Wang, K., Zhang, X. R., and Fan, W. B. (2014). "Adsorption characteristics of arsenic from micro-polluted water by an innovative coal-based mesoporous activated carbon". Bioresource Technology, 165: 166-173.
- [43] Pimentel, P. M., Melo, M. A. F., Melo, D. M. A., Assuncao, A. L. C., Henrique, D. M., Silva Jr, C. N., and Gonzalez, G. (2008). "Kinetics and thermodynamics of Cu (II) adsorption on oil shale wastes". Fuel Processing Technology, 89(1): 62-67.
- Al-Fe pillared clays synthesized using microwave irradiation*". Frontiers of Environmental Science & Engineering, 12(1): 2.
- [31] Magriotis, Z. M., Leal, P. V., Priscila, F., Papini, R. M., Viana, P. R., and Arroyo, P. A. (2014). "A comparative study for the removal of mining wastewater by kaolinite, activated carbon and beta zeolite". Applied Clay Science, 91: 55-62.
- [32] Liu, Y. N., Dong, C., Wei, H., Yuan, W., and Li, K. (2015). "Adsorption of levofloxacin onto an iron-pillared montmorillonite (clay mineral): kinetics, equilibrium and mechanism". Applied Clay Science, 118: 301-307.
- [33] Timofeeva, M. N., Khankhasaeva, S. T., Chesalov, Y. A., Tsybulya, S. V., Panchenko, V. N., and Dashinamzhilova, E. T. (2009). "Synthesis of Fe, Al-pillared clays starting from the Al, Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties". Applied Catalysis B: Environmental, 88(1-2): 127-134.
- [34] Manohar, D., Noeline, B., and Anirudhan, T. (2006). "Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase". Applied Clay Science, 31(3-4): 194-206.
- [35] Mohapatra, D., Mishra, D., Chaudhury, G. R., and Das, R. P. (2007). "Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature". Korean Journal of Chemical Engineering, 24(3): 426-430.
- [36] Wu, C. H., Kuo, C. Y., Lin, C. F., and Lo, S. L. (2002). "Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate, selenate, and selenite using a Freundlich-type multi-component isotherm". Chemosphere, 47(3): 283-292.
- [37] Sadik, R., Lahkale, R., Hssaine, N., ElHatimi, W., Diouri, M., and Sabbar, E. (2015). "Sulfate removal from wastewater by mixed oxide-LDH: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies". Journal of Material Environment and Science, 6(10): 2895-2905.
- [38] Horányi, G. (2003). "Investigation of the specific adsorption of sulfate ions on powdered TiO<sub>2</sub>". Journal of Colloid and Interface Science, 261(2): 580-583.
- [39] Alves, M. and Lavorenti, A. (2004). "Sulfate adsorption and its relationships with properties of representative soils of the São Paulo State, Brazil". Geoderma, 118(1-2): 89-99.
- [40] Delfosse, T., Delmelle, P., and Delvaux, B. (2006). "Sulphate sorption at high equilibrium concentration in
- 
- <sup>1</sup> Acid mine drainage  
<sup>2</sup> Acidithiobacillus ferrooxidans  
<sup>3</sup> Leptospirillum ferrooxidans  
<sup>4</sup> gypsum  
<sup>5</sup> Ettringite  
<sup>6</sup> Pillared clay  
<sup>7</sup> Aging  
<sup>8</sup> Intercalation  
<sup>9</sup> Schomburg  
<sup>10</sup> Merck  
<sup>11</sup> Bower  
<sup>12</sup> Brunauer–Emmett–Teller  
<sup>13</sup> International union of pure and applied chemistry  
<sup>14</sup> Langmuir  
<sup>15</sup> Freundlich  
<sup>16</sup> Temkin  
<sup>17</sup> Dubinin-radushkevich  
<sup>18</sup> Pseudo-first order  
<sup>19</sup> Pseudo-second order  
<sup>20</sup> Intraparticle diffusion