محور مقاله :فناوریهای نوین در علوم خاک

اثر دما، pH محلول و نانو رس مونت موریلونیت در جذب سولفات از آب

بهناز طاهری نیا[۱]، شهریار مهدوی*[۲]، امیر حسین سیاح زاده[۳]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد منابع آب، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ایران.

[۲] دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ایران.

[۳] استادیار گروه عمران ، دانشکده عمران و معماری، دانشگاه ملایر، ایران.

چکیده

سولفات یک آنیون مهم در آب‌های طبیعی که عمدتا از فرآیندهای هوادیدگی شیمیایی مواد معدنی حاوی سولفور و اکسیداسیون سولفید بدست می آید. لذا در این پژوهش حذف یون سولفات توسط نانو رس مونت‌موریلونیت از آب و تعیین اثر pH و اثر دما برای تعیین شرایط بهینه به منظور کنترل غلظت سولفات مورد بررسی قرار گرفت. سپس ایزوترم های جذب سولفات مورد بررسی قرار گرفت.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که حذف سولفات در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برابر با ۳/۵۴ میلی‌گرم بر گرم (۳۵/۴ درصد) بیش‌ترین مقدار بود. همچنین بر اساس داده های ترمودینامیکی واکنش جذب خود به خودی بود. همچنین در بررسی اثر pH، بیش‌ترین حذف سولفات در pH=۳ برای نانو رس مونت‌موریلونیت ۲/۳ میلی‌گرم بر گرم (۲۷/۸ درصد) در شرایط بهینه بدست آمد. با توجه به نتایج بدست آمده در این تحقیق حذف سولفات با استفاده از نانو رس مونت‌موریلونیت با مدل لانگ‌مویر با ضریب همبستگی (R^2=۰/۹۶) بیش‌ترین برازش را داشت که نشان‌دهنده سطوح جذبی همگن و یک لایه بود. همچنین ماکزیمم جذب نانو رس مونت‌موریلونیت ۹/۷ میلی‌گرم بر گرم ($SO_4^=$-S) برآورد گردید که این نتایج نشان‌دهنده مؤثر بودن نانو رس مونت‌موریلونیت در حذف سولفات از آب بود.

کلمات کلیدی: سولفات، ایزوترم، آنتالپی، آنتروپی، جذب

مقدمه

یون سولفات ترکیبی از سولفور و اکسیژن بوده و به عنوان بخشی از مواد معدنی طبیعی، در ترکیبات بعضی از خاک‌ها و سنگ‌ها یافت می‌شود (Pubchem, 2017). منبع طبیعی سولفات از فعالیت‌های انسانی عمدتاً شامل فاضلاب صنایع کاغذ سازی، نساجی، کودهای شیمیایی، پلاستیک‌سازی

و استخراج زغال سنگ از معدن است (Taita et al., 2009). یون سولفات ترکیبی از سولفور و اکسیژن بوده و به عنوان بخشی از مواد معدنی طبیعی، در ترکیبات بعضی از خاک‌ها و سنگ‌ها یافت می‌شود (Pubchem, 2017). همچنین سولفات همانند سایر مواد معدنی دیگر می‌تواند باعث بروز لایه‌های فلس مانند در دستگاه‌های صنعتی و لوله‌های انتقال آب شود. کاهش قدرت پاک کنندگی شوینده‌ها، کاهش کیفیت رنگ و ایجاد لک بر روی محصول یا لباس از دیگر معضلات ناشی از غلظت بالای این ماده در آب مورد استفاده است (Iakovleva et al., 2015). امروزه تأمین آب پاک با کیفیت مطلوب یکی از مشکلات اصلی بشر است (Yousue. 2001). وجود غلظت بالای سولفات یون در برخی از پساب‌های صنعتی و شهری، استفاده مجدد از پساب را با مشکل مواجه می‌سازد. در غلظت بالا، اثر ملین سولفات در انسان باعث ابتلا به اسهال اسمزی می‌شود (Stepnow et al., 2002). بررسیها به منظور حذف سولفات از راه جذب سطحی به ویژه با استفاده از نانو ذرات بسیار اندک است. ما و همکاران (۲۰۱۹) با استفاده از نانو کمپوزیت های ادام به حذف سولفات نمودند (Ma. 2019). هونگ و همکاران (۲۰۱۷) با استفاده از کربن فعال اصلاح شده اقدام به حذف سولفات کردند. ظرفیت جذب برحسب گوگرد ۱۴/۷ میلی گرم بر گرم بدست آمد (Hong. 2017) . گائو و همکاران (۲۰۱۸) از سلولز ساده و اصلاح شده جهت حذف همزمان مس و سولفات استفاده کردند (Gao. 2018) .لذا این تحقیق به منظور بررسی امکان حذف سولفات از آب با مطالعه فاکتور های موثر در حذف سولفات شامل اثر دما و pH و ایزوترم های جذب با نانو رس مونت موری لونایت انجام شد.

مواد و روش‌ها

جاذب نانو رس مونت‌موریلونیت از شرکت Sigma- ALDRICE خریداری شد. مونت‌موریلونیت به‌خاطر پتانسیل بالای جذب آب و در نتیجه انجام عمل تعویض یونی می‌تواند کاتیون‌های آلی (مانند آفت‌کش‌ها، رنگبری، مواد فعال سطحی، فنولها، شوینده‌ها) و کاتیون‌های غیر آلی مانند فلزات سنگین (Ni^{2+}، Cu^{2+}، Ag^{+}، CO^{2+}) را جذب کند و در مقایسه با سایر خاک‌هاس رسی مرجع مانند کوارتز، کربنات‌کلسیم، کائولینت و ایلیت این عمل را بهتر انجام می‌دهد . (Krishna et al., 2008)

۱) بررسی اثر دما برروی میزان جذب:

مقدار ۰/۰۲۵ از نانو رس مونت‌موریلونیت وزن شد، مقدار ۱۲/۵ سی‌سی از محلول ۲۰میلی گرم بر لیتر سولفات با پ‌هاش اصلی محلول به آن اضافه شد و به مدت ۱۸۰ دقیقه در دامنه دمایی ۱۵ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد در حالت تعادل قرار گرفت و غلظت سولفات تعادلی اندازه‌گیری شد. برای بررسی ماهیت جذب از معادلات ترمودینامیکی زیر استفاده می‌شود.

$$G\Delta^\circ = - dknLTR \qquad (۱)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad (۲)$$

R: ثابت گازها و برابر ۸/۳۱۱ (ژول بر مول در درجه کلوین)، T: دما بر حسب کلوین، Kd: ضریب توزیع (لیتر بر گرم) که وابسته به غلظت است، ΔG°: انرژی آزاد گیپس (کیلوژول بر مول) می‌باشد. اگر در این معادله ΔG° منفی باشد واکنش خودبه‌خودی است و اگر مثبت باشد واکنش برای انجام به‌انرژی نیاز دارد و واکنش غیر خودبه‌خودی است و نیاز به محرک خارجی دارد. ΔS°: (ژول بر مول در کلوین) برابر با تغییرات آنتروپی و مثبت بودن آن نشان از افزایش بی‌نظمی و منفی بودن آن کاهش بی‌نظمی را نشان می‌دهد. و ΔH° (کیلوژول بر مول) برابر با تغییرات آنتالپی می‌باشند و منفی بودن این پارامتر نشان از گرمازا بودن واکنش و مثبت بودن مقدار آن بیانگر گرماگیر بودن واکنش است (Azari et al., 2014)

۲) تأثیر pH بر حذف سولفات

برای بررسی اثر pH در حذف سولفات، ۲۰ cc از محلول جذب شونده ۲۰ میلی‌گرم در لیتر (گوگرد) ($SO_4^=$-S) (معادل ۶۰ میلی گرم بر لیتر سولفات) در pH های ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷و ۸ تهیه کرده و بعد از به حجم رساندن، ۱۲/۵ cc از pH ۲ تا ۸ به ۰/۰۲۵ گرم از نانو جاذب رس مونت-موریلونیت به مدت ۲۴ ساعت (یک ساعت اول و آخر شیک) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نمونه‌ها در انکوباتور قرار داده و محلول تعادلی را سانتریفیوژ کرده و میزان حذف سولفات برای جاذب مورد نظر محاسبه شد.

ایزوترم جذب:

بعد از انجام آزمایشات بهینه‌سازی جذب بر اساس pH بهینه و دما مقدار ۰/۰۱۲۵ گرم از جاذب مونت‌موریلونیت وزن شد مقدار مشخصی از محلول با غلظت‌های مشخص ۰ تا ۲۵ میلی‌گرم در لیتر گوگرد (۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵) با pH=۳ به آن اضافه شد و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان تعادل ۹۰ min قرار گرفت و بعد غلظت سولفات تعادلی اندازه گیری و مقدار جذب محاسبه شد. در این مطالعه از دو مدل فروندلیچ و لانگ‌مویر برای توصیف داده‌های جذب استفاده شد که به صورت زیر می‌باشد:

شکل خطی معادله لانگ‌مویر در فرمول شماره ۳ ارائه شده است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left[\frac{1}{K_1 q_m}\right] + \frac{C_e}{q_m} \qquad (۳)$$

که در آن C_e غلظت تعادلی ماده حل‌شونده در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_e ماده جذب شونده بر حسب میلی‌گرم در گرم جاذب و k_l نشان‌دهنده ثابت لانگ‌مویر بر حسب لیتر بر گرم است (mahdavi et al., 2012).

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n}\log C_e \qquad (۴)$$

مدل لانگ‌مویر در جذب همگن استفاده می‌شود، بنابراین هر یک از مولکول‌ها برای جذب به انرژی فعال‌سازی نیاز دارند. معادله فروندلیچ یک مدل جذب سطحی تجربی می‌باشد. شکل خطی معادله فروندلیچ در فرمول معادله ۴ ارائه شده است، که در آن C_e و q_e همانند معادله لانگ‌مویر و n و

k_f ثابت‌های فروندلیچ می‌باشند (mahdavi et al., 2012). در مدل فروندلیچ فرض بر جذب چند لایه، با توزیع غیر یکنواخت جذب گرما و جذب بر روی سطوح ناهمگن است.

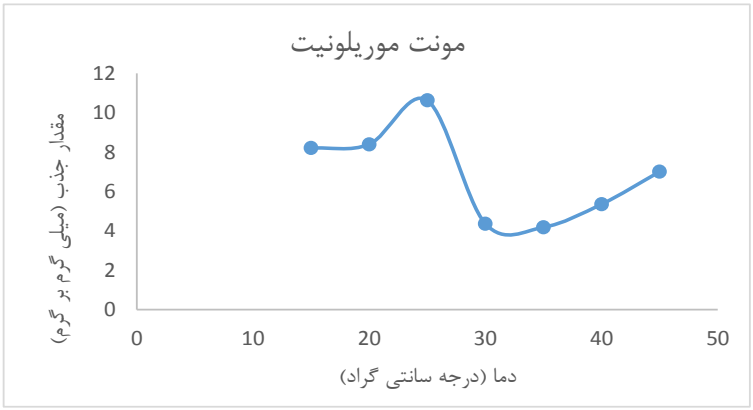
بحث و نتایج:

اثر دما برجذب سولفات توسط نانو رس مونت‌موریلونیت در شکل (۱) مشاهده می‌شود. با افزایش دما مقدار جذب سولفات در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بیش‌ترین مقدار جذب برابر با ۳/۵۴ میلی‌گرم بر گرم و یا ۳۵/۴ درصد مشاهده شد. همچنین با مطالعات ترمودینامیکی که در حذف سولفات توسط نانو رس مونت‌موریلونیت در دماهای مختلف انجام شد نشان داد. میزان انرژی آزاد گیپس منفی بود لذا واکنش برای انجام به انرژی نیاز ندارد و واکنشخودبه‌خودی است و نیاز به محرک خارجی ندارد و همچنین تغییرات آنتالپی که عرض از مبدأ منحنی بوده که نشان دهنده این است که واکنش جذب گرمازا بوده که بر این اساس است که روند جذب در درجه حرارت بالا کارآمد نمی‌باشد.

شیب نمودار تغییرات آنتروپی را نشان می‌دهد تغییرات آنتروپی منفی بوده که گواه بر این است که این واکنش دارای حداکثر بی‌نظمی نبوده است. میزان ΔH° و ΔS° به‌ترتیب برابر ۱۶۱۱۷- کیلوژول بر مول و ۱۲/۰۸- ژول بر مول بر کلوین می‌باشد که در جدول ۱ مشخص شده‌اند (جدول ۱).

جدول ۱. تغییرات انرژی آزاد استاندارد، آنتالپی و آنتروپی

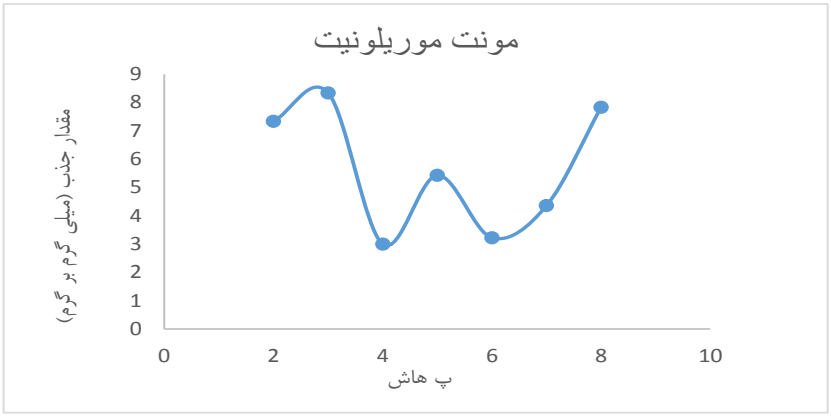
جاذب	Temperature(oc)	Ln kd	ΔG(kj/mol^{-1})	ΔH(J mol^{-1})	ΔS(J mol^{-1} k^{-1})
	۱۵	+۵/۲۳	-۱۲/۵۳۶۷		
	۲۰	+۵/۲۷	-۱۲/۵۸۳۵		
	۲۵	+۵/۶۱	-۱۳/۹۰۴۶		
مونت‌موریلونیت	۳۰	+۴/۴۴	-۱۱/۱۹۱۷	-۱۶۷۱۱	**-۱۲/۰۸**
	۳۵	+۴/۳۹	-۱۱/۲۵۰۷		
	۴۰	+۴/۶۸	-۱۲/۱۹۵۳		
	۴۵	+۵/۰۲	-۱۳/۲۸۳۱		



شکل۱- اثر دما برر میزان جذب سولفات در رس مونت‌موریلونیت

اثر pH بر حذف سولفات از آب

pH پارامتر مهمی برای کنترل نحوه حذف یا جذب سطحی است. یونیزاسیون مولکول‌های سطح جاذب نحوه و شرایط حذف را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین بررسی اثر pH در آزمایش حذف ضروری است (Petosa et al., 2012). بررسی اثر pH در حذف سولفات توسط نانو رس مونت-موریلونیت، شکل ۲ نشان می‌دهد که بیش‌ترین حذف سولفات در pH=۳ مونت‌موریلونیت ۲/۳ میلی‌گرم بر گرم یا ۲۷/۸ درصد که بیانگر جذب بهتر در این حالت می‌باشد. کمترین میانگین جذب مربوط به pH برابر ۴ در رس مونت‌موریلونیت که برابر ۱۰٪ یا ۱ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد که بیانگر کمترین مقدار جذب در این pH است.



شکل۲. اثر pH برمیزان جذب سولفات در رس مونت‌موریلونیت

در مطالعه‌ای که در بررسی حذف سولفات به کمک زائدات تولید برنج (شلتوک) انجام شد، بیش‌ترین مقدار حذف سولفات در pH، ۳ بود و بعد از این pH مقدار حذف سولفات کاهش پیدا کرد، که با نتایج این تحقیق همخوانی دارد (دولت‌آبادی و گنجی دوست ، ۱۳۹۷). محققین دیگری به این نتیجه رسیدند که حذف سولفات توسط انعقاد الکتریکی با افزایش pH، افزایش می‌یابد و بیش‌ترین حذف سولفات در pH=۵/۵ رخ داد (محمدزاده و همکاران،

۱۳۹۶). یغمائیان و همکاران (۱۳۹۴) در پژوهش خود به بررسی حذف سورفاکتانت آنیونی به کمک دی‌اکسیدتیتانیوم پرداختند که با افزایش pH، pH=۵ میزان حذف افزایش می‌یابد و بعد از آن مقدار حذف کاهش می‌یابد که با آزمایش صورت گرفته همخوانی ندارد.

ایزوترم جذب:

ماکزیمم ظرفیت جذب سولفات برای نانو رس مونت‌موریلونیت برابر ۹/۷ میلی‌گرم بر گرم ($SO_4^=$-S) برآورد گردید. مدل‌های فروندلیچ و لانگ‌مویر بر
داده‌های جذب برازش پیدا کردند اما معادله لانگ‌مویر با ضریب تعیین (R^2=۰/۹۶۴) بهترین توصیف از جذب سطحی سولفات را نشان داد. ضرایب مربوط به معادله لانگ‌مویر برای جذب سولفات توسط جاذب مونت‌موریلونیت در جدول شماره ۲ ذکر شده است
.

جدول ۲. ضرایب مدل لانگ‌مویر توسط نانو رس مونت‌موریلونیت

جاذب	R^2	q_{max}	K_l
مونت‌موریلونیت	۰/۹۶۴	۹/۷	۰/۰۴۹

نتیجه‌گیری کلی:

در این پژوهش اثر pH و دما برروی حذف یون سولفات توسط نانو رس مونت‌موریلونیت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حذف سولفات در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برابر با ۳/۵۴ میلی‌گرم بر گرم و ۳۵/۴ درصد بیش‌ترین مقدار حذف مشاهده می‌شود و در بررسی اثر pH، بیش‌ترین حذف سولفات درpH=۳ برای نانو رس مونت‌موریلونیت ۲/۳ میلی‌گرم بر گرم یا ۲۷/۸ درصد در شرایط بهینه بدست آمد. در این تحقیق حذف سولفات با استفاده از نانو رس مونت‌موریلونیت و به کمک مدل‌های لانگ‌مویر با ضریب همبستگی (R^2=۰/۹۶) بیش‌ترین برازش را دارد که نشان‌دهنده سطوح جذبی غیرهمگن و چند لایه است. همچنین ماکزیمم جذب نانو رس مونت‌موریلونیت ۹/۷ میلی‌گرم بر گرم($SO_4^=$-S) برآورد گردید که این نتایج نشان‌دهنده توانایی نانو رس مونت‌موریلونیت در حذف سولفات از آب‌ها و پساب‌ها می‌باشد.

منابع:

محمد زاده، ن. دهرآزما، ب. ساغروانی، س. ف. ۱۳۹۶. ارزیابی عملکرد سیستم پیوسته در فرآیند انقعاد الکتریکی جهت حذف سولفات از محلول آبی. چهارمین کنفرانس بین‌المللی برنامه‌ریزی و مدیریت.

ارحمی دولت آبادی، ع. ر. گنجی دوست، ح. ۱۳۹۷. حذف سولفات از آب با استفاده از شلتوک اصلاح شده به‌عنوان جاذب کم هزینه: سینتیک و ایزوترم جذب. کنفرانس عمران، معماری و شهرسازی جهان اسلام.

یغمائیان، ک. ملکوتیان، م. مؤمن زاده، ر. ۱۳۹۴. بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی دی‌اکسیدتیتانیوم در حذف سورفاکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات از فاضلاب. کومش، جلد ۱۶، شماره ۴، صص ۵۶.

Mahdavi, S., Jalali, M., & Afkhami, A. 2012. Removal of heavy metals from aqueous solution using Fe_3O_4, ZnO, and CuO nanoparticles. Journal of Nanoparticle Research, 14(8), 846.

Pubchem, n. d, 2017. Sulfat National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database, http:// pubchem. Ncbi.nlm. nih. Gov/ compound/ 1117# se-ction= FDA-Pharm-Classes Caccessed Jan. 12.

Taita, s., clarkeb, W.p., kellera,j., Batstone, D.j. 2009. "Removal of sulfate from High-strensth wastewater by crystallization". Water Research, 43(3), pp.762-722.

Iakovleva, E., Makila, E., Salonen, J., Sitarz, M. and Sillanpaa, M. 2015. Industrial products and wastes as adsorbents for sulphate and chloride removal from synthetic alkaline solution and mine process water. Chemical Engineering Journal, 259, 364-371.

Yousue M, et al. Electrocoagylation (Ec)-sciencece and Application. J ournal of Hazardous Materials B 2001: 84:29-41.

Stepnow ski, P., Siedlecka, E. M., Behrend, p., Jastorff, B. 2002. "Enhanced photo-degradation of contaminats in petroleum refinery wastewater", Water Research, Vol. 36, pp. 288-294.

Azari, A., Babaie, A. –A., Rezaei-Kalantary, R., Esrafili, A., Moazzen, M. and Kakavandi, B. 2014. Nitrate removal from aqueous solution by carbon nanotubes magnetized with nano zero-valent iron. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences, 23, 15-27.

Petosa, A. R., Brennan, S. J., Rajput, F., and Tufenkji, N. 2012. Transport of two metal oxide nanoparticles in saturated granular porous media: role of water chemistry and particle coating. Water Research, 46 (4), 1273-1285.

Krishna G. Bhattacharyya, Susmita Sen Gupta, *"Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study"*, Chemical Engineering Journal, Vol. 136, pp. 1–13, 2008.

Ma H., Wang M., Zhang J., Sun Sh. (2019). Preparation mechanism of spherical amorphous ZrO(OH)2/AlOOH hybrid composite beads for adsorption removal of sulfate radical from wate. Materials Letters 247, 56-59.

Hong S., Cannon F., Hou P., Byrne T., Nieto-Delgado C. (2017). Adsorptive removal of sulfate from acid mine drainage by polypyrrole modified activated carbons: Effects of polypyrrole deposition protocols and activated carbon source. Chemosphere 184, 429-437.

Gao X., Zhang H., Chen K., Zhou J., Liu Q. (2018). Removal of heavy metal and sulfate ions by cellulose derivative-based biosorbents Cellulose 25, 2531-2545.

The effect of temperature, pH, and he nano-clay montmorillonite in the adsorption of sulfate from water

B. Taherinia[1], S. Mahdavi[2], A. H. Sayyahzadeh[3]

, Malayer, Iran

1. Master of Water Resources Student, department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Malayer University, Malayer, Iran (Corresponding Author)

2. Associate Professor of Soil Science, Faculty of Agriculture, Malayer University, Iran (Corresponding Author)

3. Assistant Professor, Department of Civil Engineering, Faculty of Civil and Architecture, University ofMalayer, , Malayer, Iran

Abstract:

Sulfate is one of the most important anions in natural waters, mainly derived from chemical weathering of sulfur containing minerals and oxidation of sulfide. Therefore, in this study, the removal of ion sulfate by nano- clay montmorillonite from water and determining the effect of pH and temperature were used to obtain the optimal conditions for control of sulfate concentration. The adsorption isotherms were done.The results showed that maximum removal of sulfate at 25 ° C was 3.43 mg / g (35.4%). as well as, in studying the effect of pH, the highest removal of sulfate at pH =3 for nanoclay montemorilonite was 2.3 mg / g (27.8%) in optimal conditions.. Conclusion: In this study, the removal of sulfate using the Montmorillonite nano- clay with Langmuir model had the highest fit with correlation coefficient (R^2 = 0.96), indicating homogeneous adsorption levels with mono- layer. Also, the maximum adsorption of montmorillonite nanoparticles was 9.7 mg / g (So_4 - S). These results indicated the ability of the montmorillonite nanoparticles in the removal of sulfate from water.

Keywords: Sulfate, isotherm, enthalpy, entropy, adsorption