شانزدهمین کنگره علوم خاک ایران

دانشگاه زنجان، ۵ تا ۷ شهریور ۱۳۹۸

**محور مقاله: شیمی آب**

# اثر دما، غلظت محلول و نانو رس مونت موریلونیت درجذب 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 با غلظت قابل توجهدر آب‌های طبیعی است 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 اثرpHو دما برای تعیین شرایط بهینه به منظور کنترل غلظت سولفات مورد بررسی قرار گرفت. سپس ایزوترم های جذب سولفات مورد بررسی قرار گرفت.نتایج نشان داد که جذبسولفات 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. در بررسی اثرغلظت بیش‌ترین مقدار حذف در غلظت ۱ گرم در لیتر برابر ۴/۷۴ میلی‌گرم بر گرم یا ۲۳/۷ درصد حذف و کمترین مقدار حذف برابر ۰/۹۳ میلی‌گرم بر گرم یا ۲۳/۴ درصد در غلظت ۵ گرم در لیتر بدست آمد.با توجه به نتایج بدست آمده در این تحقیق حذف سولفات با استفاده از نانو رس مونت‌موریلونیت با مدل لانگ‌مویر با ضریب تبیین($R^2$=۰/۹۶) بهترینبرازش را داشت که نشان‌دهنده سطوح جذبی همگن ویک لایهبود. همچنین بیشینه 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 سطحی.

## مقدمه

یون سولفات ترکیبی از سولفور و اکسیژن بوده و به‌عنوان 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 ).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. 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) .لذا این تحقیق به منظور بررسی امکان حذف سولفات از آب با مطالعه فاکتور های موثر در حذف سولفات شامل اثر دما وpHو ایزوترم های جذب با نانو رس مونت موریلونیت انجام شد.

**مواد و روش‌ها**

جاذب نانو رس مونت‌موریلونیت از شرکت-ALDRICE Sigmaخریداری شد. مونت‌موریلونیت به‌دلیلپتانسیل 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 ($CO^{2+}$، $Ag^{+}$، $Cu^{2+}$، $Ni^{2+}$)را جذب کند و در مقایسه با سایر جاذب ها 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 لیترسولفات 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(Jones, 2017). برای بررسی ماهیت جذب از معادلات ترمودینامیکی زیر استفاده می‌شود.

$$°G\Delta = -dknLTR \qquad (۱)$$

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

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،$\Delta G°$: انرژی آزاد گیپس (کیلوژول بر مول) می‌باشد. اگر در این معادله$\Delta G°$ منفی باشد واکنش خودبه‌خودی است.$\Delta S°$: (ژول بر مول در

کلوین) برابر با تغییرات آنتروپی و مثبت بودن آن نشان از افزایش بی‌نظمی است.. و$\Delta H°$(کیلوژول بر مول) برابر با تغییرات آنتالپی می‌باشند و منفی بودن این پارامتر نشان از گرمازا بودن واکنش است(Azari et al., 2014).

۲) اثر غلظت جاذب بر حذف سولفات:

مقادیر مشخصی از نانو رس مونت‌موریلونیت که شامل ۱ تا ۵ گرم بر لیتر است و با استفاده از حجم ۱۲/۵ سی‌سی از محلول ۲۰ میلی-گرم در لیتر گوگرد ($So_4^{=}$-S) با پ‌هاش اصلی محلول به آن اضافه شد. بعد از ۱۸۰ دقیقه تعادل در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و شیک، غلظت سولفات باقیمانده در آن مورد به روش رسوب سنجی و با استفاده از سولفات باریماندازه گیری شد(Jones, 2017)و مقدار بهینه جاذب مشخص شد.

ایزوترمجذب:

بعد از انجام آزمایشات بهینه‌سازی جذب بر اساس pH بهینه و دما، مقدار ۰/۰۱۲۵ گرم از جاذب مونت‌موریلونیت وزن شد سپس مقدار مشخصی از محلول با غلظت‌های مشخص ۰ تا ۲۵ میلی‌گرم در لیتر گوگرد (۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵) باpH=۳ به آن اضافه شد و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان تعادل۹۰min 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 $k_l$ نشان دهنده 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 لانگ-مویر 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. مقدار جذب سولفات در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بیش‌ترین مقدار وبرابر با ۳/۵۴ میلی‌گرم بر گرم و یا ۳۵/۴ درصد بدست آمد. همچنین با مطالعه‌های ترمودینامیکی که در حذف سولفات توسط نانو رس مونت‌موریلونیت در دماهای مختلف (۱۵ تا ۴۵) درجه سانتی‌گراد انجام شد نتایج نشان دادمیزان انرژی آزاد گیپس منفی بود لذا واکنش برای انجام به انرژی نیاز نداشت و واکنش خودبه‌خودی بود. همچنین تغییرات آنتالپی که عرض از مبدأ رابطه ۲ میباشد نشان دهنده این بودکه واکنش جذب گرمازا است.

شیب نمودار حاصل از رابطه ۲ تغییرات آنتروپی را نشان می‌دهد. تغییرات آنتروپی منفی بود که گواه بر این است که این واکنش دارای حداکثر بی‌نظمی نبود. میزان $\Delta H^\circ$ و $\Delta S^\circ$ به ترتیب برابر ۱۶۱۱۷- ژول بر مول و ۱۲/۰۸- کیلو ژول بر مول بر کلوین می‌باشد که در جدول ۱ مشخص شده‌اند (جدول ۱).

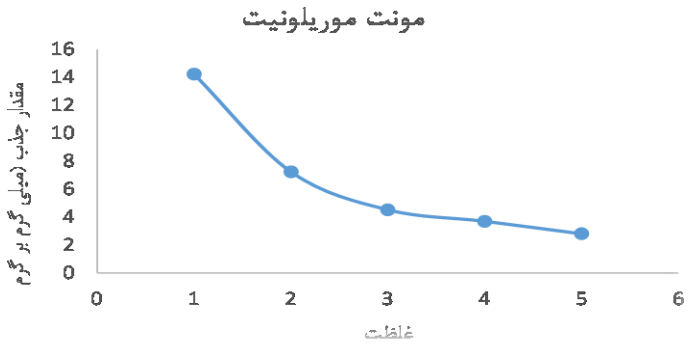
جدول ۱. تغییرات انرژی آزاد استاندارد، آنتالپی و آنتروپی

| 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 | | |

شکل(۱) اثر دما برر میزان جذب سولفات در رس مونت‌موریلونیت

اثر غلظت جاذب بر حذف سولفات

زمانی که اثر مقدار جاذب بررسی می‌شود، می‌توان تغییرات مقدار حذف (درصد حذف) را مورد توجه قرار داد. مطالعه اثر غلظت بیانگر این است که افزایش غلظت نانو جاذب، اثر منفی بر میزان مقدار حذف سولفات در آب دارد و باعث کاهش مقدار حذف سولفات شده است. در شکل (۲) مشاهده می‌شود که  با افزایش غلظت نانو رس مونت‌موریلونیت مقدار حذف نیز کاهش داشته است. کمترین مقدار حذف برابر ۰/۹۳ میلی-گرم بر گرم یا ۲۳/۴ درصد در غلظت ۵ گرم در لیتر و بیش‌ترین مقدار حذف در غلظت ۱ گرم در لیتر برابر ۴/۷۴ میلی‌گرم بر گرم یا ۲۳/۷ درصد حذف بدست آمد.




شکل (۲) اثر غلظت جاذب بر حذف سولفات توسط نانو جاذب‌ها

**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 اثرغلظتو 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 اثرغلظت بیش‌ترین مقدار حذف در غلظت ۱ گرم در لیتر برابر ۴/۷۴ میلی‌گرم بر گرم یا ۲۳/۷ درصد حذف، و کمترین مقدار حذف برابر ۰/۹۳ میلی‌گرم بر گرم یا ۲۳/۴ درصد در غلظت ۵ گرم در لیتر 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. با توجه به اثر غلظت و دما، این نتایج نشان-دهنده توانایی نانو رس مونت‌موریلونیت در حذف سولفات از آب‌ها و پساب‌ها می‌باشد.

**منابع:**

محمد زاده، ن. دهرآزما، ب. ساغروانی، س. ف. ۱۳۹۶. ارزیابی عملکردسیستم پیوسته در فرآیندانقعادالکتریکی 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. Sulfate 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-strength 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. Electrocoagulation (Ec)-sciences and Application. Journal of Hazardous Materials B 2001: 84:29

41.

Stepnow ski, P., Siedlecka, E. M., Behrend, p., Jastorff, B. 2002. "Enhanced photo-degradation of contaminants 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.

Jones, J. *Laboratory guide for* conducting soil *tests and plant analysis*. CRC Press [Imprint], 2017.

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 poly-pyrrole depositionprotocols 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, 2531-25

**Topic for submission: Soil genesis and classification**

# The effect of temperature, density , and 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

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 was investigated. The results showed that maximum removal of sulfate at 25 ° C was 3.43 mg / g (35.4%).According to thermodynamic data absorb reaction was spontaneous. In the study of the effect of the concentration, the maximum removal rate at the concentration of 1 g / lit was eliminated by 4.74 mg / g or 23.7%, and the lowest removal rate was 93.3 mg / g or 23.4% in Concentration of 5 grams per liter was obtained.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