

بررسی کارایی هیدروکسید لایه‌ای منیزیم-آلومینیوم سنتز شده جهت حذف یون کلرید از پساب سرب و روی انگوران زنجان

بهار حاجی سامی^۱، سمیه محمدی^{۲*}، روانبخش شیردم^۲

^۱ دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی عمران-محیط‌زیست، گروه محیط‌زیست انسانی، دانشکده محیط‌زیست، کرج، ایران

^۲ استادیار، گروه محیط‌زیست انسانی، دانشکده محیط‌زیست، کرج، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۸/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۲۷

چکیده

زمینه و هدف: آنیون‌های خوردنده در پساب‌های صنعتی می‌توانند مشکلات عدیده‌ای را به لحاظ محیط زیستی و اقتصادی به همراه داشته باشند. در این مطالعه هیدروکسید لایه‌ای منیزیم و آلومینیوم با بار اضافی مثبت سنتز شد و جهت جذب یون‌های کلرید از پساب سرب و روی انگوران زنجان مورد استفاده قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: جهت سنتز، نترات منیزیم (Magnesium Nitrate) و نترات آلومینیوم (Aluminum Nitrate) با نسبت مولی ۴ مخلوط شدند. ماده بلورین سنتز شده با آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی به همراه طیف‌سنجی پراش انرژی، طیف‌سنجی مادون‌قرمز و اندازه‌گیری پتانسیل زتا سطح جاذب مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج پراش اشعه ایکس ساختار لایه‌ای هیدروکسید منیزیم-آلومینیوم را تایید کرد که قبل و بعد از جذب تفاوت چندانی به لحاظ ساختار بلورین ایجاد نشده و تنها فاصله بین لایه‌ها تغییر پیدا کرده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی متراکم شدن جاذب بعد از جذب یون کلرید را نشان داد و همچنین طیف‌سنجی پراش انرژی وجود یون‌های کلرید و ترسیب یون کلسیم بعد از جذب را تایید نمود. اندازه‌گیری زتا پتانسیل، بار مثبت سطح جاذب را تایید کرد. یافته‌های حاصل از جذب نشان دادند که با توجه به اینکه جذب از طریق برقراری برهمکنش میان بار مثبت اضافی در لایه‌های جاذب و آنیون موجود صورت می‌گیرد میزان جذب و حذف یون کلرید از پساب به وجود این بار اضافی بستگی دارد. مطالعات ایزوترم جذب تطابق داده‌های تجربی با مدل لانگمویر را نشان داد که نشان‌دهنده وجود برهمکنش میان جاذب و جذب‌شونده است و حداکثر ظرفیت جذب برای نسبت Mg/Al برابر با ۴ در دمای $60^{\circ}C$ $153/8$ mg/g تعیین شد. مرحله تعیین‌کننده سرعت مرحله برقراری برهمکنش میان یون‌های کلرید و هیدروکسید لایه‌ای آلومینیوم-منیزیم تعیین شد. نتایج نشان دادند با افزایش میزان جاذب از ۱/۵ تا ۴/۵ گرم میزان جذب افزایش می‌یابد و زمان تعادل از ۹۰ دقیقه در ۱/۵ گرم جاذب به ۴ ساعت در ۴/۵ گرم افزایش می‌یابد. در نهایت مطالعات ترمودینامیکی خود به خودی بودن فرایند جذب و قوی‌تر شدن برهمکنش میان جاذب و جذب‌شونده با افزایش دما را نشان داد.

نتیجه‌گیری: حذف یون کلرید از طریق تثبیت آن در لایه‌های هیدروکسید آلومینیوم-منیزیم می‌تواند راهکار خوبی جهت کاهش یون کلرید از پساب صنعتی سرب و روی زنجان باشد زیرا که کلرید هیدروکسید آلومینیوم-منیزیم به‌دست‌آمده نسبت به یون کلر اضافی نفوذناپذیر بوده و می‌تواند به‌عنوان ملات ساختمانی در سازه‌های دریایی به‌خوبی استفاده شود.

کلمات کلیدی: هیدروکسید دوگانه لایه‌ای، جذب یون‌های کلرید، ایزوترم جذب، سینتیک جذب، پتانسیل زتا

مقدمه

تصفیه فاضلاب یکی از مهم‌ترین مباحث زیست‌محیطی است که توجه همگان را به خود جلب کرده است. اهمیت تصفیه فاضلاب از چهار دیدگاه قابل‌بررسی است: اولاً، در دنیای امروز با توجه به هزینه کم و دسترسی آسان به منابع آبی، رشد روزافزون جمعیت جهان، مصارف گوناگون آب را افزایش داده است. از طرف دیگر، توسعه شهرنشینی موجب گسترش فعالیت‌های صنعتی، کشاورزی، تخلیه فاضلاب‌ها و پساب‌های مختلف به منابع پذیرنده آب‌های سطحی شده است که منجر به کاهش کیفیت آن می‌شود^۱. ثانیاً، پساب‌های ناشی از فعالیت‌های شهری و صنعتی می‌توانند محدوده‌ی وسیعی از آلودگی‌های شیمیایی و آلاینده‌های میکروبی را برای منابع آبی به‌خصوص برای آب‌های سطحی و چاه‌های جاذب به همراه داشته باشد^۲. ثالثاً، تصفیه فاضلاب در هر جامعه، استاندارد سطح آب مصرفی و فاضلاب خروجی را قبل از تخلیه به محیط‌زیست مشخص می‌کند. به‌عبارت‌دیگر، استاندارد سطح آب مصرفی و فاضلاب خروجی متأثر از نوع، کیفیت و میزان آلاینده‌های موجود در آب یا فاضلاب است^۳. رابعاً، بحران‌هایی که در عرصه عدم تصفیه فاضلاب به وجود می‌آید منجر به بحران‌های اجتماعی، اقتصادی و زیست‌محیطی می‌شود که می‌تواند جامعه جهانی را تحت تأثیر قرار دهد. بنابراین به‌منظور حفظ محیط‌زیست و سلامت عمومی، جهت کاهش اثرات سوء ناشی از تخلیه فاضلاب‌ها به محیط‌زیست و همچنین جهت ارتقاء سطح بهداشت عمومی‌بایستی نسبت به تصفیه فاضلاب اقدام نمود^۳. دراین‌بین پساب‌های صنعتی از آنجایی که حاوی آلودگی‌های شیمیایی و وسیعی هستند لذا می‌بایست قبل از تخلیه به محیط‌زیست تصفیه شوند.

یکی از مراحل موردنیاز در صنایع، سختی‌گیری آب و استفاده از آب نرم در بویلرهاست، وجود املاح ناخالص آب همچون کلسیم و منیزیم که سبب افزایش سختی آب می‌شود به مرور زمان سبب تشکیل رسوب و افت فشار

آب شده و کم‌کم باعث تخریب و صدمات زیان‌باری به تاسیسات مربوطه می‌شود. یکی از راهکارهای سختی‌گیری، رزین‌های تعویض یونی است که با عبور فاضلاب از یک شبکه سه‌بعدی، تبادل یونی انجام‌شده و یون‌های دو ظرفیتی کلسیم و منیزیم که عامل سختی هستند با یون‌های سدیم جایگزین می‌شوند و یکی از مراحل است که در صنایع جهت دسترسی به آب نرم انجام می‌شود. اما جهت شستشو و استفاده مجدد از این غشاهای تعویض یونی لازم است غشا با محلول سدیم کلرید شسته شود تا مجدداً یون‌های سدیم جایگزین کلسیم و منیزیم گرفته‌شده شوند^۴. این به‌نوبه خود منجر به تولید پساب با غلظت یون کلرید بالا می‌گردد که در محیط‌زیست تخلیه خواهد شد. افزایش سطح کلرید در آب-های طبیعی پیامدهای زیان‌باری بر زندگی آبزیان و محیط‌زیست به‌جا می‌گذارد^۵.

همچنین غلظت بالای کلرید باعث ایجاد خوردگی در لوله‌ها می‌شود. این خوردگی می‌تواند از طریق از بین بردن غشای غیرفعال فلز حاصل شود^۶. از طرف دیگر، اگر فاضلاب حاوی یون کلرید در زمین‌های کشاورزی تخلیه شود به محصولات آسیب می‌رساند و برای اغلب گیاهان و درختان مضر است^{۷،۸}. لذا به‌منظور حذف یا کاهش مقدار مذکور به حد مجاز، بر اساس استانداردهای سازمان حفاظت محیط‌زیست، قبل از تخلیه به محیط‌زیست می‌بایست اقدام لازم جهت کاهش یون کلرید از پسابی که به محیط‌زیست تخلیه خواهد شد انجام گیرد. با توجه به غلظت و محیطی که کلرید در آن وجود دارد، فرآیندهای متعددی برای حذف کلرید از آب و فاضلاب وجود دارد که شامل روش‌های شیمیایی، الکتروشیمیایی^۹، تبادل یونی^{۱۰} و گیاه‌پالایی (جاذب‌های طبیعی)^{۱۱} است. در روش‌های الکتروشیمیایی از یک ولتاژ بالا و دو الکترود استفاده می‌شود که نیازمند طراحی مناسب سل برای بازده بالا است که بسیار هزینه‌بر خواهد بود^{۱۰}. X.Peng و همکاران استفاده از Cu(0)/Cu(II) تحت تابش UV را

پیشنهاد نموده و مورد مطالعه قرار دادند. تحت تابش UV انتقال بار لیگاند به فلز رخ داده و منجر به تشکیل رادیکال‌های کلر می‌شود که با کوپل شدن دورادیکال با یکدیگر گاز کلر تشکیل و از محیط خارج می‌شود. این مطالعه که در واقع یک روش الکتروشیمیایی است به صورت تئوری مورد مطالعه قرار گرفته است و با وجود آنکه محیط را از خوردگی یون کلرید نجات می‌دهد اما گاز کلر را وارد اتمسفر می‌سازد که خود مشکلات محیط‌زیستی در پی دارد.^{۱۲} در روش گیاه‌پالایی با وجود آنکه به لحاظ اقتصادی مناسب‌تر است اما سرعت حذف پایین است و با توجه به مهاجرت سریع یون کلرید این روش برای حذف یون کلرید از محیط‌زیست برای غلظت بالا چندان مناسب به نظر نمی‌رسد.^{۱۱} علاوه بر این سرنوشت نهایی یون کلرید در محیط‌زیست غیر قابل کنترل است. در روش شیمیایی نیز حجم بالایی از رسوب تولید می‌شود به عنوان مثال در روش رسوب نمک فریدل جداسازی محصولات تولید شده خود یک مشکل است که کاربرد آن را محدود ساخته است. اما اگر بتوان برای رسوب تولید شده کاربرد مجددی تعریف کرد این مشکل تا حدودی مرتفع می‌شود.

استفاده از جاذب مناسب جهت حذف یون کلرید نیز می‌تواند به عنوان راهکاری جهت حذف یون کلرید بیان شود. جاذب‌ها می‌توانند به صورت فیزیکی و از طریق نیروهای واندروالسی و یا شیمیایی و از طریق نیروهای قوی‌تر از واندروالسی عمل جذب را انجام دهند. L. He و همکاران از سیلیکای مزو حفره برای جذب یون کلرید استفاده کردند بر اساس گزارش آن‌ها بهترین جذب در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد و pH=۶ در غلظت یون کلرید ۵۴۵mg/L صورت گرفته است. در این گزارش حداکثر ظرفیت جذب mg/g ۱۸۸/۱۸ اعلام شده است.^{۱۳} در مطالعه دیگری U. Suhartana و همکاران زئولیت طبیعی را با Fe (III) اصلاح کرده و جهت جذب یون کلرید مورد استفاده قرار دادند. در گزارش آن‌ها

حداکثر ظرفیت جذب $g/g \times 10^{-3} = 2/33 \times 10^{-3}$ تعیین شده است.^{۱۴} در این مطالعه از ترکیبات لایه‌ای هیدروکسید منیزیم-آلومینیوم با خاصیت "اثر حافظه" که روش سنتز ساده‌تر دارند استفاده شده است. این ماده با صفحات شبیه بروسیت می‌تواند بعد از جذب یون کلرید مجدداً به عنوان نسل جدیدی از افزودنی‌های ضد شعله استفاده شود.^{۱۵} در ادامه بحث می‌توان گفت ترکیبات لایه‌ای، ترکیبات بلورین متشکل از واحدهای دوبعدی هستند که لایه‌ها توسط نیروی ضعیفی روی همدیگر انباشته شده‌اند. این ترکیبات به جهت تغییر فضای بین لایه‌ها و امکان نفوذ ذرات به داخل این فضا بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

اگر ترکیبات لایه‌ای حاوی بار الکتریکی مثبت باشند امکان نفوذ آنیون‌ها به فضای بین لایه‌ها را به منظور خنثی‌سازی بار مثبت اضافی فراهم می‌سازد.^۸ در واقع می‌توان گفت همان خاک رس اما با بار الکتریکی مثبت.

تحقیقات نشان داده است که استفاده از ترکیبات لایه‌ای همچون اکسید منیزیم-آلومینیوم می‌تواند در جذب یون‌های منفی به خوبی عمل کند. این ماده به دلیل ساختار لایه‌ای با بار مثبت می‌تواند به خوبی یون‌های منفی را در فضای بین لایه‌ای خود جای دهد. زمانی که هیدروتالسیت کلسینه می‌شود یون‌های کربنات خارج می‌شوند و می‌توانند جاذب خوبی برای سایر آنیون‌ها باشند.^{۱۶} در واقع هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه جزء مواد معدنی هستند که با آنیون‌ها به صورت میان‌افزا درآمده و ساختاری ساندویچ مانند تشکیل می‌دهند. ساختار لایه‌ها به صورت ساختار هشت‌وجهی کئوردینه شده از دو فلز دو ظرفیتی و سه ظرفیتی می‌باشند و آنیون در فضای بین لایه‌ها از طریق پیوند یونی قرار می‌گیرند. فرمول شیمیایی این ماده به صورت $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x(OH)_2]^{+x-n} \cdot n \cdot mH_2O$ شناخته شده است که در آن M^{2+} و M^{3+} نشان‌دهنده فلزات دو ظرفیتی و سه ظرفیتی A^{-n} آنیون با بار منفی $-n$ ، X نسبت دو فلز $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ و m تعداد مول‌های آب است.^{۱۷}

به منظور پاک‌سازی محیط از آنیون‌های مخرب کاربرد داشته باشد^{۲۲}. در این مطالعه با سنتز هیدروکسید لایه‌ای منیزیم-آلومینیوم کارایی و مکانیسم آن جهت حذف یون خورنده کلرید از پساب صنعت سرب و روی منطقه انگوران زنجان که تخلیه آن می‌تواند اثرات بهداشتی و اقتصادی فراوانی را به همراه داشته باشد مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد مورد نیاز در این پژوهش نیترات منیزیم، نیترات آلومینیوم، سدیم کربنات (Sodium Carbonate)، سدیم هیدروکسید (Sodium hydroxide) بوده است که همگی با گرید صنعتی به دلیل بررسی میزان اثرگذاری ماده سنتز شده در صنعت خریداری شد.

روش سنتز

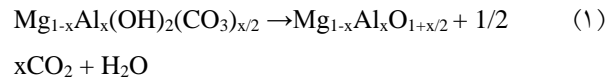
در این روش محلول‌های دو مولار نیترات منیزیم و نیترات آلومینیوم با نسبت مولی ۴ مخلوط شده و محلول یک مولار کربنات سدیم جهت رسیدن به $\text{pH} = 10$ به صورت آهسته به مخلوط اضافه شد و به منظور حفظ pH محلول دو مولار سدیم هیدروکسید اضافه شد. محلول تهیه شده در مرحله اول به مدت چهار ساعت به طور مداوم در دمای 40°C درجه سانتی‌گراد جهت اختلاط کامل توسط همزن مغناطیسی، هم زده و سپس در دمای 70°C به مدت چهار ساعت مخلوط می‌شود. هیدرتالکیت کربنات (Hydrotalcite carbonate) سنتز شده، توسط ساتریفیوژ و شستشوی مستمر آن با آب مقطر جداسازی و سپس، در آن در دمای 105°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. در نهایت هیدروکسید منیزیم-آلومینیوم توسط تجزیه حرارتی کربنات (کلسینه کردن) در دمای 500°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت در کوره به دست آمد (معادله ۱) و محصول نهایی جهت استفاده آسیاب

علت توجه بسیار بر این ترکیبات امکان تغییر ترکیب مواد و دستکاری طبیعت و خواص آن‌هاست. به طوریکه با تغییر نسبت استوکیومتری فلز سه ظرفیتی و دو ظرفیتی میزان توزیع آنیون‌ها در ماده نیز تغییر می‌کند. از لحاظ تئوری، محدودیتی برای آنیونی که بین دولایه قرار می‌گیرد وجود ندارد، به شرطی که آنیون موجود نتواند با کاتیون‌ها کمپلکس پایداری تشکیل دهد^{۱۸}. بنابراین عناصر زیادی وجود دارند که می‌توانند بین دولایه قرار بگیرد. آنیون‌ها متناسب با میزان تمرکز بار منفی قدرت متفاوتی در جایگیری در فضای بین لایه‌ها دارند^{۱۹}. زمانی که هیدروکسی کربنات منیزیم-آلومینیوم تا دمای 550°C درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود خالی از آنیون‌های کربنات شده و برای جایگیری یون کلر مناسب می‌شود. یون کلر جایگیری شده در داخل ساختمان بلورین هیدروکسید منیزیم-آلومینیوم تثبیت می‌شود. حذف یون کلرید با استفاده از هیدروکسید منیزیم-آلومینیوم کلسینه شده توسط کامیدا و همکاران همچنین ال وی و همکاران مورد بررسی قرار گرفته است^{۸، ۲۰، ۲۱}. نتایج نشان داد که این هیدروکسید می‌تواند هم به عنوان رسوب کننده کلسیم و هم تثبیت کننده کلرید برای جذب یون‌های کلسیم و کلرید از محلول آبی استفاده شود.

در تحقیق دیگری که توسط کامیدا و همکاران در سال ۲۰۱۴ انجام شد حذف هم زمان یون کلرید و سولفات توسط هیدروکسید آلومینیوم-منیزیم بود که مشخص شد اگر نسبت Mg/Al برابر ۴ باشد برای جذب کلر عملکرد بهتر و زمانی که این نسبت برابر ۲ باشد جذب برعکس شده و یون سولفات بهتر جذب می‌شود و همچنین در دمای 60°C بیشترین میزان جذب صورت می‌گیرد^{۲۱}. در مطالعات گذشته این ماده به دلیل مؤثر بودن برای مقادیر متفاوت از غلظت آلودگی، کم‌هزینه بودن و دوستدار محیط‌زیست بسیار پیشنهاد شده است. همچنین به دلیل قابل تعویض بودن آنیون‌های بین لایه‌ها و داشتن خاصیت "اثر حافظه ساختاری" می‌تواند

شد.

مورد بررسی قرار گیرند.



مدل لانگمویر

در این مدل فرض بر این است که جذب بر روی سطح بوده و تعداد محدودی محل برای جذب با مکانیسم ثابت و مشابه وجود دارد و هیچ گونه برهمکنشی بین مولکول‌های جذب شده روی سطوح فعال جاذب با یکدیگر رخ نمی‌دهد^{۲۴}. معادله‌ی هم‌دمای لانگمویر را می‌توان این گونه بیان کرد:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \times \frac{1}{C_e} \quad (4)$$

که در آن ثابت لانگمویر (K_L) وابسته به انرژی جذب (لیتر/میلی‌گرم)، بیشینه مقدار جذب (q_m) متناظر با پوشش کامل تک‌لایه بر روی سطح (میلی‌گرم/گرم یا میلی‌گرم/میلی‌گرم)، مقدار ماده‌ی جذب شده بر روی جاذب در زمان تعادل (q_e) (میلی‌گرم/گرم یا میلی‌گرم/میلی‌گرم) و غلظت ماده‌ی جذب شده در محلول در زمان تعادل (C_e) است (میلی‌گرم/لیتر). ثابت لانگمویر و بیشینه جذب را می‌توان از معادلات بالا و با رسم $1/q_e$ در برابر $1/C_e$ به دست آورد. شیب نمودار برابر با $1/q_m K_L$ و عرض از مبدأ برابر با $1/q_m$ است. اگر نمودار به دست آمده خطی باشد، می‌توان نتیجه گرفت که معادله‌ی جذب از هم‌دمای لانگمویر پیروی می‌کند. کارایی جذب را می‌توان توسط ثابتی به نام متغیر تعادل یا فاکتور جداسازی (R_L) که بدون بعد است، به دست آورد که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه برحسب میلی‌گرم/لیتر است. اگر فاکتور جداسازی برابر صفر شد آنگاه جذب غیرقابل بازگشت، اگر بین صفر و یک باشد آنگاه جذب مطلوب بوده، اگر برابر یک به دست آید جذب خطی و اگر بزرگ‌تر از یک باشد جذب غیر مطلوب است.

آزمایش‌ها بررسی حذف یون کلرید از پساب سرب و روی منطقه انگوران زنجان

۲۰ میلی‌لیتر از پساب سرب و روی منطقه انگوران زنجان با غلظت‌های متفاوت ۵۰۰۰، ۱۰۰۰۰، ۱۵۰۰۰، ۲۰۰۰۰ و ۲۵۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به داخل ارلن منتقل شده با مقادیر متفاوتی از جاذب هیدروکسید منیزیم-آلومینیوم شامل ۱/۵، ۲/۵، ۳/۵ و ۴/۵ گرم مخلوط شد. مخلوط حاصل بر روی گرم‌کن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت کاملاً هم زده شده و در فاصله‌های زمانی ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۳، ۴ و ۵ ساعت از پساب نمونه برداری شد. پس از اتمام این مدت زمان، رسوب ناشی از ماده شیمیایی مذکور از طریق سانتریفیوژ از پساب جدا شد. غلظت کلرید موجود در نمونه‌های جدا شده در فاصله زمانی‌های مختلف به روش تیتراسیون مور با استفاده از نیترات نقره استاندارد اندازه‌گیری شد.

معادلات (۲) و (۳) به منظور اندازه‌گیری میزان حذف و جذب یون‌های کلرید (q_t) مورد استفاده قرار گرفت^{۳۳}.

$$\text{Removal} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{w} \quad (3)$$

که در آن (میلی‌گرم بر لیتر) C_t غلظت یون کلرید در هر لحظه‌ی t در پساب، V حجم محلول و w وزن جاذب است.

بررسی ایزوترم های جذب

جهت فهم بهتر فرآیند جذب، سه مدل ایزوترم جذب لانگمویر، فرنلچ و تمکین استفاده شد تا داده‌های تجربی

ثابت گازها برابر J/mol ۸/۳۱۴ و $T(K)$ دمای مطلق محلول است.

سینتیک جذب

جهت بررسی سینتیک جذب در این مطالعه از سه مدل شبه مرتبه یک، شبه مرتبه دو و نفوذ درون ذره‌ای استفاده شد.

معادله‌ی شبه مرتبه یک

یکی از پر استفاده‌ترین معادلات برای جذب مواد از محلول‌ها است. این معادله به صورت زیر بیان می‌شود.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_2}{2.303} t \quad (7)$$

مقادیر K_1 و $\log q_e$ به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ خط مستقیم حاصل از رسم نمودار $\log(q_e - q_t)$ در برابر t به دست خواهند آمد.

مدل شبه مرتبه دو

یکی دیگر از مدل‌های سینتیکی، مدل شبه مرتبه دو است که معادله‌ی آن به صورت زیر است.^{۲۵}

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

اگر این مدل برای جذب قابل استفاده باشد، نمودار t/q_t بر حسب t باید رابطه‌ای خطی را نمایش دهد. مقادیر عرض از مبدأ و شیب نمودار به ترتیب $1/k_2 q_e^2$ و $1/q_e$ را نشان می‌دهند.

مدل نفوذ درون ذره‌ای

سینتیک جذب ممکن است از دیدگاه مکانیکی هم مورد بررسی قرار گیرد. جذب کلی ممکن است توسط یک یا چند مرحله مورد کنترل قرار گیرد، به طور مثال به همراه نفوذ خارجی، نفوذ درون منافذهای جاذب، نفوذ سطحی و یا ترکیبی از چند نفوذ تک مرحله‌ای صورت گیرد.^{۲۶} امکان نفوذ

هم‌دمای فروندلیچ

به طور کلی این مدل یک مدل تجربی است با محل‌های جذب متفاوت. فرض بر این است ابتدا محل‌های جذبی که قادر به برقراری برهمکنش قوی‌تر هستند پر شده و سپس با افزایش محل‌های اشغال قدرت اتصال کاهش می‌یابد و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

که در آن K_F نشانگر ظرفیت جذب و $1/n$ نشان‌دهنده‌ی شدت آن است. دیگر متغیرها مانند معادله لانگمویر هستند. به طور کلی، با افزایش مقدار K_F ظرفیت جذب جاذب برای یک ماده افزایش پیدا می‌کند. بزرگی $1/n$ ، مطلوب بودن و یا نبودن جذب را نشان می‌دهد. مقادیر n بزرگ‌تر از ۱ شرایط جذب مطلوب را نشان می‌دهد.

نمودار خطی $\log q_e$ در برابر $\log C_e$ نشان می‌دهد که جذب از هم‌دمای فروندلیچ پیروی می‌کند. در این نمودار عرض از مبدأ برابر با $\log K_F$ و شیب نمودار برابر با $1/n$ خواهد بود.

مدل تمکین

ایزوترم تمکین مربوط به فاکتورهای است که در برهمکنش جاذب-جذب‌شونده به حساب می‌آیند. گرمای جذب تمام مولکول‌ها در یک لایه با پوشیده شدن سطح به دلیل برهمکنش جاذب-جذب‌شونده به طور خطی کاهش می‌یابد.

نوع جذب با انرژی جذب تعیین می‌شود. ایزوترم تمکین به صورت زیر تعیین می‌شود:

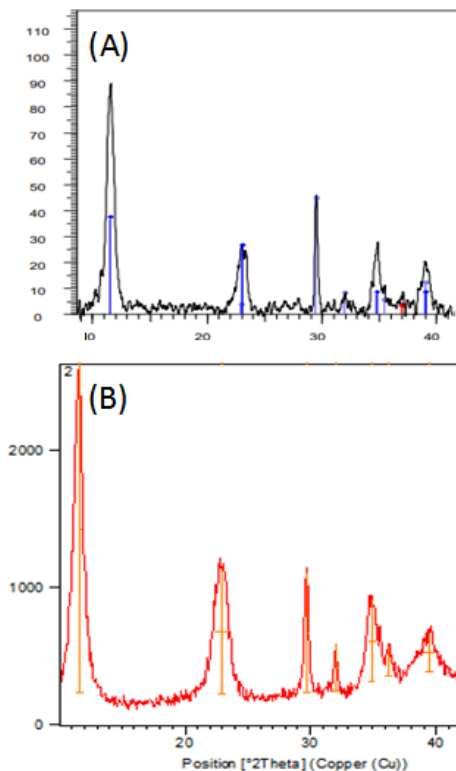
$$q_e = \left(\frac{RT}{bT}\right) \ln(AC_e)$$

که در آن $RT/bT = B$ (J/mol) ثابت تمکین است و به گرمای جذب بستگی دارد، A (L/g) ثابت چسبندگی تعادلی است و بیانگر بیشترین انرژی چسبندگی است. که در آن R

با استفاده از دستگاه TESCAN ساخت کشور جمهوری چک و آنالیز طیف‌سنجی مادون‌قرمز با استفاده از دستگاه AVATAR ساخت کشور آمریکا انجام شد. تا پتانسیل با استفاده از دستگاه MALVERN مدل ZEN3600 ساخت کشور انگلستان اندازه‌گیری شد.

نتایج

به منظور تایید سنتز از پراش اشعه ایکس استفاده شده که نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل ۱ (a) ، (b) ، الگوی پراش اشعه ایکس را برای هیدروکسید لایه‌ای قبل و بعد از جذب کلر نشان می‌دهد. پیک‌های تیز در 2θ در $22/95$ و $11/47$ مربوط به صفحات 003 و 006 است و دیگر پیک‌های پهن و کوتاه مربوط به صفحات 018 و 015 می‌باشند.



شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس ماده هیدروکسید لایه‌ای آلومینیم- منیزیم قبل (A) و بعد (B) از جذب یون کلرید

بین ذره‌ای با استفاده از مدل نفوذ بین‌ذره‌ای مورد بررسی قرار می‌گیرد، که طبق آن مقدار جذب شده‌ی q_t در زمان t برابر است با

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (9)$$

که در آن k_{id} ثابت نرخ نفوذ بین‌ذره‌ای برابر با (میلی‌گرم/گرم) دقیقه^{۱/۲} است و C (میلی‌گرم/گرم) ثابتی است که به ضخامت لایه‌ی مرزی ربط دارد. هرچقدر مقدار C بزرگ‌تر باشد، اثر لایه‌ی مرزی در جذب بیشتر است. چنانچه نمودار q_t در برابر $t^{1/2}$ خط مستقیمی را ایجاد کند، فرایند جذب از این مدل پیروی خواهد کرد.

ترمودینامیک جذب

به منظور به دست آوردن پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب در سه دمای 25 ، 50 و 60°C تکرار شد. تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°) برابر است با:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (10)$$

که در آن R ثابت گازها برابر با $8.314 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$ و K_d با فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$\times \frac{m}{V} K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

مقدار جاذب (m) برابر با $4/5$ گرم و حجم محلول (V) برابر با 20 میلی‌لیتر در نظر گرفته شد.

تغییرات در انرژی آزاد گیبس همچنین از رابطه زیر نیز به دست می‌آید:

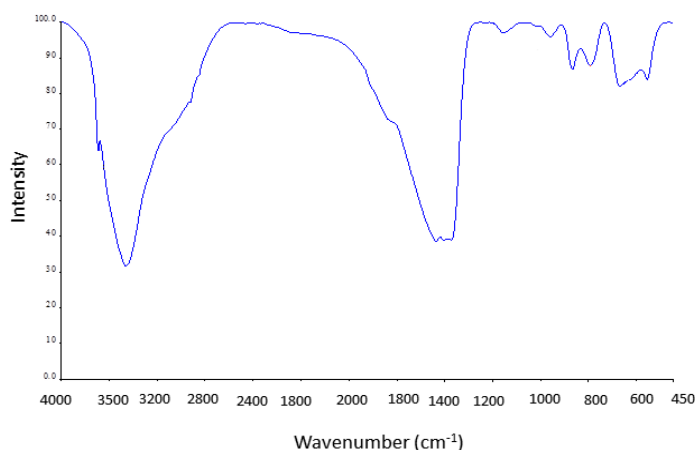
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (12)$$

تجهیزات و دستگاه‌های مورد استفاده

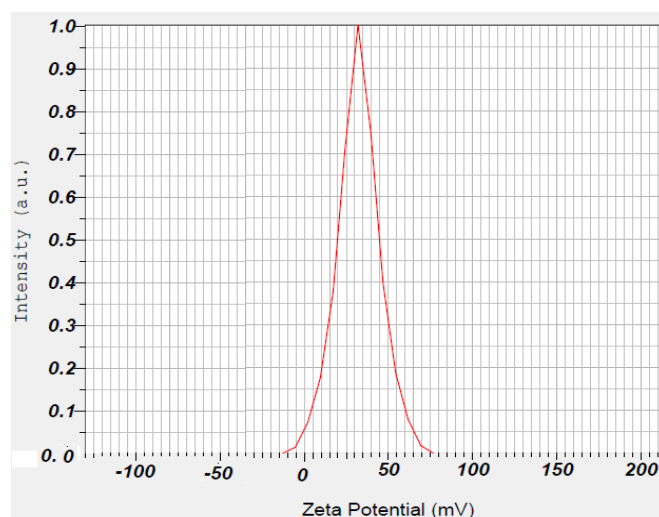
آزمون پراش اشعه X (XRD) با استفاده از دستگاه فیلیپس مدل PW173، کشور سازنده هلند و پراش دهنده کاپر (Cu- $k(\alpha)$) با طول موج $1/54$ انگسترم از زاویه 4 تا 40 درجه انجام شد. آزمون میکروسکوپ الکترونی و طیف‌سنجی پراش انرژی

به منظور تعیین بار سطحی ماده سنتز شده، ابتدا ماده در آون ۲۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت قرار داده شد تا CO₂ جذب شده که به صورت کربنات در فضای بین لایه‌ها قرار گرفته است خارج و سپس در ظرفی که با گاز ازت پر شده نگهداری شد. ۱۰ میلی گرم از ماده در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه پراکنده و بار سطحی نمونه پراکنده شده تعیین شد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است بار سطحی نمونه برابر با ۳۴/۸+ تعیین شد.

طیف FTIR مربوط به هیدروکسید لایه‌ای آلومینیوم-منیزیم سنتز شده در شکل ۲ آورده شده است. پیک پهن ظاهر شده در ناحیه ۳۴۰۰ و ۱۶۱۶ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی گروه‌های هیدروکسیل موجود و آب جذب شده در فضای بین لایه‌ای ماده است. پیک در ناحیه ۱۳۶۲ cm⁻¹ مربوط به کربنات جذب شده در فضای بین لایه‌ها است که می‌تواند از حل شدن CO₂ موجود در آب ایجاد شده باشد. پیک‌های دیگر از ۴۰۰-۸۰۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات M-O و O-M-O (M=Al, Mg) است.^{۲۷}



شکل ۲: طیف‌سنجی مادون قرمز از جاذب سنتز شده



شکل ۳: پتانسیل زتای جاذب سنتز شده

بررسی اثر غلظت جاذب

در شکل ۶ درصد حذف در غلظت ۲۵۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کلر با مقدار جاذب‌های ۱/۵، ۲/۵، ۳/۵ و ۴/۵ گرم رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود زمان تعادل برای جذب یون کلرید با افزایش میزان جاذب بیشتر می‌شود که نشان می‌دهد با افزایش میزان جاذب فضاهای بین لایه‌ای برای جایگیری یون کلرید افزایش می‌یابد. به‌طوری‌که برای ۴/۵ گرم جاذب زمان تعادل ۴ ساعت و برای میزان جاذب ۱/۵ گرم زمان تعادل ۹۰ دقیقه است. همچنین با افزایش میزان جاذب درصد حذف یون کلرید نیز افزایش یافته است به‌طوری‌که در مقدار ۴/۵ گرم جاذب درصد حذف به ۶۷/۰۵٪ در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد. با افزایش بیشتر جاذب به دلیل ژله‌ای شدن و افزایش گرانشی محیط بر اثر پراکنش لایه‌های هیدروکسید آلومینیوم-منیزیم تحرک یون‌های کلرید کاهش یافته و میزان حذف به دلیل سخت شدن جایگیری یون‌ها در فضای بین لایه‌ها کاهش می‌یابد.

بحث

ساختار بلورین جاذب

همان‌طور که از طیف XRD شکل ۱ قابل مشاهده است الگوی پراش ماده قبل و بعد از جذب باهم یکی است که نشان‌دهنده وجود "اثر حافظه ساختاری" ماده بوده که بعد از جذب ساختار لایه‌ای بلور حفظ شده است. این حافظه ساختاری باعث می‌شود مجدداً حتی بعد از ژل شدگی در اثر تماس با آب ساختار لایه‌ای خود را همراه با خشک شدن مجدداً حفظ کند^{۲۲}. ساختار بلورین هیدروکسید لایه‌ای بر اساس داده‌های پراش اشعه ایکس زمانی که کلسینه شده و یون‌های کربنات به‌صورت گاز دی‌اکسید کربن ساختار را ترک می‌نمایند فضاهای مناسبی جهت جذب یون‌های کلرید در ساختار فراهم می‌سازد^{۲۸}. ساختار شش‌ضلعی واحدهای

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی قبل و بعد از جذب یون کلرید و همچنین طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس در شکل ۴ نشان داده شده است. تصاویر ریخت‌شناسی سطح نمونه سنتز شده قبل و بعد از جایگیری یون‌های کلرید را نشان می‌دهند. نمونه سنتز شده قبل از جذب، سطحی ناصاف به همراه تعدادی منفذ نشان می‌دهد اما بعد از جذب یون کلرید به نظر می‌رسد سطح صاف‌تر و متراکم‌تر شده است.

مطالعات طیف‌سنجی پراش انرژی (شکل (D) و (C) ۲) وجود عناصر آلومینیوم، منیزیم و اکسیژن به‌عنوان ساختار اصلی به همراه درصد کمی کربن و سدیم را مشخص می‌کند. اما بعد از جذب و تماس با پساب، وجود یون‌های کلر و کلسیم نیز دیده می‌شود که نشان‌دهنده جذب و جایگیری این یون‌ها در منافذ جاذب است. نتایج نشان می‌دهد کاتیون کلسیم به‌عنوان یون مقابل آنیون کلرید حضور داشته است. وجود کاتیون کلسیم در طیف‌سنجی پراش انرژی نشان می‌دهد که کاتیون کلسیم وارد فضای بین لایه‌ها شده و توسط آنیون OH⁻ به‌صورت هیدروکسید کلسیم رسوب نموده است و بدین ترتیب همراه یون کلر، یون کلسیم نیز حذف شده است. در واقع می‌توان گفت استفاده از این جاذب علاوه بر تثبیت کلر موجب ترسیب یون کلسیم نیز می‌شود.

بررسی اثر غلظت کلرید در پساب

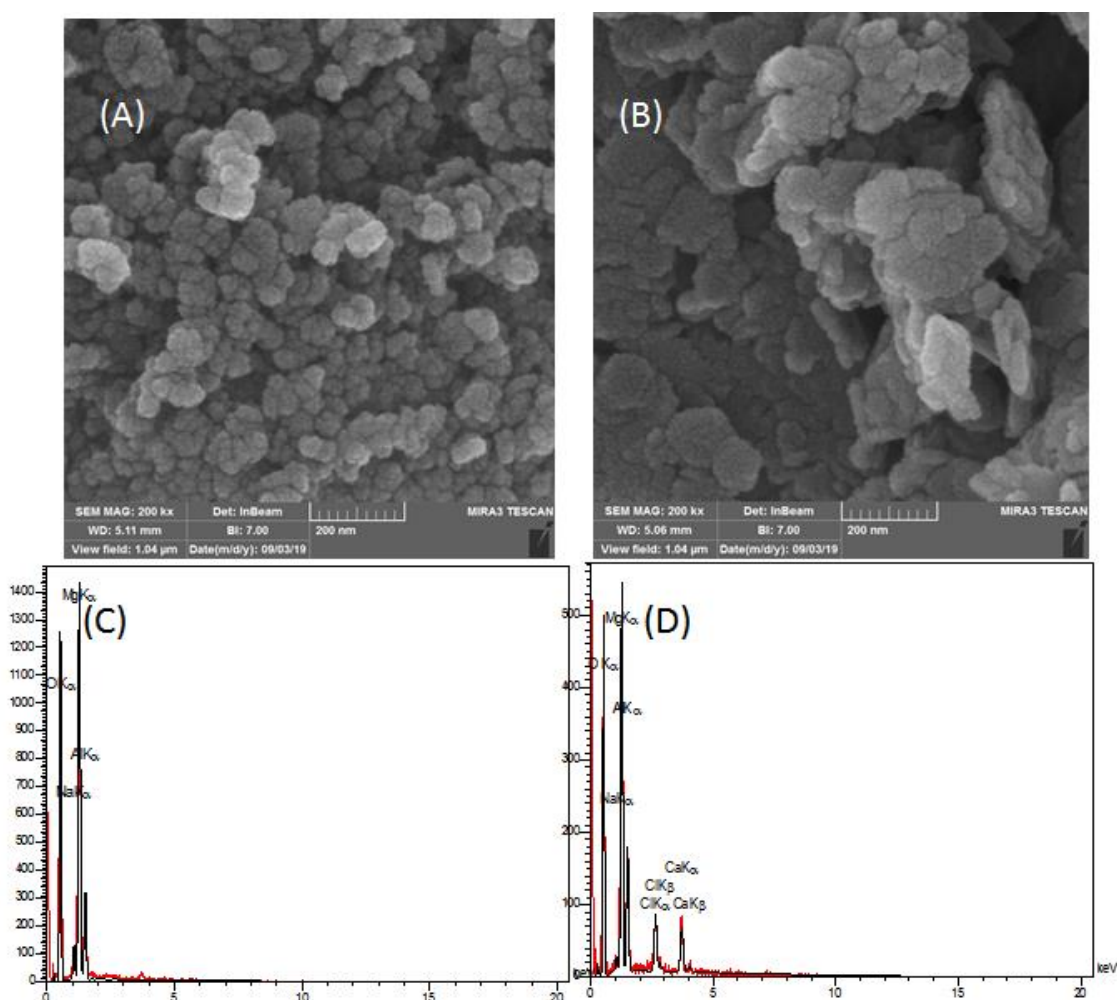
شکل ۵ اثر میزان غلظت کلرید در درصد حذف توسط هیدروکسید لایه‌ای منیزیم-آلومینیوم در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و میزان هیدروکسید منیزیم-آلومینیوم ۳/۵ گرم بعد از زمان تماس ۳ ساعت را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل نیز مشخص است با افزایش میزان یون کلرید درصد حذف نیز کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده پر شدن محل‌های فعال جذب است.

غلظت یون کلرید پساب از ۵۰۰۰ تا ۱۵۰۰۰ mg/L حدود ۴ درصد و با افزایش بیشتر تا ۲۵۰۰۰ mg/L حذف حدود ۱۰ درصد کاهش می‌یابد. این کاهش را می‌توان به محدود بودن سایت‌های فعال جذب نسبت داد که با افزایش یون کلرید سایت‌های فعال جذب شده و یون‌های باقیمانده در پساب قابلیت جذب شدن نخواهند داشت. از طرفی با افزایش غلظت پساب واکنش‌های رقابتی جهت میان‌افزایی و جایگیری در فضای بین‌لایه‌ای جاذب نیز افزایش یافته و راندمان حذف را کاهش می‌دهد.^{۳۰}

سلولی با لایه‌های هشت‌وجهی که بر اساس داده‌های پراش اشعه ایکس، فاصله بین لایه‌ها حدود ۷/۷ انگسترم هستند برای جایگیری یون‌های کلرید با شعاع یونی ۱/۸۱ انگسترم مناسب‌اند. بعد از جایگیری یون‌های کلرید اندکی فاصله بین لایه‌ها کاهش یافته و از ۷/۷ به ۷/۶ انگسترم تقلیل پیدا کرده است که می‌توان به کوچک‌تر بودن یون‌های کلرید نسبت به یون‌های کربنات نسبت داد.^{۲۹}

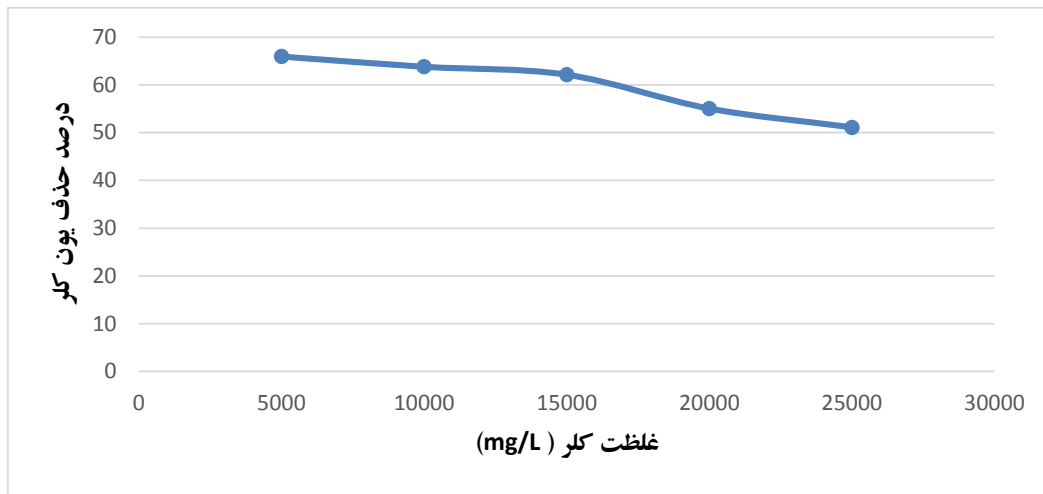
اثر غلظت یون کلرید

همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است با افزایش



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از هیدروکسید لایه‌ای منیزیم-آلومینیوم سنتز شده قبل (A) و بعد (B) جذب یون کلر، طیف‌سنجی پراش انرژی نمونه سنتز شده قبل (C) و بعد (D) از جذب یون کلر

بررسی کارایی هیدروکسید لایه‌ای منیزیم-آلومینیوم سنتز شده جهت حذف یون کلرید از پساب سرب و روی انگوران زنجان

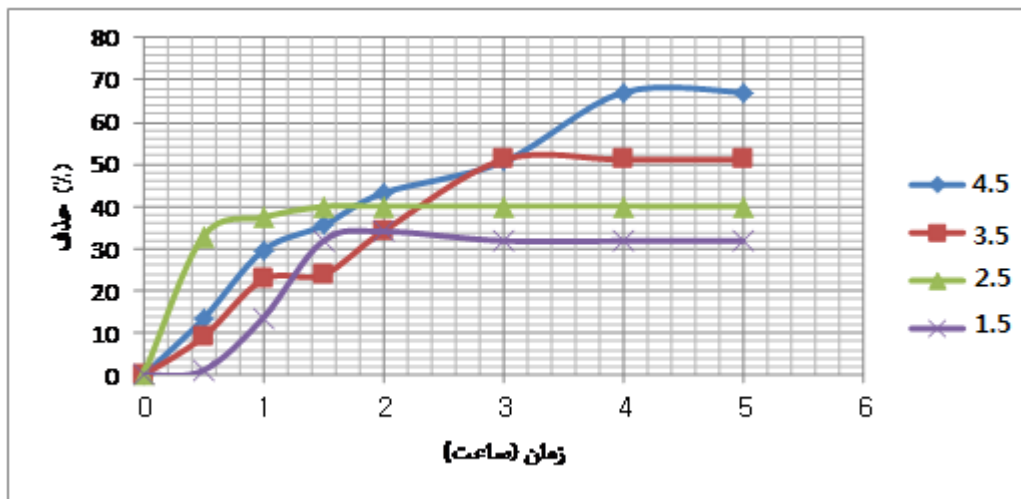


شکل ۵: بررسی تأثیر غلظت یون کلرید در پساب بر میزان حذف توسط هیدروکسید دوگانه منیزیم-آلومینیوم در دمای ۶۰ درجه سانتی گراید بعد از ۳ ساعت برای ۳/۵ گرم جاذب

اثر غلظت جاذب

آلومینیوم افزایش می‌یابد. می‌توان گفت با افزایش مقدار جاذب تعداد سایت‌های فعال جاذب (میزان بار مثبت) افزایش یافته و یون کلرید بیشتری با بار منفی از طریق برهمکنش مثبت و منفی حذف می‌شود.

در شکل ۶ قابل مشاهده است که با افزایش میزان جاذب درصد حذف افزایش می‌یابد. در واقع ظرفیت میان افزایش یون کلرید با اضافه کردن بیشتر هیدروکسید لایه‌ای منیزیم-



شکل ۶: میزان حذف یون کلرید با زمان در مقادیر متفاوت از جاذب ۱/۵، ۲/۵، ۳/۵ و ۴/۵ برای غلظت کلر ۲۵۰۰۰ mg/L

جدول ۱: متغیرهای مؤثر و مقادیر سطوح

مقادیر					متغیرهای مؤثر
۲۵۰۰۰۰	۲۰۰۰۰	۱۵۰۰۰	۱۰۰۰۰	۵۰۰۰	غلظت کلرید (میلی گرم بر لیتر)
-	۴,۵	۳,۵	۲/۵	۱/۵	مقدار جاذب (گرم)
۵-۳	۲	۱/۵	۱	۰/۵	زمان (ساعت)

چگونگی فرایند جذب

هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه مانند خاک رس سنتزی هستند که مقدار بارهای الکتروستاتیکی مثبت موجود در ساختار از طریق روش سنتز کنترل می‌شود. زمانی که بخشی از محل‌های کاتیونی توسط کاتیون‌های ۳ ظرفیتی اشغال می‌شوند منجر به بار مثبت اضافی می‌شود. این بار اضافی با حضور آنیون در فضای بین لایه‌ها پایدار می‌گردد. لازم به ذکر است در ابتدا جذب سریع پیش می‌رود ولی با پر شدن محل‌های جذب، جذب سخت‌تر می‌شود. به بیان دیگر ابتدا لازم است آنیون‌ها از درون محلول به سطح جاذب رسیده و سپس از طریق برهمکنش یونی بین جاذب و جذب‌شونده تثبیت و با بازسازی مجدد ساختار بلورین جاذب، در داخل ساختار آن تثبیت شوند. بعد از جایگیری یون‌ها در محل‌های جذب، جذب مولکول بعدی سخت‌تر می‌شود و انرژی پتانسیل مولکول‌های جذب‌شده با پر شدن محل‌های جذب افزایش می‌یابد.

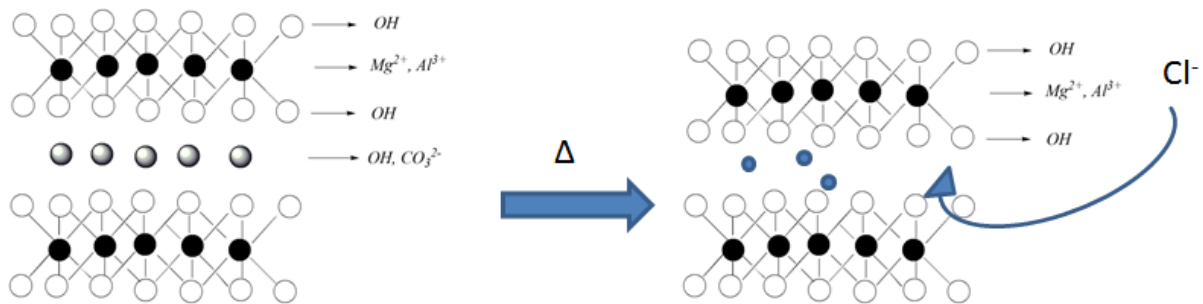
استفاده از این فرایند تصفیه دارای این مزیت است که هم‌زمان یون‌های کلرید و کلسیم از پساب خارج شده و احتمال تشکیل HCl و $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بعد از تخلیه پساب در لندفیل‌ها را کاهش می‌دهد^{۳۰}. همچنین کلرید هیدروکسید آلومینیوم-منیزیم تشکیل شده می‌تواند مجدداً در مصارف ساختمانی به‌عنوان ملات، در فرایند حذف یون فسفات^{۳۱} و همچنین به‌عنوان افزودنی ضد شعله در پلاستیک‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

ایزوترم های جذب

ایزوترم های جذب نشان‌دهنده مقدار جذب به‌عنوان تابعی از غلظت تعادلی جذب‌شونده هستند. به‌منظور بررسی جذب یون کلرید توسط هیدروکسید لایه‌ای از سه مدل لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده شد (شکل ۷). ایزوترم لانگمویر می‌تواند جهت تفسیر جذب بر پایه برهمکنش‌های شیمیایی مناسب باشد^{۲۴}. در این مدل فرض بر این است که هرچه جذب‌شونده از سطح جاذب دورتر می‌شود عمل جذب سخت‌تر صورت می‌گیرد. طبق معادله با رسم نمودار $1/q_e$ به $1/C_e$ خطی به دست می‌آید که میزان تطابق داده‌های تجربی به‌دست آمده با مدل از روی میزان ضریب تصحیح رگرسیون تعیین می‌شود. ضریب تصحیح رگرسیون به‌دست آمده با مقدار 0.997 نشان‌دهنده تطابق خوب داده‌های تجربی با این مدل را دارد. با استفاده از عرض از مبدأ خط به‌دست آمده حداکثر ظرفیت جذب تک لایه‌ای (q_m) برابر با 153.84 میلی‌گرم/گرم تعیین شد. مقایسه ظرفیت جذب تک لایه که در مطالعات دیگران گزارش شده است در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که در جدول مشخص است با تغییر نسبت Mg:Al ظرفیت جذب تغییر می‌کند و با افزایش این نسبت به ۴ ظرفیت افزایش یافته است. همچنین در مطالعه ال وی و همکاران با نسبت استوکیومتری یکسان با مطالعه حاضر به دلیل افزایش دمای فرایند جذب به 60°C میزان ظرفیت جذب به دست آمده در این پژوهش حدود 5 mg/g افزایش نشان می‌دهد. به‌وسیله شیب خط می‌توان ثابت سرعت جذب را برابر با 0.67 تعیین نمود. از آنجایی که میزان ثابت لانگمویر بین

همبستگی به‌دست‌آمده برای این مدل (۰/۹۵۲) انطباق چندانی بین داده‌های تجربی به‌دست‌آمده با این مدل مشاهده نمی‌شود. بر اساس خط به‌دست‌آمده گرمای جذب (۲۶/۷۷ J/mol) و ثابت تمکین مربوط به گرمای جذب (۰/۰۰۱ L/g) به دست آمد. پایین بودن مقدار B در این مطالعه نشان‌دهنده ضعیف بودن برهمکنش چندلایه‌ای با مکانیسم تبادل یون است که این نشان می‌دهد مکانیسم جذب از طریق برهمکنش الکتروستاتیکی صورت گرفته و به‌صورت تک لایه است. تمام داده‌های به‌دست‌آمده جذب برای سه مدل در جدول ۳ خلاصه شده است.

۰ و ۱ به دست می‌آید طبق این مدل جذب مطلوب است. تطابق داده‌های تجربی با مدل فرندلیچ بر اساس مقدار ضریب تصحیح رگرسیون به‌دست‌آمده برابر با ۰/۹۹۲ است که کمتر از مقدار به‌دست‌آمده از مدل لانگمویر است. مقدار 1/n مقدار به‌دست‌آمده ۰/۷۶ است. معمولاً زمانی که مقدار 1/n بین ۰/۷ تا ۱ به دست می‌آید نشان‌دهنده آن است که در زمان افزایش بسیار زیاد غلظت جذب شونده میزان جذب به دلیل پر شدن سایت‌های فعال جذب کاهش می‌یابد.^{۳۲} مدل تمکین انرژی جذب را در ضخامت‌های بالای یک مولکول بیان می‌سازد و اثر ضخامت مولکول‌های جذب‌شده را در بیان انرژی جذب وارد می‌سازد. بر اساس مقدار ضریب



شکل ۷: تصویر شماتیک از جذب یون کلرید در ساختار اکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم-منیزیم

جدول ۲: مقایسه ظرفیت جذب تک لایه به‌دست‌آمده با مقادیر گزارش شده توسط دیگران

مرجع	q_m (mg/g)	دمای جذب	نسبت Mg :Al
^{۳۰} کامیدا و همکاران	۱۰۹/۳	۸۰ °C	۲
^{۳۰} کامیدا و همکاران	۱۰۲/۶	۸۰ °C	۳
^۸ ال وی و همکاران	۱۴۹/۵	۳۰ °C	۴
مطالعه حاضر	۱۵۳/۸	۶۰ °C	۴

جدول ۳: پارامترهای به‌دست‌آمده از مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فرندلیچ و تمکین

لانگمویر		فرندلیچ			تمکین			
q_m (mg/g)	K_L	R^2	K_F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	1/n	R^2	A (L/g)	B (J/mol)	R^2
۱۵۳/۸۴	۰/۶۷	۰/۹۹۷	۰/۰۴۹	۰/۷۶	۰/۹۹۲	۰/۰۰۱	۲۶/۷۷	۰/۹۵۱

جدول ۴: پارامترهای خلاصه شده برای سه مدل سینتیکی شبه مرتبه یک، شبه مرتبه دو و نفوذ درون مولکولی

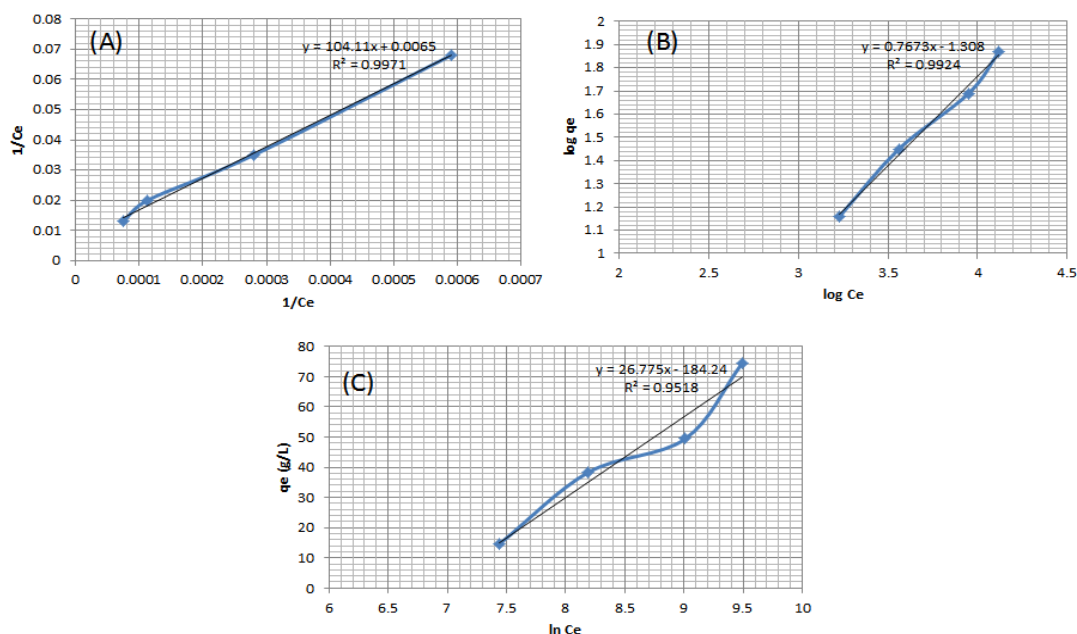
غلظت (mg/L)	مدل شبه مرتبه یک			مدل شبه مرتبه دو			مدل نفوذ درون مولکولی		
	q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	q_e (mg/g)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	C	K _{id}	R ²
۴/۵	۶۴/۱۶	۰/۴۴	۰/۹۶۳	۱۰۱/۰۱	۰۰۴/۰	۰/۹۸۷	۱۱/۷۹	۳۸/۴۳	۰/۹۷۹

خود نشان دادند.

مطالعات سینتیک جذب

داده‌های تجربی نشان دادند مرحله نفوذ ذرات مرحله تعیین کننده سرعت نیست و برقراری نیروهای الکتروستاتیکی بین جاذب و جذب شونده در تعیین سرعت جذب تعیین کننده است. بر این اساس مقدار جذب شده تعادلی بر اساس مدل سینتیکی شبه مرتبه دو برای مقدار جاذب ۴/۵ گرم ۱۰۱/۰۱ میلی گرم/گرم تعیین شد. بر اساس تطبیق داده‌های تجربی با مدل‌های سینتیکی استفاده شده میزان تطبیق به ترتیب شبه مرتبه دو < نفوذ بین ذره‌ای < شبه مرتبه یک بوده است. پارامترهای به دست آمده از تطابق داده‌های تجربی با مدل‌های سینتیکی در جدول ۴ خلاصه شده است.

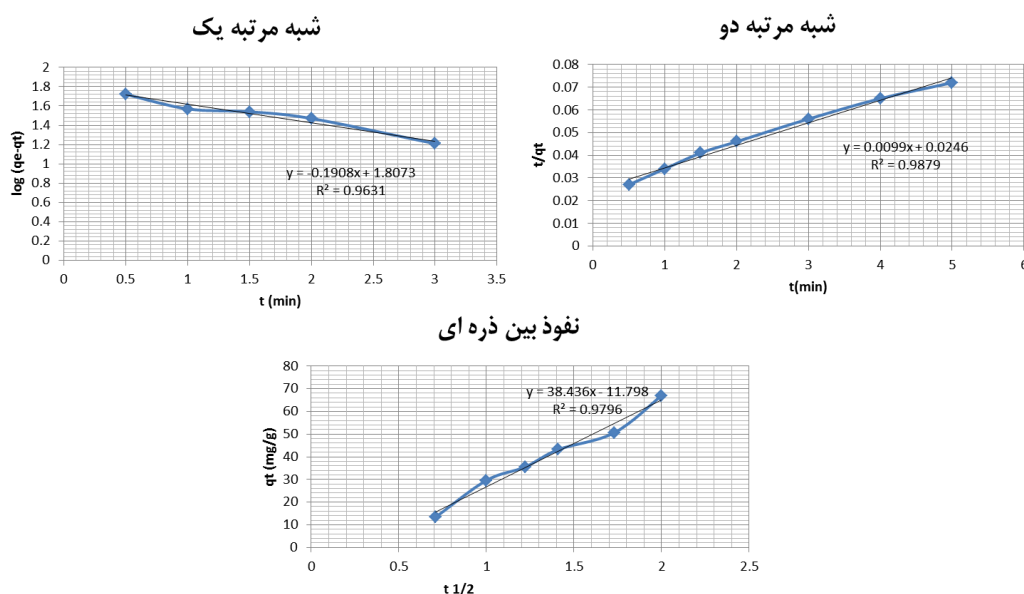
مطالعات سینتیکی جذب به دلیل اینکه سرعت جذب ماده جذب شونده تا زمان تعادل را توضیح می‌دهد امری ضروری است. سه مدل سینتیک جذب شبه مرتبه ۱، شبه مرتبه ۲ و نفوذ بین ذره‌ای جهت مطالعات سینتیکی برای غلظت اولیه پساب ۲۵۰۰۰ میلی‌گرم/لیتر مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۷ (A)، (B) و (C) منحنی‌های سینتیکی برای سه مدل شبه مرتبه یک، شبه مرتبه دو و نفوذ بین مولکولی برای مقدار جاذب ۴/۵ گرم آورده شده است. بهترین مدل منطبق با داده‌های تجربی بر اساس ضریب تصحیح رگرسیون و مقدار جذب تعادلی به دست آمده انتخاب شد. بر این اساس معادله سینتیکی شبه مرتبه دو بیشترین تطبیق را با داده‌های تجربی از



شکل ۸: ایزوترم های جذب بر اساس مدل لانگمویر (A)، فروندلیچ (B) و تمکین (C)

جدول ۵: پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب

ΔG (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol)
T=۲۹۸, -۲۹/۴۴	۱۶/۱	۴۴/۷۹
T=۳۲۳, -۳۰/۵۶		
T=۳۳۳, -۳۱/۰۱		



شکل ۹: نمودار سینتیک جذب یون کلرید شبه مرتبه ۱ (A)، شبه مرتبه ۲ (B) و نفوذ بین مولکولی (C) مقدار جاذب ۴/۵ گرم

ترمودینامیک جذب

به منظور بررسی ترمودینامیک جذب سه دمای ۲۵، ۵۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد انتخاب شده و K_d به دست آمده برای هر دما را نسبت به عکس دما رسم و شیب و عرض از مبدأ آن تعیین شد. مقادیر کمی به دست آمده در جدول ۵ خلاصه شده است. مقدار مثبت ΔS° نشان دهنده رخ دادن برخی تغییرات ساختاری بر روی جاذب و افزایش بی نظمی در مرز مشترک جامد/مایع سیستم جذب در حین انجام عملیات جذب است. مثبت بودن ΔH° نشان می دهد با افزایش دما از ۲۵ تا ۶۰ $^\circ\text{C}$ برهمکنش بین جاذب و جذب شونده قوی تر شده و باعث افزایش راندمان جذب می شود. می توان این طور بیان نمود که

با افزایش دما به ۶۰ $^\circ\text{C}$ متورم شدن و ورقه‌ای شدن بلورهای لایه‌ای افزایش یافته و جذب از طریق برقراری برهمکنش الکتروستاتیکی بین جاذب و جذب شونده راحت تر صورت می گیرد. منفی بودن ΔG° نشان دهنده خودبه خودی بودن فرآیند جذب است.^{۳۳}

نتیجه گیری

در این مطالعه هیدروکسید لایه‌ای منیزیم و آلومینیوم سنتز شد. وجود یون‌های آلومینیوم باعث می شود تا لایه‌های بلورین بار مثبت بگیرند که با جایگیری آنیون‌ها در فضای بین لایه‌ها بار اضافی مثبت خنثی می شود. بنابراین با مشخص نمودن

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. همچنین هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج یا تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می‌کنند. این تحقیق در ادامه رساله کارشناسی ارشد سرکار خانم مهندس بهار حاجی سامی فارغ‌التحصیل از دانشکده محیط زیست انجام شده است.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از جناب آقای دکتر ناصر شریفی سنجانی از دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران که اجازه استفاده از امکانات آزمایشگاه را داده و در مراحل انجام بارانمایی‌های ارزشمند خود ما را یاری نمودند تشکر و قدردانی می‌نمایند.

نسبت مولی دو فلز منیزیم به آلومینیوم می‌توان ظرفیت تبادل آنیونی ماده سنتز شده را کنترل نمود. هیدروکسید لایه‌ای سنتز شده جهت جذب یون‌های کلرید حاصل از پساب صنعت سرب و روی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش انرژی نمونه جاذب بعد از جذب وجود یون‌های کلرید در ساختار بلورین جاذب را تایید نمود. نتایج آزمایشگاهی نشان دادند که میزان جذب با ظرفیت تبادل آنیونی مرتبط است و هر چه میزان جاذب افزایش می‌یابد میزان حذف یون کلرید نیز افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر میزان جاذب به دلیل به وجود آمدن ساختار ژل‌مانند ویسکوزیته محیط افزایش یافته و عمل حذف در اثر کاهش تحرک یون‌ها کاهش می‌یابد. نتایج نشان داد که عمل جذب با مدل ایزوترم لانگمویر مطابقت دارد که نشان‌دهنده وجود برهمکنش میان جاذب و جذب‌شونده است همچنین مرحله تعیین‌کننده سرعت جذب به ایجاد این برهمکنش بستگی دارد.

References

1. Sonune A, Ghate R. Developments in wastewater treatment methods. *Desalination* 2004;167: 55-63.
2. Murdock WW. *Environment: resources, pollution, and society*. 1971.
3. Abel PD. *Water pollution biology*: CRC Press; 2002.
4. Dąbrowski A, Hubicki Z, Podkościelny P, Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere* 2004;56(2): 91-106.
5. Kameda T, Yabuuchi F, Yoshioka T, et al. New method of treating dilute mineral acids using magnesium-aluminum oxide. *Water Res.* 2003;37(7): 1545-50.
6. Helz GR, Nweke AC. Incompleteness of wastewater dechlorination. *Environ.Sci. Technol.* 1995;29(4): 1018-22.
7. Apul OG, Wang Q, Zhou Y, Karanfil T. Adsorption of aromatic organic contaminants by graphene nanosheets: Comparison with carbon nanotubes and activated carbon. *Water Res.* 2013;47(4): 1648-54.
8. Lv L, He J, Wei M, et al. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: equilibrium and kinetic studies. *Water Res.* 2006;40(4): 735-43.
9. Duan F, Li Y, Cao H, et al. Activated carbon electrodes: electrochemical oxidation coupled with desalination for wastewater treatment. *Chemosphere* 2015;125: 205-11.
10. Basha CA, Ghosh PK, Gajalakshmi G. Total dissolved solids removal by electrochemical ion exchange (EIX) process. *Electrochimica Acta* 2008;54(2): 474-83.
11. Apte S, Apte SS, Kore V, Kore S. Chloride Removal from Wastewater by Biosorption with the Plant Biomass. *Uni. J. Environ. Res. Techno.* 2011;1(4).
12. Peng X, Dou W, Kong L, et al. Removal of Chloride Ions from Strongly Acidic Wastewater Using Cu (0)/Cu (II): Efficiency Enhancement by UV Irradiation and the Mechanism for Chloride Ions Removal. *Environ. Sci. Technol.* 2018;53(1): 383-9.
13. Ke GJ, Liu TS, Yang PF, Tang XL, editors. *Synthesis of Mesoporous Silica and its Adsorption Properties for*

- Chloride Ions. *Materials Science Forum*; 2019: Trans Tech Publ.
14. Ates A, Akgül G. Modification of natural zeolite with NaOH for removal of manganese in drinking water. *Powder Technol.* 2016;287: 285-91.
 15. Pandey JK, Reddy KR, Mohanty AK, Misra M. *Handbook of Polymernanocomposites: Processing, Performance and Application*: Springer; 2013.
 16. Seron A, Delorme F. Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism. *J. Phys. Chem. Solids* 2008;69(5-6): 1088-90.
 17. Teixeira TP, Pereira SI, Aquino SF, Dias A. Calcined layered double hydroxides for decolorization of azo dye solutions: Equilibrium, kinetics, and recycling studies. *Environ. Eng. Sci.* 2012;29(7): 685-92.
 18. Khusnutdinov V, Isupov V. Mechanochemical synthesis of a hydroxycarbonate form of layered magnesium aluminum hydroxides. *Inorg. Mater.* 2008;44(3): 263.
 19. Halajnia A, Oustan S, Najafi N, et al. Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Al layered double hydroxide. *Appl. Clay. Sci.* 2013;80: 305-12.
 20. Kameda T, Yoshioka T, Hoshi T, et al. Treatment of hydrochloric acid with magnesium-aluminum oxide at ambient temperatures. *Sep. Purif. Technol.* 2006;51(3): 272-6.
 21. Kameda T, Yoshioka T, Mitsuhashi T, et al. The simultaneous removal of calcium and chloride ions from calcium chloride solution using magnesium-aluminum oxide. *Water Res.* 2003;37(16): 4045-50.
 22. Gao Z, Sasaki K, Qiu X. Structural Memory Effect of Mg-Al and Zn-Al layered Double Hydroxides in the Presence of Different Natural Humic Acids: Process and Mechanism. *Langmuir* 2018;34(19): 5386-95.
 23. Wu T, Cai X, Tan S, et al. Adsorption characteristics of acrylonitrile, p-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions. *Chem. Engin. J.* 2011;173(1): 144-9.
 24. Chung H-K, Kim W-H, Park J, et al. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *J. Indust. Engin. Chem.* 2015;28: 241-6.
 25. Ada K, Ergene A, Tan S, Yalçın E. Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO fine powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *J. Hazard. Mater.* 2009;165(1-3): 637-44.
 26. Weber TW, Chakravorti RK. Pore and solid diffusion models for fixed - bed adsorbers. *AIChE J.* 1974;20(2): 228-38.
 27. Zhang M, Gao B, Fang J, et al. Self-assembly of needle-like layered double hydroxide (LDH) nanocrystals on hydrochar: characterization and phosphate removal ability. *RSC Adv.* 2014;4(53): 28171-5.
 28. Kameda T, Yoshioka T, Hoshi T, et al. The removal of chloride from solutions with various cations using magnesium-aluminum oxide. *Sep. Purifi. Technol.* 2005;42(1): 25-9.
 29. Costa FR, Abdel-Goad M, Wagenknecht U, Heinrich G. Nanocomposites based on polyethylene and Mg-Al layered double hydroxide. I. Synthesis and characterization. *Polymer* 2005;46(12): 4447-53.
 30. Kameda T, Miyano Y, Yoshioka T, et al. New treatment methods for waste water containing chloride ion using magnesium-aluminum oxide. *Chem. Lett.* 2000;29(10): 1136-7.
 31. Kawamoto A. Phosphorus removal from wastewater by layer structure inorganic ion exchanger with high selectivity to phosphate anion. *Mizukankyougakkaiishi* 1999;22: 875-81.
 32. Tan I, Ahmad A, Hameed B. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 2009;164(2-3): 473-82.
 33. Zubair M, Jarrah N, Manzar MS, et al. Adsorption of eriochrome black T from aqueous phase on MgAl-, CoAl- and NiFe-calcined layered double hydroxides: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *J. Mol. Liq.* 2017;230: 344-52.

Investigation of the Adsorption Efficacy in Removal of Chloride Ions by Synthesized magnesium–aluminum hydroxide from Zanjan Lead & Zinc Industry wastewater

Bahar Hajisami¹, Somayeh Mohammadi^{2*}, Ravanbakhsh Shirdam²

¹ Graduated Student, Department of Environment Engineering, College of Environment, Karaj, Iran

² Professor Assistant, Department of Environment Engineering, College of Environment, Karaj, Iran

* E-mail: smohamadi@khayan.ut.ac.ir

Received: 11 Nov 2019 ; Accepted: 16 Feb 2020

ABSTRACT

Background and Purpose: The presence of corrosive anions in industrial wastewater can have many environmental and economic problems.

Materials and methods: In this study, layered magnesium–aluminum oxide was synthesized which has an extra positive charge and was used for adsorption of chloride ions from waste-water of lead and zinc industry.

Results: The synthesized crystalline material was investigated by X-ray diffraction spectroscopy, Scanning electron microscopy- energy dispersive spectroscopic analysis. X-ray diffraction spectroscopy results showed that there was no difference in the crystalline structure before and after chloride ion adsorption. Scanning electron microscopy- energy dispersive spectroscopic analysis showed the condensation of adsorbent after chloride ions adsorption and EDX analysis confirmed the presence of chloride and precipitation of Ca²⁺ ions after adsorption. Measurement of zeta-potential for synthesized layered magnesium–aluminum hydroxide confirmed the positive surface charge. Isotherm studies have shown the compatibility of experimental data with the Langmuir model, which indicates the interaction between adsorbent and chloride ions, the maximum adsorption capacity for the synthesized adsorbent with Mg / Al ratio of 4 was determined 153.8 mg/g at 60 ° C. The obtained values showed the intercalation rate follows pseudo-second-order. The experimental data confirmed adsorption capacity has been increased with increasing the adsorbent dosage from 1.5 to 4.5 gr and the equilibrium time increased from 90 min. to 4 h from 1.5 g adsorbent to 4.5 g. Thermodynamic studies revealed the adsorption occurs spontaneously and positive entropy changes indicated strengthening the interaction between adsorbent and chloride ions with increasing the temperature from 25 to 60°C.

Conclusion: Finally, it can be concluded synthesized double layered Al-Mg hydroxide can be a good candidate to reduce chlorine ions from lead and zinc Industry wastewaters.

Keywords: Chloride ions adsorption, Adsorption isotherms, Adsorption kinetics