

## بررسی کارآیی پوکه معدنی اصلاح شده با اسید کلریدریک در تصفیه پساب‌های نساجی

منصور ضرابی<sup>۱</sup>، محمدرضا سمرقندی<sup>۲</sup>، محمد نوری سپهر<sup>۱</sup>، ابراهیم محمدی کلهری<sup>۱</sup>، مهدی نوروزی<sup>۳</sup>،

سید جواد جعفری<sup>۴</sup>، مهدی فضل زاده<sup>۵</sup>

۱. اعضای هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی کرج

۲. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان ۳. کارشناس ارشد اپیدمیولوژی، عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی قم

۴. نویسنده مسئول: دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان، E-mail: sjavad66@gmail.com

۵. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی اردبیل

### چکیده

**زمینه و هدف:** مشخصه اصلی پساب‌های نساجی رنگی بودن آنهاست و حاوی انواع آلاینده‌های آلی و غیر آلی می‌باشند. بنابراین لازم است که این گونه پساب‌ها قبل از تخلیه به محیط، با استفاده از روش‌های موثر مورد تصفیه قرار گیرند.

**روش کار:** جاذب مورد استفاده از منطقه تیکمه‌داش آذربایجان شرقی تهیه گردیده و به‌منظور افزایش میزان جذب، با اسید کلریدریک مورد شستشو قرار گرفت. خصوصیات جاذب با استفاده از تکنیک XRF و SEM مورد مطالعه قرار گرفت. در این مطالعه از رنگ‌های Acid Red 18 و Acid Red 14 به‌عنوان دو نوع رنگ آزو جهت بررسی قابلیت پوکه معدنی اصلاح شده با اسید کلریدریک در تصفیه پساب‌های نساجی استفاده گردید. تاثیر زمان تماس و غلظت اولیه محلول رنگ بر روی کارایی حذف مورد بررسی قرار گرفت. همچنین از دو مدل ایزوترمی فروندلیخ و لانگمیر جهت محاسبه ثابت تعادل و سنتیک فرآیند جذب استفاده گردید.

**یافته‌ها:** کارایی حذف هر دو نوع رنگ با افزایش زمان تماس و غلظت اولیه محلول رنگ افزایش یافت. نتایج حاصل از برآزش داده‌های ثابت تعادل مشخص ساخت که حذف رنگ‌های Acid Red 18 و Acid Red 14 به ترتیب از معادلات ایزوترمی لانگمیر و فروندلیخ پیروی می‌کند. حداکثر ظرفیت جاذب مورد استفاده برای جذب رنگ‌های Acid Red 18 و Acid Red 14 به ترتیب برابر ۲۹/۷ و ۳/۱۲۵ میلی‌گرم به ازای هر گرم از جاذب به دست آمد که نشان‌دهنده ظرفیت بالای جاذب مورد استفاده برای حذف رنگ Acid Red 18 در مقایسه با رنگ Acid Red 14 می‌باشد. همچنین نتایج حاصل از برآزش داده‌های زمان تعادل بر روی معادلات سنتیکی نشان داد که سینتیک حذف رنگ‌های Acid Red 18 و Acid Red 14 از معادله شبه درجه دوم پیروی می‌کند.

**نتیجه‌گیری:** بطور کلی نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که می‌توان از پوکه معدنی اصلاح شده با اسید کلریدریک به عنوان یک نوع جاذب ارزان قیمت در جهت حذف رنگ‌های آزو استفاده کرد.

**واژه‌های کلیدی:** پوکه معدنی، جذب سطحی، پساب‌های نساجی، رنگ‌های آزو، سیستم ناپيوسته

## ۱- مقدمه

پساب‌های صنعتی معمولاً یکی از عمده‌ترین صنایع آلاینده محیط زیست به شمار می‌روند. صنایع نساجی یکی از عمده‌ترین صنایع پایه هر کشور محسوب می‌شود و معمولاً مشخصه اصلی پساب این نوع صنایع، رنگی بودن آنها می‌باشد، که به دلیل استفاده از مواد رنگی در این گونه صنایع می‌باشد. فاضلاب‌های رنگی در صنایع مختلفی از جمله صنایع نساجی و رنگرزی، صنایع داروسازی، صنایع غذایی، تولید مواد آرایشی و بهداشتی، کاغذ سازی، چرم‌سازی و صنایعی از این قبیل تولید می‌شوند [۱]. در فرآیندهای رنگرزی، در حدود ۱۵ درصد از کل رنگ تولید شده وارد فاضلاب می‌شود و فاضلاب‌های رنگی به این صورت تشکیل می‌گردند [۲]. اغلب رنگ‌های مورد استفاده در این صنایع از نوع رنگ‌های سنتتیک می‌باشند. معمولاً رنگ‌های سنتتیک به انواع رنگ‌های اسیدی، رنگ‌های راکتیو، رنگ‌های مستقیم، رنگ‌های بازی و سایر گروهها تقسیم‌بندی می‌شوند [۳]. مواد رنگزای مختلفی در صنایع استفاده می‌شود که معمول‌ترین آنها رنگ‌های گروه آزو می‌باشد. رنگ‌های آزو یکی از بزرگترین گروه رنگ‌های سنتتیک را به خود اختصاص داده که دارای یک یا تعداد بیشتری باند آزو -N-N- می‌باشند [۴]. تخمین زده می‌شود که سالانه در حدود ۵۰ درصد رنگ‌های تولیدی در جهان (۷۰۰۰۰۰ تن) از نوع آزو باشند [۴ و ۵]. مواد رنگزای گروه آزو معمولاً دارای یک یا چند پیوند آزو (-N-N-) می‌باشند و به دلیل ارزان بودن، رنگرزی ساده و سمیت کمتر به طور گسترده‌ای، برای رنگرزی الیاف مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶ و ۷]. عمدتاً مواد رنگزا دارای یک یا چند حلقه بنزنی می‌باشند که به دلیل سمی بودن و دیرتجزیه بودن، چنانچه بدون تصفیه وارد محیط شوند، می‌توانند صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست وارد کنند. بنابراین لازم است که این‌گونه پساب‌ها قبل از تخلیه به محیط زیست با استفاده از

روش‌های مناسب مورد تصفیه قرار گیرند. تاکنون روش‌های مختلفی از جمله روش‌های بیولوژیک [۸ و ۹]، فرآیندهای غشایی [۱۰]، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته [۶ و ۱۱] و سایر روش‌ها برای تصفیه این‌گونه پساب‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. فرآیند جذب سطحی یکی از معمول‌ترین فرآیندهای مورد استفاده در تصفیه آب و فاضلاب می‌باشد. معمولاً فرآیند جذب سطحی بروی کربن فعال انجام می‌گیرد. کربن فعال تجاری معمولاً گران‌قیمت بوده و کاربرد آن نیاز به نیروی متخصص دارد. امروزه محققان از جاذب‌های طبیعی از جمله چیتسون<sup>۱</sup> [۱۲]، اکسی هیومیلیت<sup>۲</sup> [۱۳]، خاکستر فرار<sup>۳</sup> [۱۴] و سایر جاذب‌ها برای حذف آلاینده‌های آلی و غیر آلی استفاده می‌کنند. پوکه معدنی یک نوع سنگ آتشفشانی می‌باشد که در بیشتر نقاط دنیا یافت می‌شود. این ماده در ایران در بیشتر مناطق بخصوص در منطقه تیکمه‌داش آذربایجان به وفور یافت می‌شود. پوکه معدنی معمولاً به دلیل تخلخل بالا، سبک بوده و در سطح آب شناور می‌باشد. بنابراین با توجه به طبیعی بودن پوکه معدنی و همچنین تخلخل بالای این ماده، هدف اصلی این پژوهش بررسی کارایی پوکه معدنی در تصفیه پساب‌های نساجی می‌باشد. در این پژوهش دو نوع ماده رنگزای Acid Red 14 و Acid Red 18 به‌عنوان شاخص‌های مواد رنگزای گروه آزو انتخاب گردیده‌اند. اهداف اصلی این پژوهش شامل موارد زیر می‌باشد:

- بررسی زمان تماس و غلظت اولیه رنگ بروی کارایی حذف رنگ توسط پوکه معدنی؛
- تعیین بهترین مدل ایزوترمی جذب سطحی رنگ‌های مورد مطالعه بر روی پوکه معدنی؛
- تعیین بهترین مدل سینتیکی حذف رنگ‌های مورد مطالعه با استفاده پوکه معدنی.

1. Chitosan  
2. Oxihumolite  
3. Flay Ash

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- آماده‌سازی جاذب

جاذب مورد استفاده از منطقه تیکمه‌داش آذربایجان شرقی تهیه شد. برای زدایش ناخالصی‌های اولیه، پوکه معدنی چندین بار با آب مقطر شسته شد. به منظور افزایش تخلخل جاذب، پوکه معدنی به مدت ۲۴ ساعت در اسید کلریدریک یک نرمال قرار داده شد. پس از آن پوکه معدنی در آب مقطر دو بار تقطیر چندین بار شسته شد و این کار تا زمانی ادامه یافت که کدورت پساب خروجی آن به کمتر از ۱/۱ NTU برسد. نمونه آماده‌شده آسیاب گردید و از مش ۲۰ با اندازه موثر ۲ میلی‌متر به عنوان جاذب استفاده گردید.

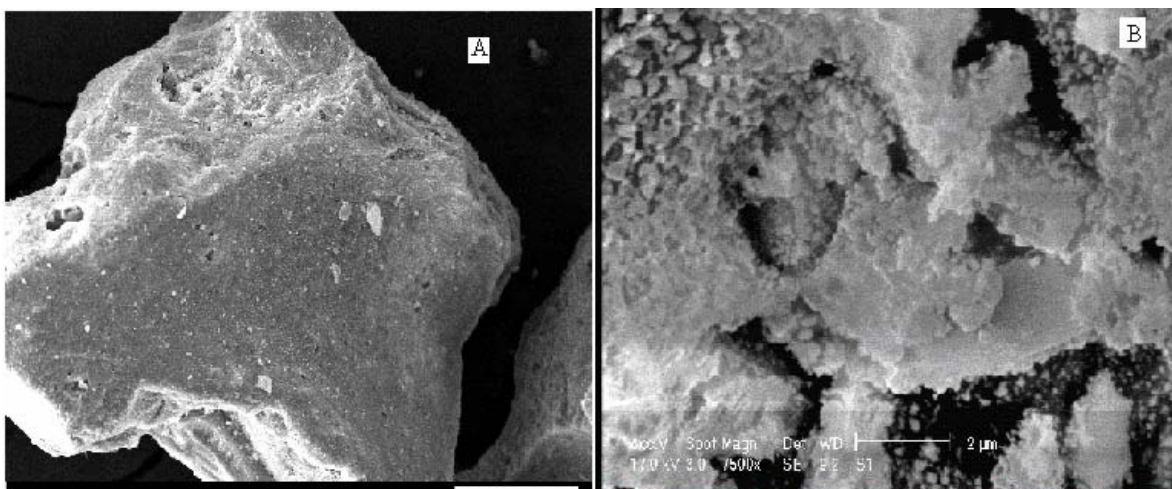
### ۲-۲- تعیین مشخصات جاذب

جهت تعیین مشخصات جاذب از روش‌های فلورسانس اشعه ایکس (XRF) و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی (Philips - XL30) استفاده گردید. در جدول ۱ نتایج حاصل از آزمایش XRF و در شکل ۱ تصویر الکترونی جاذب مورد استفاده نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، بخش اعظم جاذب مورد استفاده را اکسیدهای سیلیس و آلومینیوم تشکیل داده‌اند، که این امر نشان‌دهنده قابلیت بالای این جاذب برای فرآیند جذب و تبادل یون

می‌باشد، چرا که مواد با درصد بالای سیلیس قابلیت تبدیل شدن به زئولیت را دارند و زئولیت‌ها به عنوان مبادله‌کننده‌های طبیعی در مهندسی محیط زیست کاربرد فراوانی دارند. در شکل ۱ (A) تصویر الکترونی جاذب قبل از اصلاح با اسید کلریدریک و در شکل ۱ (B) تصویر الکترونی جاذب بعد از اصلاح با اسید کلریدریک نشان داده شده است. همان‌طوری که در این شکل نشان داده شده است، سطح جاذب بعد از اصلاح دارای سطح نامنظم و پرمنفذی نسبت به قبل از اصلاح می‌باشد، که این امر نشان می‌دهد که اسید کلریدریک می‌تواند به عنوان اصلاح‌کننده برای این جاذب بکار گرفته شود.

جدول ۱. ساختار شیمیایی جاذب پامیس

| Component                      | %     | Component                             | %                    |
|--------------------------------|-------|---------------------------------------|----------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 51.45 | SrO                                   | 0.227                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 17.08 | MnO                                   | 0.092                |
| TiO <sub>2</sub>               | 1.54  | K <sub>2</sub> O                      | 3.26                 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.661 | SO <sub>3</sub>                       | 0.529                |
| CaO                            | 6.44  | Na <sub>2</sub> O                     | 5.67                 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.32  | Specific surface Area (by BET method) | 28 m <sup>2</sup> /g |

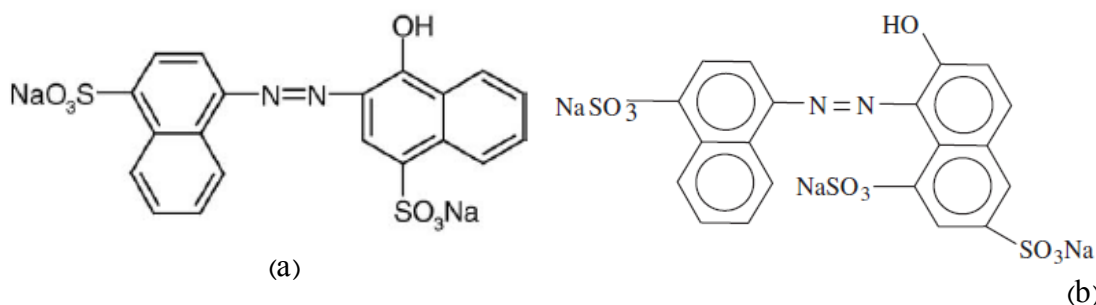


شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی جاذب مورد استفاده، (A) قبل از اصلاح، (B) بعد از اصلاح

### ۲-۳- آزمایشات و مواد شیمیایی مورد استفاده

این مطالعه یک نوع مطالعه بنیادی-کاربردی می‌باشد که در سیستم ناپیوسته انجام گرفته است. در این مطالعه تمام مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت مرک آلمان تهیه شد. ساختار شیمیایی رنگ‌های Acid Red 14 و Acid Red 18 در شکل ۲ نشان داده شده است. برای تنظیم pH (Sartorius PP-50) از محلول NaOH یا H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> یک نرمال استفاده شد. آزمایشات در سیستم ناپیوسته و در بشرهای به حجم ۲۵۰ ml انجام

گردید. برای اندازه‌گیری میزان جذب رنگ‌ها از دستگاه اسپکتروفتومتر (UV/VIS Shimadzo-1700, Japan) استفاده گردید. جهت انجام آزمایشات مقدار مشخصی از جاذب به محلول‌های رنگ اضافه شد و در زمان‌های تماس مختلف نمونه‌برداری گردیده و میزان جذب رنگ‌ها به روش اسپکتروفتومتری قرائت گردید. برای آنالیز داده‌های آزمایشگاهی از نرم‌افزار Excel استفاده گردید.



شکل ۲. ساختار شیمیایی رنگ‌های آزو (a) Acid Red 14 و (b) Acid Red 18

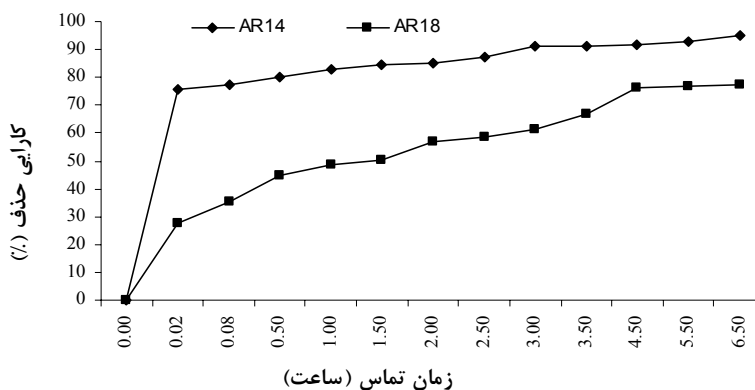
همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است در این بررسی با افزایش زمان تماس، راندمان حذف افزایش یافت و در زمان تماس ۳۹۰ دقیقه به تعادل رسید. در زمان تماس یک دقیقه، ۷۵٪ رنگ Acid Red 14 حذف شد، در حالی‌که این میزان برای Acid Red 18 در مدت زمان ۲۷۰ دقیقه مشاهده گردید.

### ۳- نتایج

#### ۳-۱- بررسی تاثیر زمان تماس بروی کارایی حذف

##### رنگ‌های مورد مطالعه

تاثیر زمان تماس در فواصل زمانی ۱-۳۹۰ دقیقه و غلظت اولیه رنگ ۱۰۰ mg/L بررسی شد. تاثیر زمان تماس در حذف رنگ در شکل ۲ نشان داده شده است.

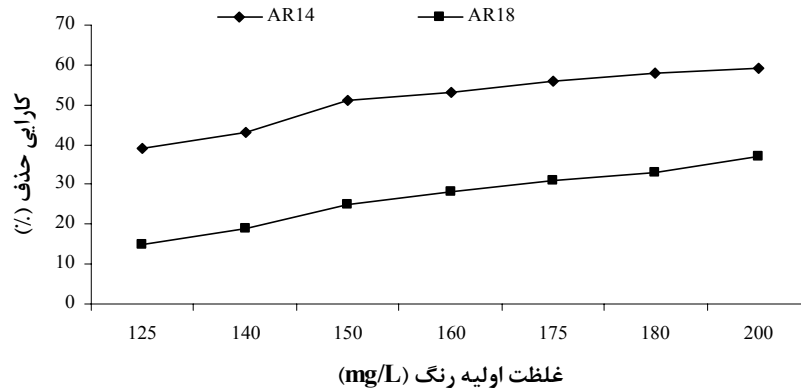


شکل ۳. تاثیر زمان تماس بروی کارایی حذف رنگ (pH=۳/۵، دوز جاذب ۲ g/L، محلول رنگ ۱۰۰ mg/L)

## ۳-۲- تاثیر غلظت اولیه رنگ

جهت بررسی تاثیر غلظت اولیه رنگ، محلول‌های رنگ با غلظت رنگ ۵۰-۲۰۰ mg/L از محلول مادر ساخته شد. نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه رنگ در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۴

مشخص است، با افزایش غلظت اولیه رنگ، راندمان حذف هر دو نوع رنگ افزایش می‌یابد. همچنین با توجه به شکل ۴ می‌توان مشاهده کرد که سرعت جذب رنگ با افزایش غلظت اولیه رنگ کاهش می‌یابد.



شکل ۴. تاثیر غلظت اولیه رنگ بر روی کارایی حذف رنگ (pH=۳/۵، دوز جاذب ۲ g/L، زمان تماس ۳۹۰ دقیقه)

## ۳-۳- مطالعه ثابت تعادل

جهت تعیین مدل‌های ایزوترمی، مقدار ۰/۵ گرم از جاذب، به محلول‌های رنگ با غلظت‌های ۵۰-۲۰۰ mg/L اضافه شد. محلول‌های مورد نظر به مدت ۳ روز بر روی میکسر با سرعت هم‌زنی ۲۰۰ rpm قرار داده شد و بعد از آن غلظت‌های باقی‌مانده رنگ به روش اسپکتروفتومتری تعیین مقدار گردید. ایزوترم‌های جذب، معادلاتی برای تشریح حالت تعادل جزء جذب‌شونده بین فاز جامد و سیال می‌باشد. در این تحقیق داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیخ و لانگمیر مورد بررسی قرار گرفت. معادله خطی ایزوترم لانگمیر به صورت معادله (۱) می‌باشد.

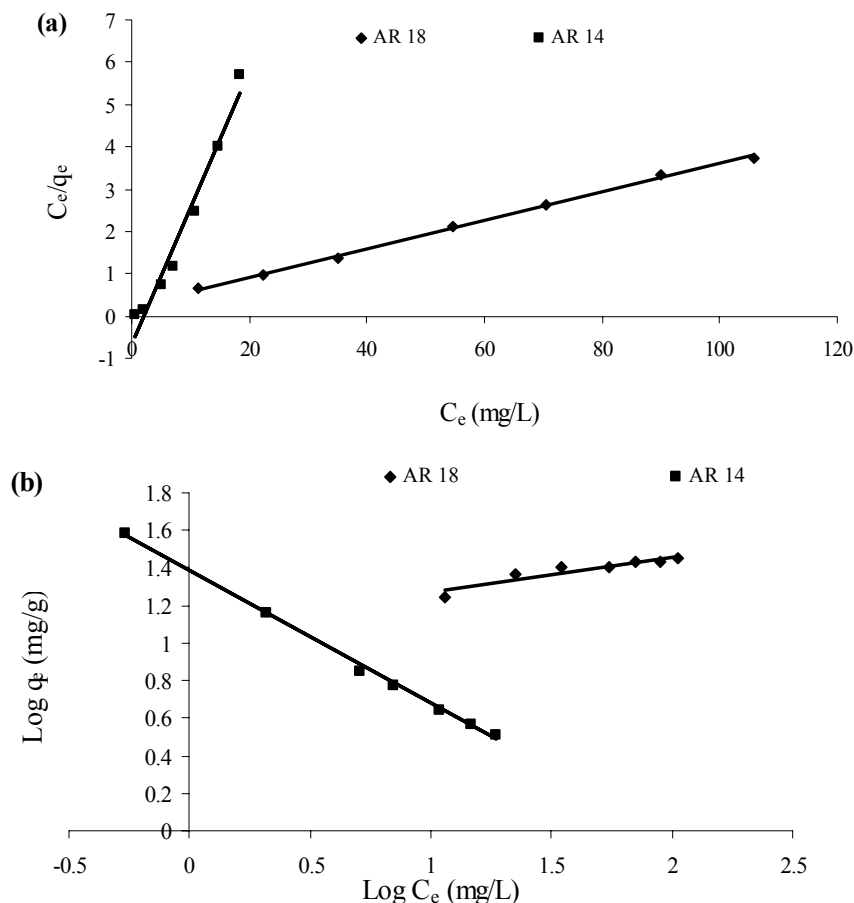
$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{1}{q_m} c_e \quad (1)$$

$q_e$  مقدار جزء جذب‌شده در واحد جرم جاذب برحسب میلی‌گرم بر گرم،  $C_e$  غلظت تعادلی ماده

جذب‌شده در محلول بعد از جذب سطحی، بر حسب میلی‌گرم بر لیتر،  $q_m$  نشان‌دهنده ظرفیت جذب و  $K$  ثابت لانگمیر می‌باشند که از رسم نمودار  $\frac{c_e}{q_e}$  در مقابل  $c_e$  بدست می‌آیند. معادله ایزوترم جذب فروندلیخ به صورت معادله (۲) می‌باشد.

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log c_e \quad (2)$$

$c_e$  غلظت تعادل میلی‌گرم در لیتر،  $q_e$  ظرفیت جذب در زمان تعادل برحسب میلی‌گرم بر گرم و  $k$  و  $n$  ثابت‌های فروندلیخ می‌باشند [۱۶]. که با رسم نمودار  $\log q_e$  در مقابل  $\log c_e$  بدست می‌آیند. نتایج حاصل از معادلات ایزوترمی در شکل ۵ نشان داده شده است. پارامترهای محاسبه‌شده از روی معادلات ایزوترمی در جدول ۲ نشان داده شده است.



شکل ۵. نتایج حاصل از مطالعه ثابت تعادل، (a) مدل ایزوترمی لانگمویر، (b) مدل ایزوترمی فروندلیخ

جدول ۲. پارامترهای محاسبه شده برای مدل های ایزوترمی

| AR 18    |                    |                  |       |       |       |       |       |
|----------|--------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|          | $q_m(\text{mg/g})$ | $b(\text{L/mg})$ | $K_f$ | $n$   | $b_1$ | $k_1$ | $R^2$ |
| فروندلیخ | -----              | -----            | ۱۴/۱۷ | ۵/۴   | ---   | ----  | ۰/۸۷  |
| لانگمویر | ۲۹/۷               | ۰/۱۴             | ----- | ----- | ---   | ----  | ۰/۹۹  |
| AR 14    |                    |                  |       |       |       |       |       |
|          | $q_m(\text{mg/g})$ | $b(\text{L/mg})$ | $K_f$ | $n$   | $b_1$ | $k_1$ | $R^2$ |
| فروندلیخ | -----              | -----            | ۲۴/۲  | ۱/۴   | ---   | ----  | ۰/۹۹  |
| لانگمویر | ۳/۱۲۵              | ۰/۵              | ----- | ----- | ---   | ----  | ۰/۹۷  |

### ۳-۴- معادلات سینتیک

معمولاً در مهندسی محیط زیست طراحی فرآیندهای شیمیایی مبتنی بر تعیین بهترین نوع مدل حذف آلاینده می‌باشد. بنابراین به منظور طراحی فرآیندهای شیمیایی، لازم است که سینتیک حذف آلاینده به دقت مورد بررسی قرار گیرد.

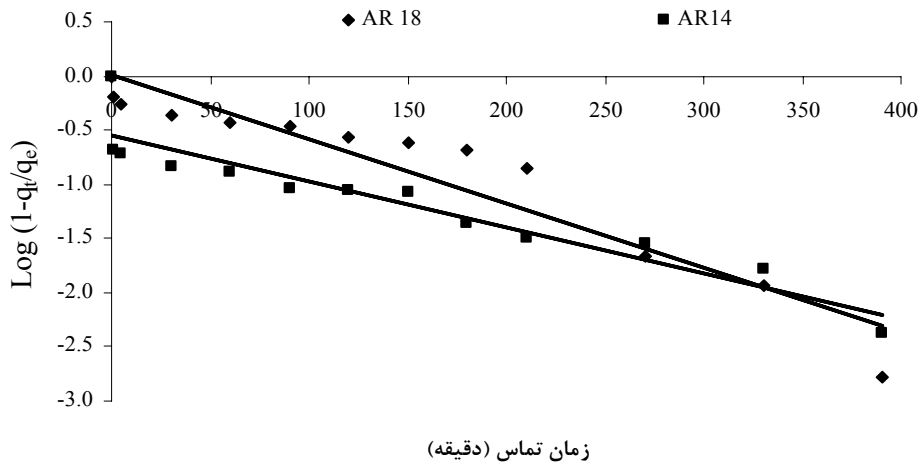
نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی نشان داد که حذف رنگ‌های Acid Red 14 و Acid Red 18 به ترتیب از معادلات ایزوترمی لانگمویر ( $r^2 > 0.99$ ) و فروندلیخ ( $r^2 > 0.99$ ) پیروی می‌کند.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (۳)$$

با انتگرال‌گیری از رابطه (۳) در محدوده  $t=0 \sim t$  و  $q_t=0 \sim q_t$  رابطه زیر به دست خواهد آمد:

$$\text{Log}\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -\frac{k_1}{2.303}t \quad (۴)$$

در این رابطه  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب مقدار ماده جذب‌شده بر حسب mg/g در حالت تعادل و در زمان  $t$  می‌باشند،  $k_1$  نیز ثابت سرعت بر حسب 1/min می‌باشد. شکل ۶ نتایج حاصل از تطابق‌دادن نتایج آزمایشات بر روی معادله شبه درجه اول را نشان می‌دهد.



شکل ۶. نتایج حاصل از تطابق داده‌های خام بروی معادله شبه درجه اول

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (۴)$$

در این رابطه  $k_2$  ثابت سرعت بر حسب g/mg min می‌باشد. با رسم مقادیر  $t/q_t$  در مقابل زمان تماس، می‌توان مقادیر  $k_2$  و  $q_e$  را به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدأ منحنی فوق بدست آورد. شکل ۷ نتایج حاصل از تطابق‌دادن نتایج آزمایشات بر روی معادله شبه درجه دوم را نشان می‌دهد.

در این مطالعه جهت بررسی سینتیک حذف رنگ‌های Acid Red 14 و Acid Red 18 از سه نوع معادله سینتیک شبه درجه اول (Pseudo-first order)، شبه درجه دوم (Pseudo-second order) و شبه درجه اول اصلاح‌شده (Modified pseudo-first order) استفاده گردید.

### ۳-۴-۱- معادله سینتیک شبه درجه اول

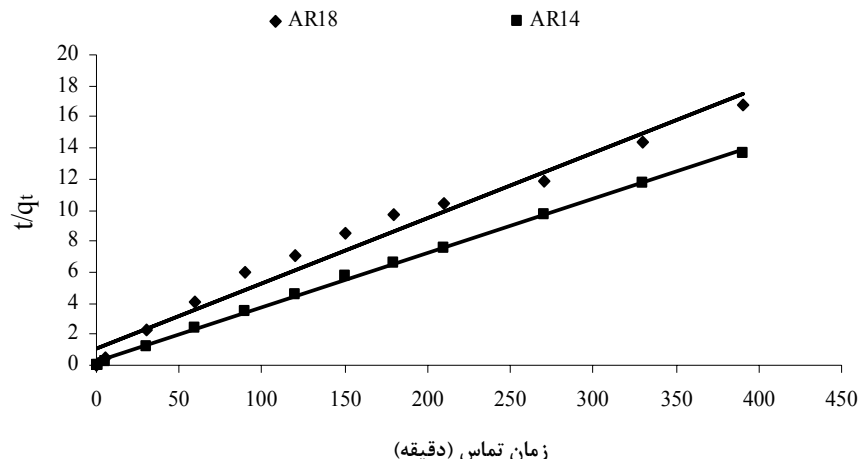
شکل غیر خطی معادله شبه درجه اول در زیر نشان داده شده است [۱۹].

### ۳-۴-۲- معادله شبه درجه دوم

رابطه کلی معادله شبه درجه دوم به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (۵)$$

با انتگرال‌گیری از رابطه (۵) در محدوده  $t=0 \sim t$  و  $q_t=0 \sim q_t$  رابطه زیر به دست خواهد آمد:



شکل ۷. نتایج حاصل از تطابق داده‌های خام بر روی معادله شبه درجه دوم

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) + \frac{q_t}{q_e} = -k_m t \quad (\lambda)$$

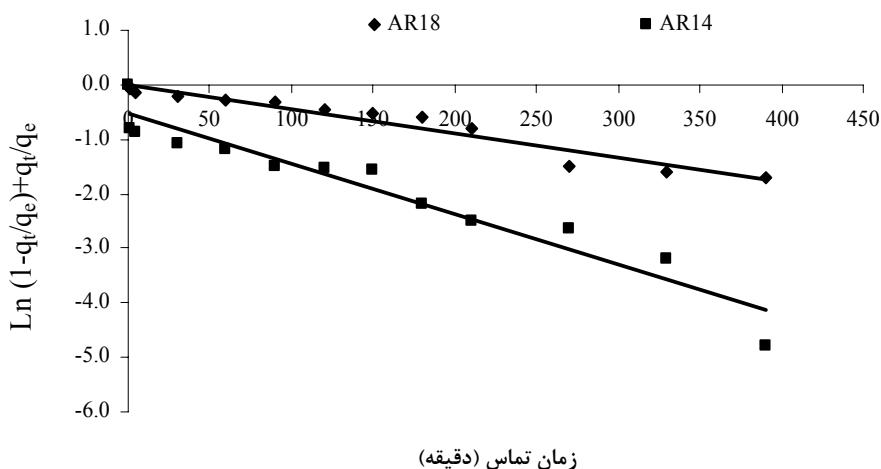
با رسم مقادیر  $\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) + \frac{q_t}{q_e}$  در مقابل زمان، می‌توان مقدار  $k_m$  را از طریق شیب معادله به دست آورد. شکل ۸ نتایج حاصل از تطابق دادن نتایج آزمایشات بر روی معادله شبه درجه اول اصلاح شده را نشان می‌دهد.

### ۳-۵-۳- معادله شبه درجه اول اصلاح شده

معادله شبه درجه اول اصلاح شده، نخستین بار به صورت تجربی توسط یانگ و همکاران مطرح گردیده است [۲۰]. عزیزیان و همکاران معادله فوق را به صورت تئوریکی و به شکل زیر بیان کرده‌اند [۲۱].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_m \frac{q_e}{q_t} (q_e - q_t) \quad (\gamma)$$

با انتگرال‌گیری از رابطه (۷) در محدوده  $t=0 \sim t$  و  $q_t=0 \sim q_t$  رابطه (۸) به دست خواهد آمد:



شکل ۸. نتایج حاصل از تطابق داده‌های خام بر روی معادله شبه درجه اول اصلاح شده



است، محاسبات حاصل از معادلات سینتیکی مشخص ساخت که سینتیک حذف رنگ Acid Red 18 و رنگ Acid red 14 از معادله شبه درجه دوم پیروی می‌کند.

در جدول ۳ پارامترهای معادلات سینتیکی برای رنگ‌های Acid Red 18 و Acid Red 14 نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول ۳ نشان داده شده

جدول ۳. پارامترهای محاسبه شده از معادلات سینتیکی

| AR18                   | $k_1$ | $k_2$ | $k_m$  | $k_i$ | $Q_e(\text{calcu})$ | $Q_e(\text{actu})$ | $R^2$ |
|------------------------|-------|-------|--------|-------|---------------------|--------------------|-------|
| شبه درجه اول           | 0.006 | ----- | -----  |       | 23.32               | 23                 | 0.9   |
| شبه درجه دوم           | ----- | 0.002 | -----  |       | 23.75               | 23.75              | 0.97  |
| شبه درجه اول اصلاح شده | ----- | ----- | 0.0045 |       | 25.1                | 23                 | 0.95  |
| AR 14                  | $k_1$ | $k_2$ | $k_m$  | $k_i$ | $Q_e(\text{calcu})$ | $Q_e(\text{actu})$ | $R^2$ |
| شبه درجه اول           | 0.004 | ----- | -----  |       | 28.58               | 28                 | 0.88  |
| شبه درجه دوم           | ----- | 0.007 | -----  |       | 28.4                | 28.4               | 0.99  |
| شبه درجه اول اصلاح شده | ----- | ----- | 0.0092 |       | 28.55               | 28                 | 0.93  |

در لحظات اولیه برای رنگ Acid Red 14 بسیار بیشتر از رنگ Acid Red 18 بود. این پدیده به دلیل وجود محل‌های خالی زیاد در لحظات اولیه بر روی جاذب می‌باشد و با گذشت زمان این محل‌ها توسط مولکول‌های رنگ اشغال می‌گردد، بنابراین با گذشت زمان حذف رنگ کاهش می‌یابد. با توجه به مطالعات ثابت تعادل، رنگ Acid Red 14 نسبت به رنگ Acid Red 18 میزان چسبندگی بالایی از خود نشان داده است، بنابراین میزان حذف رنگ Acid Red 14 نسبت به Acid Red 18 در لحظات اولیه بالاتر می‌باشد.

نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی نشان داد که حذف رنگ‌های Acid Red 18 و Acid Red 14 به ترتیب از معادلات ایزوترمی لانگمویر ( $r^2 > 0.99$ ) و فروندلیخ ( $r^2 > 0.99$ ) پیروی می‌کند. در مطالعه‌ای که توسط کیو<sup>۲</sup> و همکاران انجام گردیده است [۱۷] از ۳ نوع خاک شامل GSE 1201, GSE 17200 و DG06 جهت حذف رنگ Acid Red 14 استفاده شد. در این مطالعه مشخص گردید که حذف رنگ Acid Red 14 توسط خاک‌های مورد مطالعه از مدل ایزوترمی فروندلیخ

#### ع- بحث

در این پژوهش کارایی حذف دو نوع رنگ اسیدی از گروه رنگ‌های آزو، توسط پوکه معدنی اصلاح‌شده با اسیدکلریدریک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج پژوهش حاضر نشان داد که کارایی حذف هر دو نوع رنگ با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد. می‌توان نتیجه‌گیری کرد که راندمان حذف رنگ Acid Red 14 توسط پوکه معدنی بیشتر از رنگ Acid Red 18 می‌باشد. این امر به علت تفاوت وزن مولکولی این دو رنگ است. در واقع چون وزن مولکولی رنگ Acid Red 14 پایین می‌باشد و همچنین میزان چسبندگی بالایی نسبت به رنگ Acid Red 18 دارد به راحتی داخل منافذ پوکه معدنی نفوذ می‌کند، در صورتی که حذف رنگ Acid Red 18 فقط در لایه‌های سطحی جاذب صورت می‌گیرد. همچنین مشخص گردید که با افزایش غلظت اولیه رنگ، کارایی حذف افزایش می‌یابد. افزایش راندمان حذف با افزایش غلظت اولیه رنگ را می‌توان به دلیل افزایش نیروی رانش<sup>۱</sup> با افزایش غلظت اولیه رنگ توضیح داد [۱۵]. کارایی حذف رنگ

2. Qu et al.

1. Driving Force

داده‌های آزمایشگاهی بروی معادلات سینتیکی نشان داد که سینتیک حذف رنگ Acid Red 18 و Acid Red 14 از معادله شبه درجه دوم پیروی می‌کند. با توجه به نتایج حاصل از انجام آزمایشات مطالعات سینتیکی، مقدار  $q_e$  برای رنگ Acid Red 18 و Acid Red 14 به ترتیب برابر ۲۳ و ۲۸ به دست آمد. با توجه به جدول ۳ مقدار  $q_e$  حاصل از محاسبات معادلات سینتیکی برای رنگ Acid Red 18 و Acid Red 14 به ترتیب برابر ۲۳/۷۵ و ۲۸/۴ به دست آمد که به مقدار  $q_e$  حاصل از آزمایشات بسیار نزدیک می‌باشد، که این امر نشان‌دهنده میزان دقت آزمایشات مربوط به تعیین بهترین نوع مدل سینتیکی حذف رنگ Acid Red 18 و Acid Red 14 پوکه معدنی می‌باشد.

#### ۵- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که پوکه معدنی اصلاح‌شده با اسید کلریدریک کارایی بالای در جذب رنگ‌های Acid Red 18 و Acid Red 14 از خود نشان می‌دهد. بنابراین با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش می‌توان این‌طور نتیجه‌گیری کرد که پوکه معدنی اصلاح‌شده با اسید کلریدریک می‌تواند به عنوان یک نوع جاذب ارزان‌قیمت برای حذف رنگ‌های آزو مورد استفاده قرار گیرد.

پیروی می‌کند. همچنین در این مطالعه میزان چسبندگی برای رنگ Acid Red 14 توسط سه نوع خاک DG06، GSE 17200 و GSE 17201 به ترتیب برابر ۰/۰۰۷۱، ۰/۰۰۴۸ و ۰/۰۰۳۲ به دست آمد. در این مطالعه ضریب چسبندگی ۲۴/۲ بود که نشان‌دهنده میزان چسبندگی بالا و میزان بالای حذف رنگ Acid Red 14 توسط پامیس می‌باشد. همچنین در مطالعه گزارش‌شده، مقدار حداکثر جذب برای خاک‌های DG06، GSE17200 و GSE17201 به ترتیب برابر ۱/۳، ۰/۹۸ و ۰/۸۳ میلی‌گرم به ازای هر گرم جاذب به دست آمده است. در مطالعه حاضر مقدار حداکثر جذب برابر ۳/۱۲۵ میلی‌گرم به ازای هر گرم جاذب به دست آمد که نشان‌دهنده راندمان حذف بالا برای رنگ Acid Red 14 توسط پوکه معدنی می‌باشد. در مطالعه دیگری ضرابی و همکاران از کربن فعال تهیه‌شده از درخت سرو برای حذف رنگ Acid Red 18 استفاده کردند. در این مطالعه میزان چسبندگی و حداکثر مقدار جذب به ترتیب برابر ۱/۵ و ۳/۹۱ mg/g به دست آمد. در مطالعه حاضر میزان چسبندگی و حداکثر مقدار جذب رنگ مورد مطالعه توسط پوکه معدنی برابر ۱۲/۱۷ و ۲۹/۷ mg/g به دست آمد که نشان‌دهنده کارایی بسیار بالای پوکه معدنی در حذف این نوع رنگ در مقایسه با کربن فعال تهیه‌شده از درخت سرو می‌باشد [۱۸]. نتایج حاصل از برازش

#### منابع

- 1- Lu C.S, Chen C.C, Mai F-D, Li H-K. Identification of the degradation pathways of alkanolamines with TiO<sub>2</sub> photocatalysis, J Hazar Mate.2009; 165(1-3):306-316.
- 2- Merzouk B, Gourich B, Sekki A, Madani K, Vial C, Barkaoui M. Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electro-coagulation process. Chemi Engin J.2009; 149(1-3):207-214.
- 3- Ji P, Zhang J, Chen F, Anpo M. Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO<sub>2</sub> under visible light irradiation. Applied Cataly B: Envi. 2009; 85(3-4):148-154.
- 4- Rauf MA, Qadri SM, Ashraf S, Al-Mansoori KM. Adsorption studies of Toluidine Blue from aqueous solutions onto gypsum. Chemical Engineering Journal.2009; 150(1):90-95.
- 5- Olak F, Atar N, Olgun A. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by Paenibacillus macerans: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. Chemi Engin J. 2009;150(1):122-130.
- 6- Mok Y.S, Jo J.O, Whitehead J.C. Degradation of an azo dye Orange II using a gas phase dielectric barrier discharge reactor submerged in water. Chem Engin J.2008; 142(1):56-64.

- 7- Atia A.A, Donia A.M, Al-Amrani W.A. Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups. *Chem Engin J.*2009; 150(1): 55-62.
- 8- Olak F, Atar N, Olgun A. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Chem Engin J.* 2009;150(1):122-130.
- 9- Aksu Z. Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochem.*2003;38(10):1437-1444
- 10- Ratana J, Anawat S, Piyanoot L. Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt. *Desalin.* 2000;130(2):177-183.
- 11- Rahmani A.R, Zarrabi M, Samarghandi M R, Afkhami A, Ghaffari H. R. Degradation of Azo Dye Reactive Black 5 and Acid Orange 7. *Iran J Chem Engin.*2010; 7(1).
- 12- Gregorio C, Pierre-Marie B. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progr Poly Sci.*2008;33(4):399-447
- 13- Pavel J, Pavel S, Milena R, Sylvie G. Sorption of basic and acid dyes from aqueous solutions onto oxihumolite. *Chemo.*2005;59(6):881-6
- 14- Pavel, J, Hana B, Milenal, R. Sorption of dyes from aqueous solution onto fly ash. *Wat Res.* 2003;37(20):4938-4944
- 15- Pengthamkeerati P, Satapanajaru T, Singchan O. Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash. *J Hazard Mat.* 2008; 153:1149-1156
- 16- Y Liu, Y JuanLiu. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Sep Purif Technol.*2008;61(3):229-242.
- 17- QU B, Zhou, J, Xiang, X, Zheng, C, Zhao, H, Zhou, X. Adsorption behavior of Azo Dye C. I. Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils. *J Env Sci.*2008;20(6):704-709
- 18- Shokohi r, Vatanpoor V, Zarrabi M, Vatani akram. Adsorption of acid red 18 by activated carbon from poplar wood." *E-Journal of Chemistry.* 2010;7(1):65-72
- 19- Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical study. *J Collo Inter Scie.* 2004;276(1):47-52.
- 20- Yang X, Al-Duri B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *J Coll Inter Scie.* 2005;287(1):25-34
- 21- Azizian S, Bashiri H. Adsorption kinetics at solid/solution interface. Statistical rate theory at initial times of adsorption and close to equilibrium, *Langmuir.*2008; 24(20):11669-11676.

## Potential Use of Pumice Stone Modified by HCl for Treatment of Textile Wastewater

Zarrabi M<sup>1</sup>, Samarghandi M. R<sup>2</sup>, Noori Sepehr M<sup>1</sup>, Mohammadi Kalhori E<sup>1</sup>, Noroozi M<sup>3</sup>, Jafari S. J<sup>4</sup>, Fazl Zadeh M<sup>5</sup>

1. Department of environmental health engineering, Karaj University of medical sciences
2. Department of environmental health engineering, Hamadan University of Medical Sciences
3. Department of Epidemiology, Gom University of medical science
4. Corresponding author: Department of environmental health engineering, Hamadan University of Medical Sciences
5. Department of environmental health engineering, Ardabil University of medical sciences

### ABSTRACT

**Background & Objectives:** Textile wastewater is known as environmental pollutant. The main characteristic of textile wastewater is presence of non-used color and various organic or inorganic pollutants. Therefore it is necessary to be treated before discharging to the environment using effective methods.

**Methods:** Pumice was obtained from Tikmeh Dash Region of East Azerbaijan and was treated by HCL for improvement of its adsorption capacity before using as an adsorbent. The morphology of the medium used was investigated by XRF and SEM technology. Removal of Acid Red 14 and Acid Red 18 was investigated as a function of initial dye solution and contact time. In addition, equilibrium data was fitted onto Langmuir and Freundlich isotherm model. Furthermore, experimental data was fitted onto three kinetic models.

**Results:** Removal of both dyes was increased by increasing of contact time and initial dye solution. The results of linear regression analysis show that removal of Acid Red 14 and Acid Red 18 follow the Freundlich ( $r^2 > 0.99$ ) and Langmuir ( $r^2 > 0.99$ ) model, respectively. Adsorption capacity was 29.7 and 3.125 mg/g for Acid Red 18 and Acid Red 14, respectively. The fitting of experimental data onto kinetic models shows the best fitting of obtained data onto pseudo-second order for Acid Red 14 and Acid Red 18.

**Conclusion:** The result of present work shows that the effective removal of two azo dyes occurs in pumice stone modified by HCL.

**Key Words:** Pumice, Adsorption, textile effluents, Azo dye, batch system