

The Impact of Chemical and Thermal Refining on Adsorption Capacity of Iranian Natural Diatomite

Hosein Shojaee Farah Abady^{1, 4}, Hasan Assilian Mahabady^{2,*}, Ali Khavanin³, Mahdi Abbaszadeh⁴

¹ Department of Occupational Health Engineering, School of Health, Zabol University of Medical Sciences, Zabol, Iran

² Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

³ Associate Professor, School of Medicine, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

⁴ MSc of Occupational Health Engineering, School of Medicine, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

* **Corresponding Author:** Hasan Assilian Mahabady, Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran. Email: asilia_h@modares.ac.ir

Abstract

Received: 23/08/2017

Accepted: 29/04/2018

How to Cite this Article:

Shojaee Farah Abady H, Assilian Mahabady H, Khavanin A, Abbaszadeh M. The Impact of Chemical and Thermal Refining on Adsorption Capacity of Iranian Natural Diatomite. *J Occup Hyg Eng.* 2018; 5(1): 8-15. DOI: 10.21859/johe-5.1.8

Background and Objective: One of the factors that affects the rate of adsorption and removal of pollutants is the level of substrate surface. Today, the use of active carbon substrates and synthetic zeolites such as Y and ZSM-5 are considered to have great efficiency due to their high surface area. In this study, diatomite modification was carried out using chemical and thermal processes to increase the substrate surface and the amount of adsorption capacity.

Materials and Methods: After washing with distilled water, the crude sample of diatomite was purified with 1 M solution of hydrochloric acid in two 6-hour stages at the temperature of 70°C, and finally, it was calcinated at the temperature of 750°C for 4 hours. Eventually, we studied its characteristics such as specific surface area, pore distribution, sorption-desorption isotherms, and its adsorption capacity through passing toluene pollutant through it.

Results: Acid refinication increased specific surface area by 2.2 times compared to a sample only washed with deionized water. Furthermore, the rate of SiO₂ reached 88.16%. Through calcinating the sample, the specific surface decreased by 16.4% and crystalline structure increased. The results of X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD) indicated that the major components of diatomite included cristobalite, quartz, and feldspar, respectively. In addition, the adsorption capacities at break point and saturation after modification elevated by 131% and 97%, respectively.

Conclusion: Our results indicated that although with the modification of diatomite using acid and calcination at the temperature of 750°C surface area and adsorption capacity increased, this increase was not remarkable compared to the existing substrates such as active carbon and synthetic zeolite types; thus, it requires further studies.

Keywords: Adsorption; Diatomite; Heat Treatment; Hydrochloric Acid; Specific Surface

اثر پالایش شیمیایی و حرارتی بر میزان ظرفیت جذب دیاتومیت طبیعی ایران

حسین شجاعی فرح‌آبادی^{۱،۴}، حسن اصیلیان مهابادی^{۲*}، علی خوانین^۳، مهدی عباس‌زاده^۴

^۱ گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زابل، زابل، ایران

^۲ دانشیار، گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

^۳ دانشیار، گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

^۴ کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: حسن اصیلیان مهابادی، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشگاه تربیت مدرس تهران، تهران، ایران.

ایمیل: asilia_h@modares.ac.ir

چکیده

سابقه و هدف: یکی از فاکتورهایی که در میزان راندمان حذف و جذب آلاینده‌ها تأثیر دارد، میزان سطح بستر است. امروزه استفاده از بسترهای کربن فعال و زئولیت‌های مصنوعی نظیر Y و ZSM-5 به دلیل داشتن سطح زیاد از کارایی خوبی برخوردار می‌باشد. در این راستا، در مطالعه حاضر به اصلاح دیاتومیت با استفاده از فرایندهای شیمیایی و حرارتی جهت افزایش سطح بستر و میزان ظرفیت جذب پرداخته شده است.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۶/۰۱

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۷/۰۲/۰۹

تمامی حقوق نشر برای دانشگاه علوم پزشکی همدان محفوظ است.

مواد و روش‌ها: نمونه خام دیاتومیت پس از شستشو با آب مقطر توسط محلول ۱ مولار اسید کلریدریک طی دو مرحله شش ساعته تحت دمای ۷۰ درجه سلسیوس پالایش شد و در ادامه به مدت چهار ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس کلسینه گردید. در نهایت مشخصه‌های آن نظیر مساحت سطح ویژه، توزیع منافذ، ایزوترم جذب-واجذب و میزان ظرفیت جذب آن با عبور آلاینده تولوئن از آن مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: پالایش اسیدی موجب افزایش ۲/۲ برابری مساحت سطح ویژه نسبت به نمونه‌ای که تنها با آب دیونیزه شسته شده بود گشت و میزان SiO_2 به ۸۸/۱۶ درصد رسید. همچنین با کلسینه کردن نمونه، سطح ویژه ۱۶/۴ درصد کاهش پیدا کرد و ساختار کریستالی افزایش یافت. نتایج XRF (X-ray Fluorescence) و XRD (X-ray Diffraction) نیز بیانگر آن بود که بیشترین ترکیب ساختار دیاتومیت به ترتیب کریستوبالیت، کوارتز و فلدسپار بوده و میزان ظرفیت جذب در نقطه شکست و اشباع پس از اصلاح به ترتیب ۱۳۱ و ۹۷ درصد افزایش یافته است.

نتیجه‌گیری: اگرچه با اصلاح دیاتومیت با اسید و کلسینه کردن در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس میزان سطح بستر و ظرفیت جذب آن افزایش یافت؛ اما در مقایسه با بسترهای موجود نظیر کربن فعال و انواع زئولیت سنتزی، افزایش چشم‌گیری را نشان نداد؛ از این رو، این امر مطالعه بیشتری را می‌طلبد.

واژگان کلیدی: اسید کلریدریک؛ اصلاح حرارتی؛ جذب؛ دیاتومیت؛ سطح ویژه

مقدمه

را با نام خاک دیاتومه یا Kieslelguhr می‌شناسند [۲]. بیشتر این ترکیب حدود ۸۹ درصد سیلیس (SiO_2) و پس از آن به ترتیب ۳/۲ درصد اکسید پتاسیم (K_2O)، ۳ درصد آلومینا (Al_2O_3)، ۱/۴ درصد اکسید سدیم (Na_2O) و ۱ درصد اکسید آهن (Fe_2O_3) است و به مقدار جزئی حاوی اکسید منیزیم (MgO)، اکسید کلسیم (CaO) و دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) می‌باشد [۳، ۴]. بسته به منطقه جغرافیایی ممکن است حاوی عناصر و ترکیبات دیگری نظیر خاک رس و رسوبات آتشفشانی نیز باشد. منافذ و حفرات زیاد میکروسکوپی سطحی، تخلخلی در

دیاتومیت رسوبی با منشأ زیستی و یا به عبارت دیگر سنگ‌های رسوبی به‌جامانده از بقایای موجودات تک‌سلولی و میکروسکوپی به نام "دیاتومه" در طی چندین قرن می‌باشد. دیاتومیت به دلیل ساختار فیزیکی و شیمیایی و تخلخل زیادی که دارد مورد توجه قرار گرفته است. دیاتومه‌ها موجودات تک‌سلولی بسیار ریز از خانواده جلبک‌های باسیلاریوفیس می‌باشند که با پوشش نازک و ژله‌ای با رنگ قهوه‌ای به رسوب تبدیل می‌شوند [۱]. در ارتباط با ویژگی‌های دیاتومه باید گفت که ترکیب اصلی آن سیلیکات هیدراته و آمورف می‌باشد که آن

الک استاندارد ASTM به مش‌های ۴۰-۲۰ در آمد. سپس، ۵۰ گرم از دیاتومیت با استفاده از ترازوی دیجیتال آزمایشگاهی (با دقت ۱۰۰ هزار) وزن گردید. باید خاطر نشان ساخت که ۱۰ گرم از آن جدا شده و به عنوان دیاتومیت خام (DR) جهت انجام آزمایشات در ظرف پلی اتیلنی قرار گرفت.

باقی مانده نمونه به نسبت ۱ به ۱۰ با ۴۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه طی دو مرحله شش ساعته به وسیله همزن مغناطیسی با دمای ۷۰ درجه سلسیوس و سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه شسته شد. در هر مرحله پس از اتمام کار، دوغاب آن با استفاده از پمپ خلأ، کیف بوختر (Buchner) و صافی واتمن (Whatman) ۴۲ جدا گردید و در انتها به منظور خشک شدن کامل نمونه باقی مانده بر روی صافی، با استفاده از بوته چینی به مدت ۲۴ ساعت در داخل کوره (OVEN) با دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. در پایان، ۱۰ گرم از این نمونه جدا شد و به عنوان نمونه دیاتومیت شسته شده با آب گرم (DH₂O) جهت انجام آزمایشات مورد نظر در ظرف پلی اتیلنی قرار گرفت.

پالایش شیمیایی دیاتومیت با محلول اسیدی

باقی مانده نمونه از مراحل قبلی به منظور پالایش اسیدی با اسید کلریدریک ۱ مولار ۳۷ درصد با نسبت ۱ به ۱۰ در یک همزن مغناطیسی با دمای ۷۰ درجه سلسیوس و سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه در دو مرحله شش ساعته قرار گرفت و مسیر آب کشی و خشک کردن را همچون مرحله قبل طی نمود. در پایان کار ۱۰ گرم از این نمونه جدا گردید و به عنوان نمونه دیاتومیت اصلاح شده با اسید (DHCl(1)) جهت انجام آزمایشات مورد نظر در ظرف پلی اتیلنی قرار گرفت.

پالایش حرارتی دیاتومیت

باقی مانده نمونه از مراحل قبل به منظور پالایش حرارتی به وسیله بوته چینی در داخل کوره آزمایشگاهی (Muffle Stove) با برنامه حرارتی ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه جای داده شد و پس از رسیدن به دمای ۷۰ درجه سلسیوس به منظور کلسینه کردن به مدت چهار ساعت در این دما قرار گرفت. در ادامه، پس از سرد شدن در دمای محیط به عنوان نمونه ۷۵۰°C DHCl(1) جهت انجام آزمایشات مورد نظر در ظرف پلی اتیلنی قرار داده شد.

تعیین ظرفیت جذب

در نهایت به منظور تعیین کارایی بستر، میزان ظرفیت جذب آن در نقطه شکست و نقطه اشباع با عبور آلایندة تولوئن از بسترهای DH₂O، DHCl(1) و DHCl(1)-۷۵۰°C در غلظت ۲۰ ppm در نقطه شکست و اشباع با استفاده از فرمول ۱ و ۲ محاسبه گردید [۱۲، ۱۳]. در این پژوهش (با توجه به مطالعات پیشین) زمان نقطه شکست، زمانی بود که ۵ درصد از تراکم ورودی از راکتور خارج می گشت [۱۲]. از سوی دیگر، زمانی که

حدود ۹۰-۱۰ درصد، وزن مخصوص کم و مساحت سطح ویژه مناسب، توانایی جذب مناسب، دانسیته کم، نفوذپذیری بالا، وجود گروه های هیدروکسیلی فعال در آن و مقاومت بالایی که در برابر حرارت دارد موجب شده است که دیاتومه از قابلیت خودنمایی در بسیاری از صنایع از جمله فیلتراسیون (آب نوشیدنی، روغن، گریس و شیرین کننده ها)، پرکننده (صنایع کاغذ، لاستیک، پلاستیک و دندان پزشکی)، سیمان، حشره کش، استحصال شیمیایی (مایع از مایع)، عایق (حرارتی و صوتی) و کاتالیست ها برخوردار باشد [۸-۵]. به دلیل وجود معادن زیاد در سراسر جهان، دسترسی آسان و در نتیجه قیمت پائین دیاتومه نسبت به موارد مشابه نظیر زئولیت ها و کربن فعال می توان آن را گزینه ای مناسب به عنوان بستر کاتالیستی و فتوکاتالیستی جهت جذب و حذف آلاینده های محیط دانست و از آن استفاده کرد [۹، ۱۰]. باید توجه داشت که دیاتومیت علاوه بر ناخالصی ممکن است حاوی ۶۵-۱۵ درصد آب به صورت آزاد یا ترکیبی در ساختار خود باشد که با اصلاح حرارتی از آن خارج می شود؛ به همین دلیل قبل از کاربرد آن به عنوان بستر کاتالیستی لازم است اصلاح گردد که ممکن است به صورت فیزیکی (خرد کردن، خشک کردن و الک کردن)، شیمیایی (اسیدی و بازی) و یا حرارتی (قرار دادن در حرارت بالا جهت کلسینه کردن) باشد. در مطالعه Shen و همکاران به منظور ساخت باتری های لیتیومی از دیاتومیت استفاده گردید. این پژوهشگران با غوطه ور کردن دیاتومیت در محلول HCl موفق به افزایش سطح ویژه دیاتومیت از ۶ به ۹۶ متر مربع بر گرم شدند [۱۱].

با توجه به مطالب گفته شده، هدف از پژوهش حاضر بررسی ساختار دیاتومیت طبیعی ایران و اثر اصلاح شیمیایی و حرارتی بر مشخصه های فیزیکی و شیمیایی آن جهت بهبود ساختار و ویژگی های آن در به کار بستن بهتر دیاتومیت برای موارد مصرفی در صنعت و به ویژه استفاده از آن به عنوان بستر کاتالیستی و فتوکاتالیستی می باشد. برای این منظور، ویژگی های فیزیکی و شیمیایی دیاتومیت تهیه شده از رسوبات طبیعی منطقه اسفراز بیرجند (خراسان جنوبی) قبل و بعد از اصلاح شیمیایی و حرارتی به وسیله آنالیزهای XRF، XRD، BET (Barrett-Joyner-Teller)، BJH (Brunauer-Emmett-Teller) و SEM (Scanning Electron Microscopy) (Halenda) مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت میزان ظرفیت جذب آن با عبور آلایندة تولوئن از بسترهای DH₂O، DHCl(1) و DHCl(1)-۷۵۰°C در غلظت ۲۰ ppm در نقطه شکست و اشباع محاسبه گردید.

مواد و روش ها

آماده سازی نمونه دیاتومیت

ابتدا نمونه خام دیاتومیت به صورت کلوخه ای از معدنی در منطقه اسفراز بیرجند (خراسان جنوبی) تهیه گردید و به وسیله

(SEM) انجام شد و به منظور تعیین ساختار کریستالی از روش پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) استفاده گردید. اجزای ترکیبی نمونه‌ها نیز به روش طیف‌نگاری فلورسانس پرتو ایکس (XRF) با استفاده از دستگاه Philips X'Pert MPD با مشخصات متفرق‌کننده چشمه کبالت ($\lambda: 1.78897 \text{ \AA}$) در دامنه روبشی $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ در 40 KV و 40 mA و $0.02^\circ / \text{s}$ انجام شد. شایان ذکر است که به منظور بررسی کارایی بستر، میزان جذب بستر قبل و بعد از اصلاح مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها

تعیین سطح ویژه (BET) نمونه‌ها

در جدول ۱ نتایج حاصل از اندازه‌گیری سطح ویژه نمونه‌ها ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سطح ویژه نمونه DHCl پس از پالایش شیمیایی با محلول ۱ مولار اسید کلریدریک به ۲/۲ برابر افزایش یافته است.

جدول ۱: سطح ویژه نمونه‌ها

نمونه	سطح ویژه (متر مربع بر گرم)
DH ₂ O	۲۹/۱
DHCl(1)	۶۴/۶۲
DHCl(1)-۷۵۰ °C	۵۳/۱۳

نتایج حاصل از XRD و XRF

الگوی پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های دیاتومیت در شکل ۱ و نتایج حاصل از طیف سنجی پرتو ایکس (XRF) در جدول ۲ ارائه شده است.

بررسی نتایج حاصل از BJH

نمودار جذب-واجذب نمونه‌های DH₂O و DHCl(1) در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. با توجه به الگوهای جذب در شکل ۴ می‌توان نوع الگوی جذب دیاتومیت را تعیین کرد.

تراکم ورودی و خروجی سیستم جاذب با یکدیگر برابر بود، نشان از این داشت که جاذب مورد استفاده ۱۰۰ درصد از کارایی خود را از دست داده است و قادر به جذب آلاینده نمی‌باشد.

$$Q_{bk} = C * T_{bk} * \frac{Q}{m} \quad \text{معادله ۱}$$

Q_{bk} = ظرفیت جذب جاذب در نقطه شکست (میلی گرم بر گرم)
 C_{in} = تراکم ورودی به راکتور (میلی گرم بر متر مکعب)
 m = جرم جاذب (گرم)
 T_{bk} : زمان نقطه شکست (دقیقه)
 Q = میزان جریان هوای عبوری از بستر جذب (متر مکعب بر دقیقه)

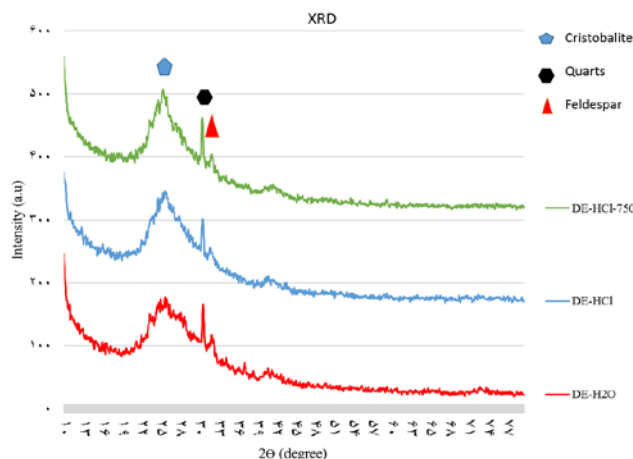
به منظور تعیین ظرفیت جذب در نقطه اشباع، ابتدا سطح زیر نمودار محاسبه شد و میزان تولوئن جذب‌شده به ازای هر گرم بستر در نقطه اشباع تعیین گردید.

$$Q_s = \frac{(B_t * S_t)}{S_t * m} \quad \text{معادله ۲}$$

: ظرفیت جذب بستر در نقطه اشباع (میلی گرم بر گرم)
 B_t : میزان کل تولوئن واردشده به راکتور (میلی گرم)
 m : میزان جرم جاذب (گرم)
 S_t : مساحت سطح زیر نمودار با فرض جذب ۱۰۰ درصد تا زمان اشباع (بدون واحد)
 S_s : میزان سطح زیر نمودار در زمان اشباع (بدون واحد)

تعیین مشخصه‌های نمونه‌های دیاتومیت

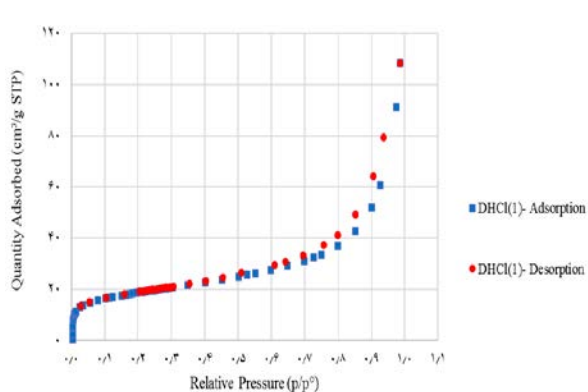
به منظور تعیین مشخصه‌های نمونه‌ها، برای هر یک از آن‌ها آنالیزهای BET، BJH، XRD، XRF و SEM به عمل آمد. جهت تعیین مساحت سطح ویژه و اندازه منافذ از روش BET استفاده شد و حجم کلی نمونه‌ها از طریق روش BJH با استفاده از روش جذب-واجذب گاز نیتروژن صورت گرفت. علاوه بر این، ساختارشناسی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی



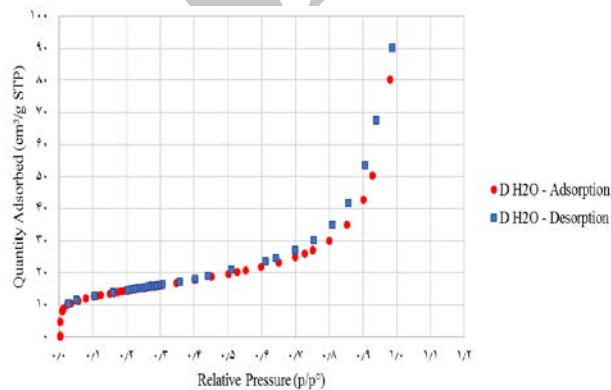
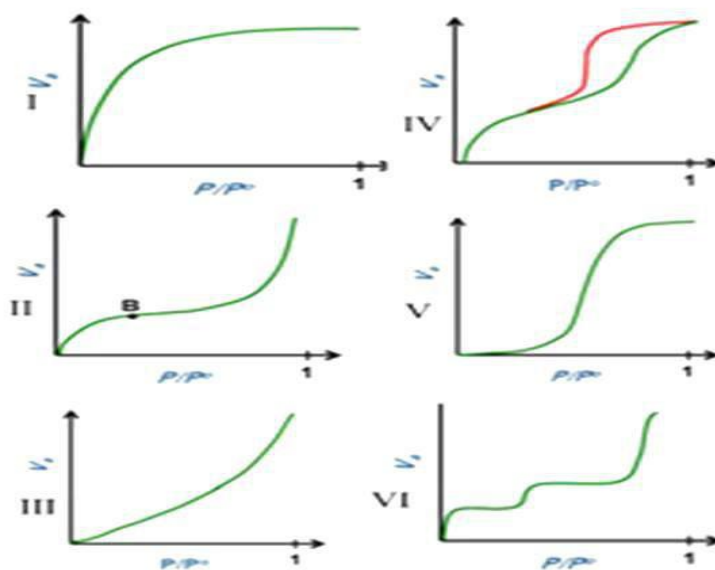
شکل ۱: الگوی XRD نمونه‌ها

جدول ۲: ویژگی‌های ساختاری دیاتومیت

ترکیب	نمونه			
	DHCl(1)-۷۵.۰°C	DHCl(1)	DH ₂ O	D _R
L.O.I.	۴/۱۴۴	۵/۳۵	۶/۲۸	۶/۷۶
Na ₂ O	۰/۲۴۷	۰/۲۴۸	۰/۴۷	۱/۵۹
MgO	۰/۹۷۴	۰/۸۳۷	۰/۹۵	۱/۲۲۷
Al ₂ O ₃	۳/۹۳	۳/۳۷۱	۴/۱۳۵	۵/۴۳۴
SiO ₂	۸۸/۹۸۵	۸۸/۱۶۸	۸۵/۵۲۹	۸۱/۱۵۲
P ₂ O ₅	۰	۰	۰/۲	۰/۴۷۸
SO ₃	۰/۰۳	۰/۱۴۴	۰/۰۸۲	۰/۳۹۹
Cl	۰	۰/۰۵۷	۰/۰۶۸	۰/۲۵۵
K ₂ O	۰/۳۲۹	۰/۲۸	۰/۳۹	۰/۴۵۹
CaO	۰/۵۳۱	۰/۶۰۱	۰/۹۳۵	۱/۰۳۳
TiO ₂	۰/۱۲۹	۰/۱۰۸	۰/۱۲۴	۰/۱۶۱
Fe ₂ O ₃	۰/۶۳۵	۰/۵۶۳	۰/۸۱۱	۱/۰۴
Sr	۰/۰۰۷	۰/۰۰۹	۰/۰۰۹	۰/۰۰۹



شکل ۳: الگوی جذب- واجذب DHCl(1)

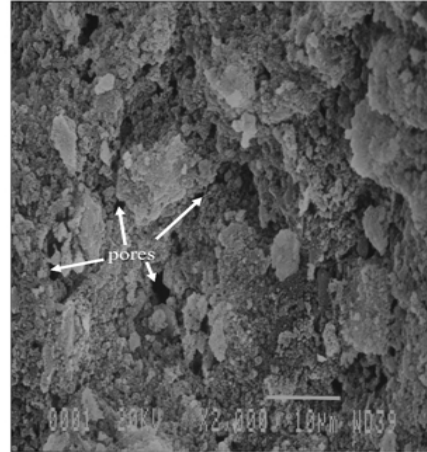
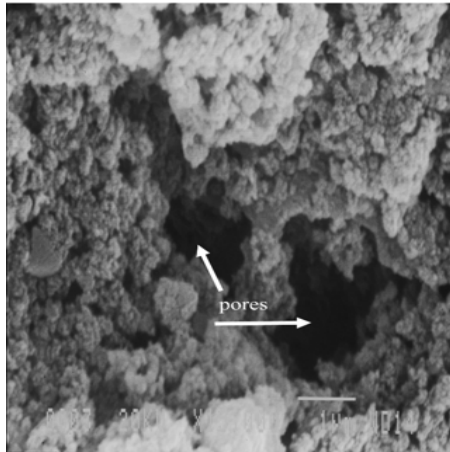
شکل ۴: الگوی جذب- واجذب DH₂O

شکل ۵: انواع ایزوترم جذب- واجذب براساس دسته‌بندی آیوپاک [۲۰]

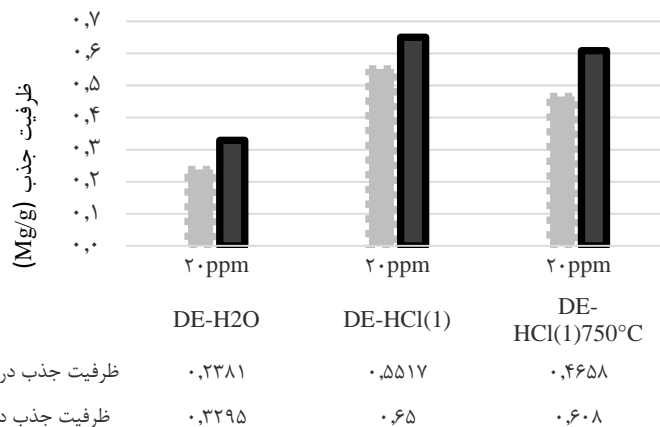
استفاده شود.

تعیین میزان ظرفیت جذب

جهت پی‌بردن به تأثیر اصلاح اسیدی و حرارتی بر ویژگی‌های ساختاری بستر، میزان ظرفیت جذب بسترهای DH_2O ، $DHCl(1)$ و $750^\circ C$ در نقطه شکست و اشباع محاسبه گردید. نتایج مربوطه در نمودار ۱ ارائه شده است.



شکل ۵: تصاویر SEM نمونه‌های $DHCl(1)$



نمودار ۱: اثر اصلاح شیمیایی و حرارتی بر میزان ظرفیت جذب

نوع آلاینده: تولوئن؛ غلظت: ۲۰ ppm

بحث

کلسینه‌کردن نمونه دیاتومیت، سطح ویژه آن از $43/13$ به $16/18$ متر مربع بر گرم کاهش یافت [۱۴]. در مطالعه Aivalioti و همکاران نیز این تغییرات گزارش شده است [۱۵]. از سوی دیگر، در مطالعه Osman San و همکاران برای اصلاح دیاتومیت از محلول ۵ مولار اسید کلریدریک استفاده شد و در محدوده زمانی $0/5$ تا ۲۴۰ ساعت، نمونه‌های دیاتومیت تحت دمای $750^\circ C$ درجه سلسیوس اصلاح گردیدند که بیشترین افزایش سطح را در دوره زمانی یک ساعت داشتند؛ به طوری که سطح ویژه نمونه از ۱۸۹ به ۲۲۲ متر مربع بر گرم رسید و در نمونه‌ای که دوره زمانی ۲۴۰

با توجه به نتایج حاصل از آزمایش BET در جدول ۱، با اصلاح دیاتومیت سطح ویژه آن از $29/1$ به $64/62$ متر مربع بر گرم رسیده است که نشان از حذف ناخالصی‌ها و افزایش میزان تخلخل آن دارد. علاوه بر این، سطح ویژه آن پس از کلسینه‌کردن در دمای $750^\circ C$ درجه سلسیوس به $53/98$ متر مربع بر گرم کاهش یافته است؛ از این رو می‌توان نتیجه گرفت که حرارت موجب تغییر ساختار و منافذ ریز موجود در آن شده و با گرفتن ساختاری کریستاله به خود منجر به کاهش سطح ویژه آن گردیده است. در این ارتباط، در مطالعه عظیمی پیرسرانی و همکاران پس از

می‌باید تا زمانی که یک تک‌لایه بر روی سطح جذب‌شونده ایجاد شود و بعد از آن با افزایش فشار پس از این نقطه، باعث به‌وجود آمدن بیش از یک لایه می‌شود. با توجه به مقایسه ایزوترم جذب- واجذب به‌دست‌آمده از آنالیز BJH و الگوهای جذب- واجذب آیوپاک، الگوی دیاتومیت از الگوی IV مطابقت می‌کند؛ به‌طوری که ابتدا میزان جذب پایین بوده و تنها منافذ میکرونی جذب را انجام می‌دهد؛ اما با افزایش فشار ($p/p_0 < 0.8$)، میزان جذب بالا می‌رود که نشان از وجود منافذ بسیار ریز مویین در ساختار دیاتومیت دارد. باید توجه کرد که ابتدا الگوی نوع IV شبیه به الگوی نوع II بوده و مربوط به فرایند جذب تک‌لایه- چندلایه می‌باشد که با افزایش فشار، الگو به‌صورت صعودی درآمده و میزان جذب را در منافذ بسیار ریز مویین بالا می‌برد. الگوی جذب کاتالیست‌های صنعتی نیز از نوع IV تبعیت کرده و اندازه منافذ آن‌ها در رنج ۱/۵ تا ۱۰۰ نانومتر قرار می‌گیرد. در مطالعه Jabbour و همکاران در مورد دیاتومیت، ویژگی‌های ایزوترم جذب- واجذب نمونه دیاتومیت مشابه با الگوی نوع II به‌دست آمد [۱۹].

با توجه به نمودار ۱، میزان ظرفیت جذب در نقطه شکست و اشباع (DHCl(1) در تراکم ۲۰ ppm نسبت به DH_2O به‌ترتیب ۱۳۱ و ۹۷ درصد افزایش یافته است. دلیل این افزایش را می‌توان حذف ناخالصی‌هایی نظیر کربن فسیلی، افزایش خلخل و فرج و سطح ویژه و همچنین افزایش نسبت Si/Al دانست. در این راستا، اسیلیان و همکاران در پژوهشی در مورد استفاده از زئولیت طبیعی در حذف استایرن از جریان هوا نشان دادند که کارایی بستر در جذب با اصلاح شیمیایی و حرارتی می‌تواند به‌طور چشمگیری تغییر کند. در مطالعه آن‌ها میزان جذب با اصلاح بستر ۱۰۰ درصد افزایش یافت [۲۱]. از سوی دیگر پس از کلسینه‌کردن بستر، میزان ظرفیت جذب در نقطه شکست و اشباع به دلیل تغییر ساختار بستر به‌ترتیب به ۰/۴۶ و ۰/۶۰ میلی‌گرم بر گرم کاهش یافت.

نتیجه‌گیری

نتایج پژوهش حاضر بیانگر آن بودند که با بهره‌گیری از روش‌های آزمایشگاهی نظیر اصلاح شیمیایی و حرارتی می‌توان به بهبود ساختار دیاتومیت پرداخت و با افزایش سطح ویژه و حذف ناخالصی‌های معدنی و آلی، از آن به‌عنوان بستری در جهت پالایش آلاینده‌ها استفاده کرد. نتایج حاصل از این پژوهش به‌صورت خلاصه در ادامه بیان گردیده‌اند.

- اصلاح شیمیایی نمونه‌های دیاتومیت با محلول ۱ مولار اسید کلریدریک موجب افزایش سطح ویژه آن به ۲/۲ برابر و افزایش حجم کلی منافذ نسبت به نمونه DH_2O می‌شود که با کلسینه‌کردن در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس سطح ویژه به میزان ۱۶/۴ درصد افت می‌کند.
- بیشترین اجزای ساختار دیاتومیت معدن اسفراز بیرجند

ساعته داشت، سطح ویژه آن افت کرد و به ۱۲۶ متر مربع بر گرم رسید [۱۶]. در مطالعه دهستانی و همکاران نیز نمونه دیاتومیت با محلول ۱ نرمال هیدروکلریک اسید در دمای ۵۰ درجه سلسیوس طی دو مرحله شش ساعته اصلاح گردید و سطح ویژه دیاتومیت از ۸۴ به ۹۵ متر مربع بر گرم افزایش یافت [۵]. علاوه‌براین، Sheshdeh و همکاران در پژوهشی با اصلاح دیاتومیت با محلول اسید کلریدریک ۱ مولار، موفق به افزایش سطح ویژه دیاتومیت از ۷/۵ به ۲۸/۴ متر مربع بر گرم شدند [۱۷]. نتایج XRD و XRF نمونه‌ها در شکل ۱ و جدول ۲، نشان داد که، ساختار دیاتومیت منطقه اسفراز بیرجند، آمورف بوده و بیشترین ترکیب آن کریستوبالیت و پس از آن به‌ترتیب کوارتز و فلدسپار در دامنه $20 < 35 \Theta$ می‌باشد. در مطالعه Wang و همکاران نتایج حاصل از الگوی XRD در دو زاویه ۲۷/۲ و $2\Theta = 21.4$ نشان‌دهنده دو پیک مربوط به کوارتز بود [۱۸]. این پژوهشگران بیان کردند که ترکیب دیاتومیت از نوع آمورف اپال می‌باشد. با توجه به نتایج حاصل از الگوی XRD، حالت کریستالی سیلیس در کریستوبالیت به‌صورت چهار وجهی و در کوارتز به‌صورت شش وجهی می‌باشد. علاوه‌براین، مقدار جزئی از نوعی خاک رس به نام مونت موریلونیت نیز در آن یافت شد. نتایج حاصل از طیف‌سنجی پرتو ایکس (XRF) در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهند که سیلیس دارای بیشترین درصد در ساختار دیاتومیت می‌باشد که پس از اصلاح اسیدی از ۸۵/۵۲ به ۸۸/۱۶۸ درصد افزایش داشته است. این امر نشان می‌دهد که حذف ناخالصی‌ها و بالا رفتن درصد سیلیس طی اصلاح شیمیایی رخ می‌دهد. در پژوهش Cheng و همکاران نیز نتایج مشابهی گزارش شده است [۹]. لازم به ذکر می‌باشد که پس از کلسینه‌کردن در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس، مقدار سیلیس به ۸۸/۹۸ درصد افزایش یافته است که بیان‌کننده حذف برخی از ناخالصی‌ها در این مرحله می‌باشد. در مطالعه عظیمی پیرسرانی و همکاران نیز نتایج مشابهی گزارش شده است [۱۴].

با توجه به مقایسه نسبت درصد SiO_2 و Al_2O_3 موجود در ساختار دیاتومیت‌های چند بخش از نقاط مختلف جهان با یکدیگر، میزان SiO_2 و Al_2O_3 موجود در دیاتومیت منطقه اسفراز بیرجند از نظر داشتن بیشترین درصد در رتبه دوم قرار دارد [۱].

جذب معمولاً از طریق ایزوترم‌هایی بیان می‌گردد که معادل میزان ماده جذب‌شونده بر روی سطح جاذب می‌باشند که تابعی از میزان فشار (در مورد گازها) و یا غلظت (در مورد مایعات) ماده جذب‌شونده در شرایط دمای ثابت هستند. در مقابل، ایزوترم واجذب به وسیله اندازه‌گیری گاز واجذب‌شده حاصل می‌گردد. براساس شکل ۴، ایزوترم‌های جذب را می‌توان به شش گروه طبقه‌بندی کرد که در تمامی آن‌ها با افزایش فشار جزئی بخار ماده جذب‌شونده، مقدار ماده‌ای که جذب می‌شود افزایش

تغییر ساختار بستر اندکی کاهش می‌یابد.

- به دلیل وجود منابع زیاد دیاتومیت در سراسر جهان به‌ویژه ایران که موجب کاهش قیمت چند صد برابری آن نسبت به سایر بسترهای طبیعی و صنعتی شده است و نیز داشتن ویژگی‌هایی نظیر سطح ویژه بالا، وجود سطحی متخلخل با حفرات ریز و بالابودن نسبت Si/Al_2O_3 می‌توان از آن به‌عنوان بستری در جهت جذب آلاینده‌های محیطی و نیز به‌عنوان پایه‌ای برای نشان دادن ترکیبات نیمه‌هادی و انجام فرایندهای کاتالیستی و فتوکاتالیستی در راستای حذف آلاینده‌های شیمیایی (چه در هوا و چه در خاک) بهره جست.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از حمایت‌های علمی و مادی دانشگاه تربیت مدرس و همچنین گروه بهداشت حرفه‌ای تشکر و قدردانی نمایند.

REFERENCES

- Danil de Namor AF, El Gamouz A, Frangie S, Martinez V, Valiente L, Webb OA. Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water. *J Hazard Mater*. 2012; **241-242**:14-31. PMID: 23062514 DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.09.030
- Yu W, Deng L, Yuan P, Liu D, Yuan W, Chen F. Preparation of hierarchically porous diatomite/MFI-type zeolite composites and their performance for benzene adsorption: the effects of desilication. *Chem Engin J*. 2015; **270**:450-8. DOI: 10.1016/j.cej.2015.02.065
- Aivalioti M, Papoulias P, Kousaiti A, Gidaracos E. Adsorption of BTEX, MTBE and TAME on natural and modified diatomite. *J Hazard Mater*. 2012; **207-208**:117-27. PMID: 21493002 DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.040
- Gao B, Jiang P, An F, Zhao S, Ge Z. Studies on the surface modification of diatomite with polyethyleneimine and trapping effect of the modified diatomite for phenol. *Appl Surf Sci*. 2005; **250**(1):273-9. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.02.119
- Dehestaniathar S, Khajelakzay M, Ramezani-Farani M, Ijadpanah-Saravi H. Modified diatomite-supported CuO-TiO₂ composite: preparation, characterization and catalytic CO oxidation. *J Taiwan Instit Chem Engin*. 2015; **58**:252-8. DOI: 10.1016/j.jtice.2015.05.030
- Xia Y, Li F, Jiang Y, Xia M, Xue B, Li Y. Interface actions between TiO₂ and porous diatomite on the structure and photocatalytic activity of TiO₂-diatomite. *Appl Surf Sci*. 2014; **303**:290-6. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.02.169
- Sun Z, Yang X, Zhang G, Zheng S, Frost RL. A novel method for purification of low grade diatomite powders in centrifugal fields. *Int J Miner Proc*. 2013; **125**:18-26. DOI: 10.1016/j.minpro.2013.09.005
- Jia Y, Han W, Xiong G, Yang W. Diatomite as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H₂O₂. *Sci Technol Adv Mater*. 2007; **8**(1-2):106-9. DOI: 10.1016/j.stam.2006.10.003
- Cheng L, Kang Y, Li G. Effect factors of benzene adsorption and degradation by nano-TiO₂ immobilized on diatomite. *J Nanomater*. 2012; **2012**:6.
- Samarghandi MR, Jafari SJ, Samadi MT. Photocatalytic removal of cadmium with zinc oxide nanoparticles. *Nashrieh Shimi Mohandesi Shimi Iran*. 2015; **35**(1):1-11. [Persian]
- Shen L, Guo X, Fang X, Wang Z, Chen L. Magnesiumthermally reduced diatomaceous earth as a porous silicon anode material for lithium ion batteries. *J Power Sour*. 2012; **213**:229-32. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.03.097
- Moussavi G, Rashidi R, Khavanin A. The efficacy of GAC/MgO composite for destructive adsorption of benzene from waste air stream. *Chem Engin J*. 2013; **228**:741-7. DOI: 10.1016/j.cej.2013.05.032
- Rezaei F, Moussavi G, Riyahi Bakhtiari AR, Yamini Y. Toluene adsorption from waste air stream using activated carbon impregnated with manganese and magnesium metal oxides. *Iran J Health Environ*. 2016; **8**(4):491-508. [Persian]
- Azimi Pyrsrayy SR, Aslian Mahabadi H, Jonidi Jafari A, Farahmandkia Z, Taran J. The effect of acid and thermal treatment on the natural diatomite characterizations. *J Appl Chem*. 2015; **9**(33):21-34. DOI: 10.22075/CHEM.2017.688
- Naser Sheykhaoleslami NS, Irani M, Gholamian R, Aliabadi M. Removal of MTBE from aqueous solution using natural nanoclays of Iran. *Desalin Water Treat*. 2016; **57**(56):27259-68. DOI: 10.1080/19443994.2016.1172512
- Şan O, Gören R, Özgür C. Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics. *Int J Miner Proc*. 2009; **93**(1):6-10. DOI: 10.1016/j.minpro.2009.04.007
- Sheshdeh RK, Nikou MRK, Badii K, Limaee NY, Golkamarenji G. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of Basic Red 46 on nickel oxide nanoparticles-modified diatomite in aqueous solutions. *J Taiwan Instit Chem Engin*. 2014; **45**(4):1792-802. DOI: 10.1016/j.jtice.2014.02.020
- Wang B, de Godoi FC, Sun Z, Zeng Q, Zheng S, Frost RL. Synthesis, characterization and activity of an immobilized titania photocatalyst: Natural porous diatomite supported titania nanoparticles. *J Colloid Interface Sci*. 2015; **438**:204-11. PMID: 25454443 DOI: 10.1016/j.molcata.2011.10.005
- Jabbour K, El Hassan N, Davidson A, Massiani P, Casale S. Characterizations and performances of Ni/diatomite catalysts for dry reforming of methane. *Chem Engin J*. 2015; **264**:351-8. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.109
- Sing KS. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl Chem*. 1985; **57**(4):603-19. DOI: 10.1351/pac198557040603
- Asilian H, Khavanin A, Afzali M, Dehestani S. Removal of styrene from air by natural and modified zeolite. *Health Scope*. 2012; **1**(1):7-11. DOI: 0.5812/jhs.4592