



رنگبری از پساب حاوی یک ماده رنگزای کاتیونی با استفاده از جاذب ارزان قیمت کائولن

علی رضا تهرانی بقاء^۱، نیازمحمد محمودی^۲، مجید مرکزی^۳، الهه طلایی نژاد^۴

۱- استادیار، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- دانشجوی دکترا، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- مربی، گروه رنگدانه‌های معدنی و لعاب، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۴- کارشناس، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۶۷۶۸۶۸۳۱

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۳/۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۶/۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۸/۹/۲۸

چکیده

در این تحقیق، امکان استفاده از یک نمونه پودر معدنی ارزان قیمت (کائولن ایرانی) برای رنگبری از پساب حاوی رنگزای بازیگ زرد ۲۸ (BY28) مورد مطالعه قرار گرفت. کائولن توسط روش‌های آنالیز دستگاهی توزیع اندازه ذرات (PSA)، میکروسکوپ الکترونی پویشی، پراش اشعه (XRD) X، اسپکتروسکوپی فلوروسنس اشعه X (XRF) مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر عوامل مختلف بر فرآیند جذب از جمله مقدار جاذب، غلظت ماده رنگزا در محلول، زمان تماس، حجم پساب، pH اولیه و حضور انواع الکترولیت بررسی شد. نتایج نشان دادند که این جاذب معدنی توانایی بسیاری خوبی در جذب مواد رنگزای کاتیونی دارد و فرآیند جذب بسیار سریع می‌باشد. حضور انواع الکترولیت و یا تغییر pH تأثیر زیادی بر فرآیند جذب و رنگبری ندارد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که فرآیند رنگبری تطابق خوبی با ایزوترم جذب لانگمیور دارد. فرآیند جذب BY28 بر روی کائولن از معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند که نشان می‌دهد فرآیند قابل کنترل به وسیله جذب شیمیایی است.

واژه‌های کلیدی: رنگبری، رنگزای کاتیونی، جاذب، کائولن، سینتیک، ایزوترم.

Removal of a Cationic Dye from Wastewater by Low-cost Kaolin

A. R. Tehrani-Bagha^{*1}, N. M. Mahmoodi¹, M. Markazi², E. Talaei³

¹ Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

² Department of Glaze and Inorganic Pigments, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

³ Department of Chemistry, Islamic Azad University (IAU), P.O.Box: 1467686831, Tehran, Iran

Abstract

This study investigated the potential use of a low-cost inorganic powder (Iranian kaolin) for removal of C.I. Basic Yellow 28 (BY28) from aqueous solution. Kaolin was characterized by laser particle size analyzer (PSA), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF) techniques. The effect of adsorbent dosage, dye concentration, contact time, wastewater volume, initial pH and the presence of different electrolytes were studied. Experimental results revealed that kaolin is a very strong and fast adsorbent and the presence of different electrolytes and pH changes do not have a notable effect for cationic dye removal. The experimental data were correlated reasonably well by the adsorption isotherm of the Langmuir. It was found that the adsorption of BY28 on kaolin followed the pseudo-second order equation which indicates that the adsorption process is chemisorption controlled. *J. Color Sci. Tech.* 3(2009), 145-155 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Dye removal, Cationic dye, Adsorbent, Kaolin, Kinetic, Isotherm.

۱- مقدمه

حمل می‌کند. کاتولن ترکیبی نرم و سفید است که در صنایع سرامیک، پزشکی، کاغذ سازی، آرایشی، غذایی کاربرد دارد [۱۱، ۱۵]. در این تحقیق، حذف رنگزای کاتیونی بازیک زرد ۲۸ (BY28) به وسیله جاذب ارزان قیمت معدنی کاتولن انجام شده است. تأثیر عوامل مؤثر چون pH پساب، مقدار غلظت جاذب، غلظت اولیه ماده رنگزا در محلول و حجم محلول اولیه مورد مطالعه قرار گرفته است. در نهایت ایزوترم و سینتیک جذب BY28 بر روی کاتولن مورد بررسی قرار گرفت و نتایج با سایر مراجع مقایسه شد.

۲- بخش تجربی

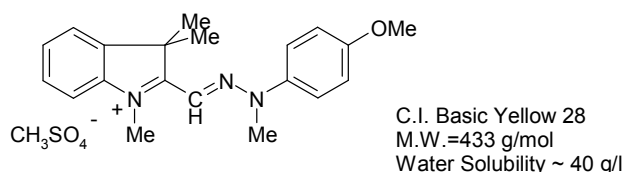
۲-۱- مواد

- کلرید سدیم، بی‌کربنات سدیم، کربنات سدیم، سولفات سدیم، اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت Merck تهیه شدند. نمونه معدنی کاتولن پس از آماده‌سازی معمول انجام شده در شرکت صنایع خاک چینی ایران مورد استفاده قرار گرفت.

- رنگزای مورد استفاده بازیک زرد ۲۸ (BY28) با درجه خلوص آزمایشگاهی، سنتز شده در گروه مواد رنگزای آلی - پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ بود (شکل ۱). این رنگزا دارای طول موج حداکثر جذب ۴۴۲ nm می‌باشد. برخی از خواص فیزیکی - شیمیایی آن در مراجع دیگر مورد اشاره قرار گرفته است [۱۶].

۲-۲- روش کار

برای بررسی فرآیند جذب و رنگبری از دستگاه جارتست مدل FC6S ساخت شرکت VELP و برای جداسازی ذرات معلق جاذب از نمونه‌های محلول قبل از جذب سنجی از دستگاه سانتیفریوژ مدل EBA 20 ساخت شرکت Hettich استفاده شد. یک pH متر دیجیتالی ساخت شرکت Hach برای اندازه‌گیری و تنظیم pH محلول مورد استفاده قرار گرفت. تعیین غلظت رنگزا در محلول از روش اسپکتروفوتومتری و با استفاده از دستگاه UV-Vis مدل CE2021 ساخت شرکت CECIL انجام شد.



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای کاتیونی بازیک زرد ۲۸ (BY28).

استفاده از مواد رنگزای مصنوعی در بسیاری از صنایع از جمله نساجی، چرم، پوشش و... منجر به تولید حجم بالایی از پساب‌های رنگی می‌شود. بسیاری از این پساب‌ها سمی و خطرناک هستند و قبل از تخلیه به محیط زیست نیاز به فرآیند تصفیه ویژه‌ای دارند. روش‌های مختلفی برای تصفیه پساب‌های حاوی مواد رنگزای آلی مورد استفاده قرار گرفته است که از آن جمله می‌توان به فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی (فرآیند فنتون، ازن‌دهی، پرتودهی فرابنفش و...) [۴-۱]، به‌کارگیری فیلتراسیون و غشاء [۵، ۶]، استفاده از جاذب‌ها [۷، ۸] و... اشاره نمود. در بین این روش‌ها، فناوری‌های جذب به دلیل امکان برطرف کردن آلاینده‌های بسیار پایداری که با سایر روش‌ها قابل حذف نیستند مورد توجه می‌باشند و چنانچه ماده جاذب ارزان قیمت در دسترس باشد کل فرآیند از لحاظ اقتصادی به صرفه است. رنگبری از پساب با استفاده از جاذب‌ها تحت تأثیر عوامل متعدد فیزیکی - شیمیایی است که از آن جمله می‌توان به برهمکنش ماده رنگزا - جاذب، سطح تماس جاذب، اندازه ذرات، دما، pH و زمان تماس اشاره نمود [۹]. پس از جذب آلاینده از فاز آبی بر روی جاذب به دلیل باقی‌ماندن پسماند جامد انجام عملیات جداسازی بعدی راحت‌تر است [۱۰]. استفاده از جاذب‌ها در مقایسه با سایر روش‌های الکتروشیمیایی، بیولوژی و... به دلیل آنکه می‌تواند باعث حذف فیزیکی آلاینده‌های مختلف از پساب شود و منجر به تولید هیچ محصول جانبی خطرناکی در حین فرآیند نیز نمی‌شود بسیار مورد توجه است [۱۱].

یکی از روش‌های مرسوم برای حذف آلاینده‌های مختلف از جمله مواد رنگزای آلی از پساب استفاده ترکیبی از عملیات بیولوژیکی و جذب روی کربن فعال است. اگر چه کربن فعال تجاری برای رنگزدایی از پساب‌ها بازده بسیار خوبی دارد اما استفاده از آن به دلیل قیمت بالا محدودیت دارد. از این رو محققان همواره به دنبال یافتن مواد جاذب ارزان‌تر برای جایگزینی کربن فعال هستند. بسیاری از مواد طبیعی (معدنی و آلی)، پسماندهای صنعتی کارخانجات و محصولات کشاورزی و جاذب‌های زیستی برای این منظور مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. فهرستی از انواع جاذب‌های به کار گرفته شده برای رنگزدایی از پساب‌ها به همراه مزایا و محدودیت‌های آنها در مقالات مروری مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۲-۱۴].

کاتولن یکی از متداول‌ترین ترکیبات معدنی سیلیکاتی با ترکیب شیمیایی $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ است. این ماده، ترکیب معدنی سیلیکاتی لایه‌ای با یک ورقه چهاروجهی است که از طریق اتم‌های اکسیژن به یک ورقه هشت وجهی متصل شده است. لایه‌های متوالی از طریق پیوندهای هیدروژنی بین لایه‌های سیلیکا و آلومینا نگه‌داشته شده‌اند. ورقه چهاروجهی یک بار منفی دائمی را به دلیل جایگزینی هم‌شکل Al^{3+} با Si^{4+} و برجای گذاشتن یک بار منفی برای هر جایگزینی با خود

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{M} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات ماده جاذب

خواص فیزیکی - شیمیایی جاذب کائولن در جدول ۱ و مشخصات شیمیایی آن در جدول ۲ ارائه شده است. توزیع اندازه ذرات جاذب کائولن (شکل ۲) نشان می‌دهد که اندازه ذرات کائولن در محدوده ۰٫۲۴ - ۹۱٫۲ میکرومتر می‌باشد. بیش از ۹۰٪ ذرات قطری کمتر از ۹٫۵۵۷ میکرومتر دارند. توزیع اندازه ذرات کائولن نیز همان طور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود در حدود ۳۰ - ۰٫۳ میکرومتر است. الگوی پراش اشعه X نمونه کائولن در شکل ۳ نشان داده شده است. شکل ۳ نشان می‌دهد که کائولن مورد استفاده دارای فازهای بلوری کائولینیت، کوارتز، کلسیت و موسکویت می‌باشد. شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از نمونه پودر جاذب می‌باشد که وجود ذرات با ساختار ورقه‌ای در آن به خوبی دیده می‌شود. همان طور که شکل ۵ ملاحظه می‌شود نقطه ایزوالکتریک جاذب کائولن در حدود $pH=7,0$ می‌باشد و حضور ماده جاذب باعث می‌شود pH نهایی محلول بعد از گذشت زمان در محدوده pH نقطه ایزوالکتریک تنظیم شود.

جدول ۱: خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کائولن.

مقدار	خاصیت
۱,۳۷۱ μm	d (0.1) (اندازه ۱۰٪ ذرات کوچکتر از)
۳,۸۶۲ μm	d (0.5) (اندازه ۵۰٪ ذرات کوچکتر از)
۹,۵۵۷ μm	d (0.9) (اندازه ۹۰٪ ذرات کوچکتر از)
ندارد	حلالیت در آب
۷,۰	pH نقطه ایزوالکتریک
۲,۲۲ M^2/g	مساحت سطحی مخصوص

از دستگاه آنالایزر لیزری Malvern, Mastersizer 2000 برای تعیین توزیع اندازه ذرات جاذب کائولن استفاده شد. تحلیل ساختاری کائولن به وسیله دستگاه اندازه گیری پراش اشعه X مدل Philips PW1800 انجام گرفت. برای خشک کردن نمونه‌ها در $100^\circ C$ از دستگاه آون آزمایشگاهی مدل memmert و از کوره مدل FL11 شرکت آذر کوره برای حرارت دادن به جاذب در دماهای بالا استفاده شد.

نمونه‌برداری از محلول‌های حاوی ماده رنگزای BY28 پس از افزودن جاذب در زمان‌های مختلف انجام گرفت. در تمامی آزمایش‌ها از حداکثر دور همزن مکانیکی (۲۰۰ rpm) برای اختلاط جاذب داخل محلول‌های رنگی استفاده شد.

تأثیر عوامل مختلف شامل غلظت رنگزا، حجم پساب، pH و حضور انواع الکترولیت (کربنات، بی‌کربنات و سولفات سدیم) بر فرآیند رنگبری BY28 از پساب مورد مطالعه قرار گرفت. پساب حاوی رنگزا در آب مقطر تهیه شد که pH طبیعی آن ۶٫۵ بود. برای تنظیم pH اسیدی و یا قلیایی از اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم استفاده شد.

برای تعیین pH نقطه ایزوالکتریک نمونه کائولن، محلول ۰٫۲ g کائولن در ۴۰ میلی‌لیتر نیترات سدیم (۰٫۱ M) در مقادیر pH اولیه مختلف (۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱) تهیه شد و برای مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط همزده شد و سپس pH نهایی محلول‌ها اندازه‌گیری گردید [۱۷].

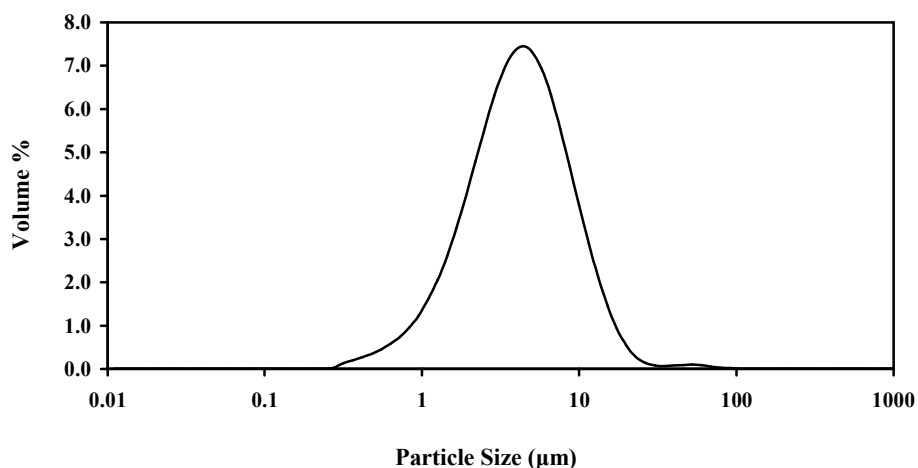
برای بازیافت کائولن بعد از فرآیند جذب، ابتدا جاذب به وسیله صاف کردن از محلول جدا شده و بعد از خشک شدن مجدداً به صورت پودری درآمده و داخل آون می‌شود. جاذب به مدت نیم ساعت در $40^\circ C$ در شرایط اتمسفری حرارت داده می‌شود و پس از سرد شدن مجدداً به عنوان جاذب مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد.

برای محاسبه ظرفیت جذب یا مقدار رنگ جذب شده به ازای واحد وزن جاذب از رابطه ۱ و برای محاسبه بازده حذف ماده رنگزا از محلول از رابطه ۲ استفاده می‌شود که در اینجا C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت رنگزا در زمان t از فرآیند جذب بر حسب (mg/l) می‌باشند. V حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم جاذب کائولن بر حسب گرم می‌باشد.

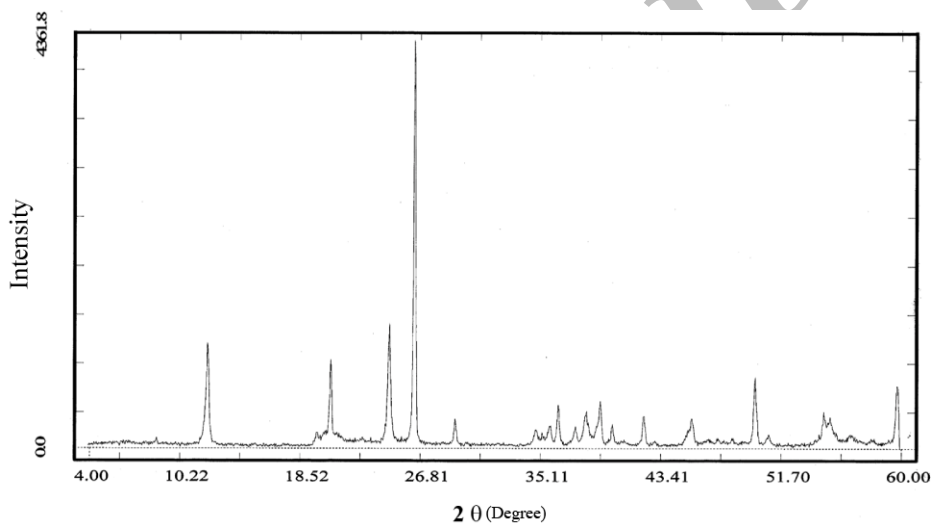
جدول ۲: مشخصات شیمیایی کائولن مصرفی از شرکت صنایع خاک چینی ایران.

L.O.I *	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ماده
۹,۱	۰,۴	۰,۰۱	۰,۰۶	۱,۸۲	۰,۰۲۷	۰,۶۳	۶۳,۳۶	۲۴,۱۷	درصد وزنی

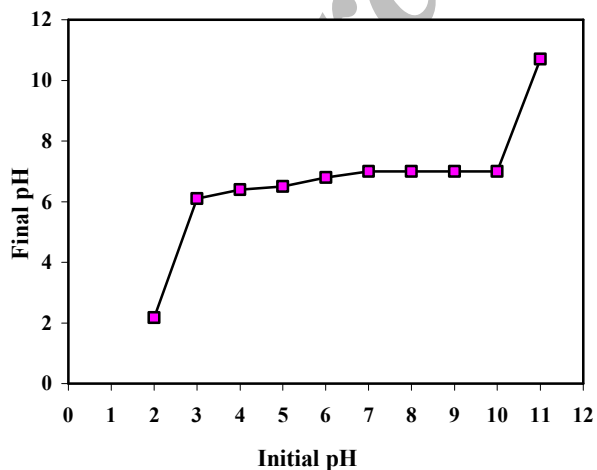
* کاهش وزن در اثر احتراق



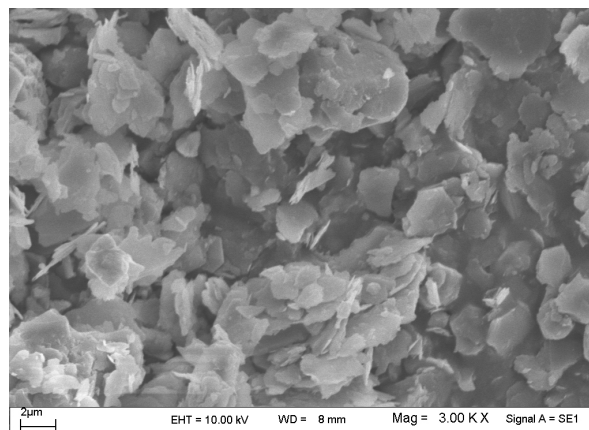
شکل ۲: توزیع اندازه ذرات نمونه کائولن.



شکل ۳: الگوی پراش اشعه X کائولن.



شکل ۵: نقطه ایزوالکتریک جاذب کائولن.



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشی جاذب کائولن.

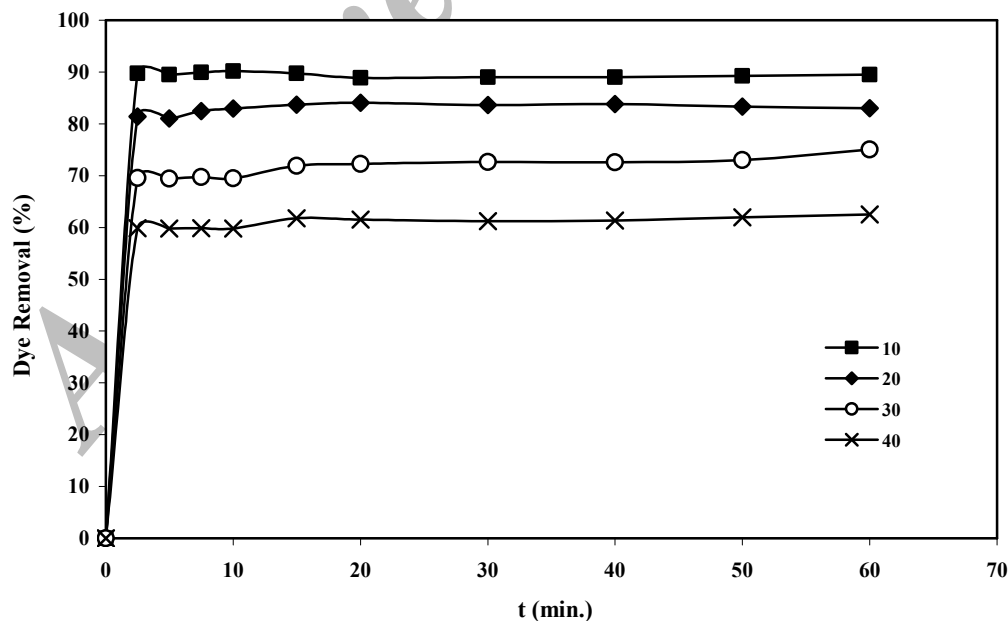
۲-۳- تأثیر مدت زمان و غلظت اولیه ماده رنگزا

تغییرات درصد حذف ماده رنگزای BY28 از محلول بر حسب زمان فرآیند برای غلظت‌های مختلف از ماده رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش‌ها مقدار جاذب ۲ g/l، حجم محلول اولیه ۲۵۰ ml و دور همزن ۲۰۰ rpm ثابت نگه داشته شدند. همان‌طور که از شکل ۶ ملاحظه می‌شود فرآیند جذب رنگزا توسط کائولن بسیار سریع بوده و در زمان بسیار کوتاه (کمتر از ۵ دقیقه) انجام می‌شود. نمونه‌برداری از پساب تا زمان ۶۰ دقیقه که تقریباً تعادل کامل اتفاق افتاده است ادامه یافته است. تغییرات قابل توجهی بعد از زمان ۶۰ دقیقه در فرآیند حذف رنگزا به وجود نمی‌آید. برای غلظت‌های مختلف ماده رنگزا در محلول ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر مقدار بازده حذف ماده رنگزا از پساب به ترتیب ۹۰، ۸۳، ۷۳ و ۶۲٪ بوده است. بدیهی است که برای غلظت‌های پایین‌تر از ماده رنگزا در پساب، فرآیند جذب سریع‌تر و بازده حذف رنگزا بالاتر است. با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا در پساب، رقابت برای جذب بر روی مکان‌های جذب کائولن بیشتر شده و فرآیند جذب آهسته‌تر اتفاق می‌افتد که این مسأله می‌تواند توجیهی برای تفاوت اندک در زمان به تعادل رسیدن فرآیند حذف ماده رنگزا در غلظت اولیه ۳۰ و ۴۰ نسبت به غلظت‌های اولیه پایین‌تر باشد. در هر حال با توجه به جذب بسیار سریع ماده رنگزای کاتیونی بر روی کائولن زمان رسیدن به تعادل برای غلظت‌های

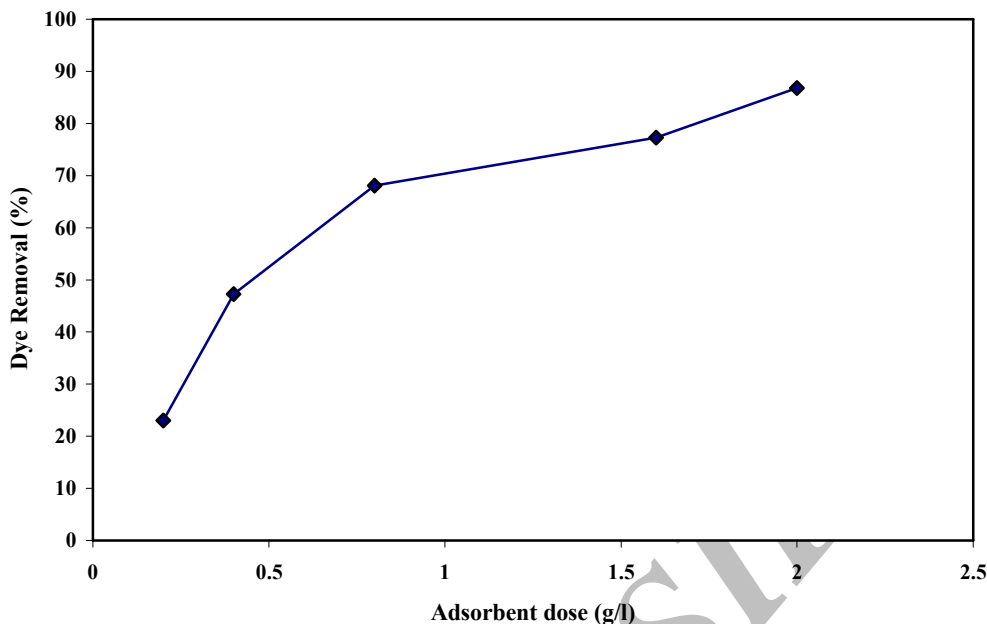
اولیه مختلف ماده رنگزا تقریباً یکسان است و تنها میزان بازده نهایی حذف رنگزا با یکدیگر متفاوت می‌باشد.

۳-۳- اثر مقدار ماده جاذب

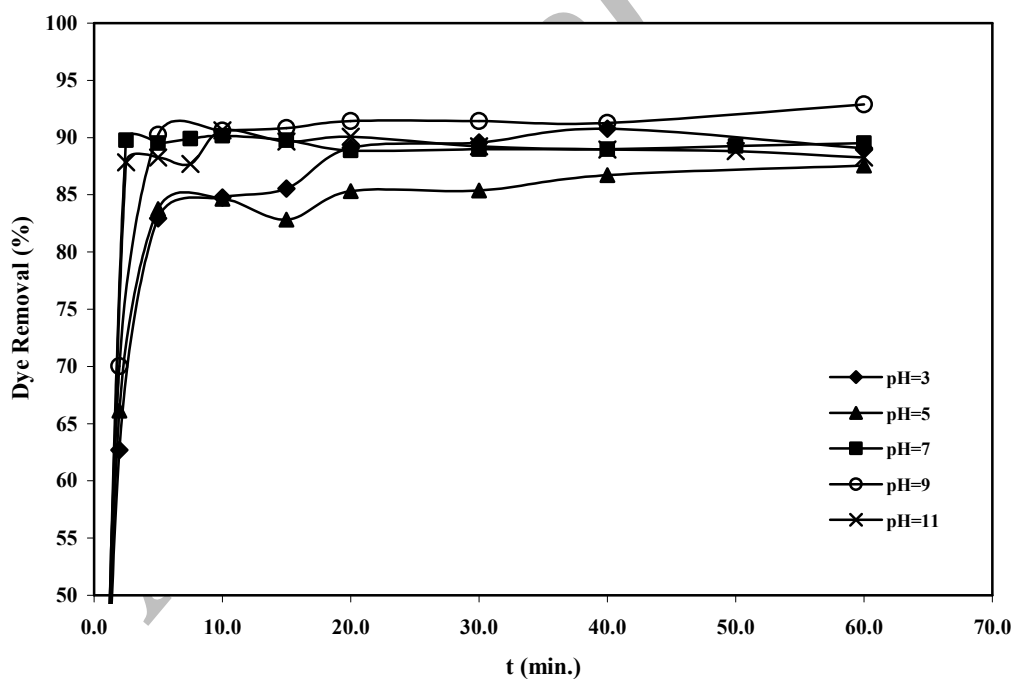
تأثیر مقدار جاذب بر بازده حذف ماده رنگزای BY28 بعد از گذشت یک ساعت در شکل ۷ آورده شده است. در این آزمایش‌ها غلظت اولیه ماده رنگزا ۱۰ mg/l، حجم محلول اولیه ۲۵۰ ml و دور همزن ۲۰۰ rpm ثابت نگه داشته شدند. با افزایش مقدار جاذب مورد استفاده بازده حذف ماده رنگزا افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد که می‌توان آن را به واسطه سطح تماس بیشتر و در دسترس بودن مکان‌های جذبی بیشتر دانست. سرعت افزایش بازده رنگبری از محلول با افزایش مقدار جاذب از ۰٫۲ تا ۰٫۸ گرم بر لیتر بسیار سریع است و با افزایش مقدار جاذب از ۰٫۸ تا ۱٫۶ نرخ افزایش بازده حذف رنگزا آهسته‌تری پیدا می‌کند. این امر در مقالات دیگر نیز گزارش شده است و دلیل آن را اثر شکافت جریان (گرادیان غلظت) بین جاذب و جذب شونده عنوان کرده‌اند [۱۸]. این مسأله به این مفهوم است که در غلظت‌های بالاتر جاذب یک پدیده جذب بسیار سریع بر روی سطح جاذب اتفاق می‌افتد که باعث کاهش غلظت ماده حل شونده در محلول نسبت به حالتی که غلظت کمتری از جاذب استفاده شده است، می‌شود.



شکل ۶: بازده حذف رنگزای BY28 توسط کائولن در دمای محیط، pH طبیعی، حجم ۲۵۰ ml و غلظت جاذب ۲ g/l در غلظت‌های اولیه ماده رنگزا بر حسب (mg/l).



شکل ۷: تغییرات بازده حذف رنگزا BY28 با افزایش مقدار جاذب در دمای محیط، pH طبیعی، حجم ۲۵۰ ml.



شکل ۸: تأثیر pH اولیه بر حذف ماده رنگزای BY28 در دمای محیط، حجم ۲۵۰ ml و غلظت جاذب ۲ g/l.

نماید. تأثیر pH اولیه (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱) بر فرآیند حذف رنگزا BY28 در شکل ۸ ملاحظه می‌شود. در این آزمایش‌ها مقدار جاذب ۲ g/l، حجم محلول اولیه ۲۵۰ ml و دور همزدن ۲۰۰ rpm ثابت نگه داشته شدند. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، تغییرات pH اولیه تأثیر

۳-۴- اثر pH

pH محلول می‌تواند باعث تغییر بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون ماده جذب شونده و یونیزاسیون گروه‌های فعال جاذب شود. از این رو تغییرات pH می‌تواند نقش مهمی در فرآیند حذف ماده رنگزا ایفا

حذف ماده رنگزا تقریباً ثابت مانده است اما بازده نهایی حذف ماده رنگزا BY28 اندکی کاهش نشان می‌دهد. این امر می‌تواند به واسطه خنثی شدن بار سطحی جاذب و غیر فعال شدن تعدادی از مکان‌های جذب کاتولن به واسطه حضور الکترولیت باشد. در هر حال در حضور الکترولیت‌های مختلف و در غلظت‌های متفاوت، بازده حذف رنگزا BY28 بالاتر از ۸۳٪ حاصل شده است که از نقطه نظر امکان‌سنجی استفاده از این جاذب معدنی در مقیاس بالاتر و برای حذف رنگزا از نمونه‌های واقعی پساب بسیار امیدوار کننده است.

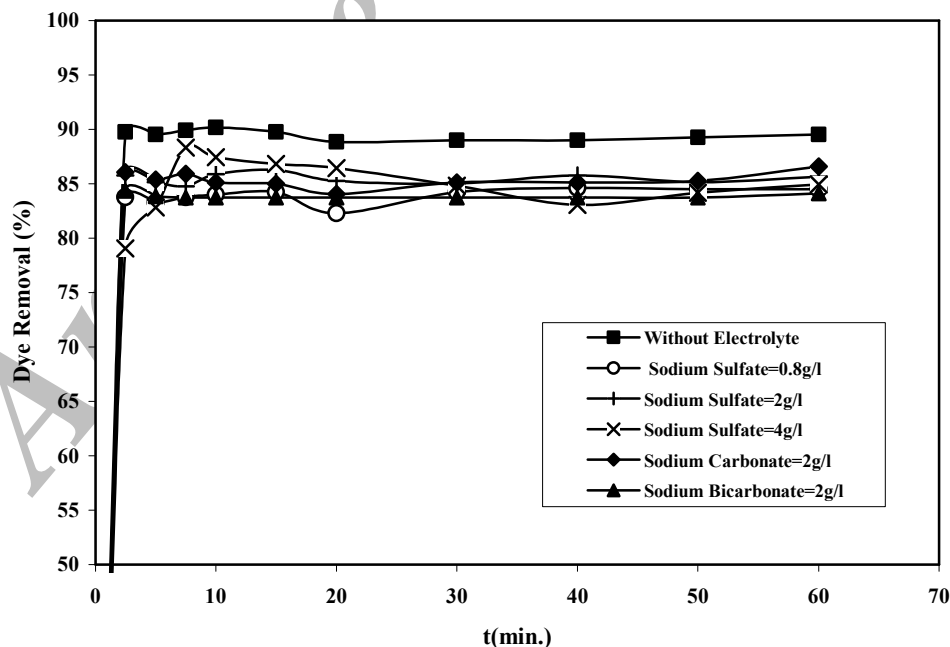
۳-۶- تأثیر حجم پساب

تأثیر حجم پساب در سه حجم ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌لیتر مورد بررسی قرار گرفت. شرایط آزمایش (غلظت اولیه رنگزا ۱۰ mg/l، دمای محیط، pH طبیعی، حجم ۲۵۰ ml و غلظت جاذب ۲ g/l) در تمامی حالت‌ها ثابت نگه داشته شد. نتایج به منظور اختصار و کوتاه شدن مقاله نشان داده نشده است. اما در هر حال ملاحظه شد که حجم پساب تأثیر قابل ملاحظه‌ای را بر بازده حذف رنگزا ایجاد نکرده است. بنابراین می‌توان انتظار داشت که نتایج به دست آمده در حجم ۲۵۰ ml در حجم‌های بالاتر قابل تعمیم باشد که از لحاظ امکان‌سنجی استفاده از جاذب در حجم‌های بالاتر پساب حائز اهمیت است و نیاز به کار تحقیقاتی بیشتر دارد.

زیادی بر فرآیند حذف ماده رنگزا نمی‌گذارد. اما در هر حال به نظر می‌رسد در مقادیر pH های اسیدی بازده رنگبری اندکی پایین‌تر از شرایط pH خنثی و قلیایی است. این امر را می‌توان به وجود ناخالصی‌های موجود در ماده معدنی که در محیط آبی جذب بارهای سطحی می‌شود نسبت داد. در این شرایط به دلیل پدیده حفاظت کلوئیدی، تغییرات pH تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر بار سطحی ندارد.

۳-۵- تأثیر افزایش الکترولیت

افزایش الکترولیت می‌تواند باعث خنثی شدن بار سطحی جاذب و نیز رقابت با ماده جذب شونده برای تصاحب مکان‌های فعال جاذب گردد. از این رو بررسی حضور الکترولیت هم از لحاظ علمی و هم از نظر تجربی بسیار حائز اهمیت است. پساب‌های صنعتی معمولاً حاوی مقادیر قابل توجهی از انواع الکترولیت‌ها می‌باشند و لذا بررسی تأثیر حضور الکترولیت‌ها بر حذف ماده رنگزا از جنبه امکان‌سنجی استفاده از این جاذب در شرایط واقعی نیز مورد توجه می‌باشد. افزایش مقادیر نسبتاً بالا از الکترولیت‌های سولفات، کربنات و بیکربنات سدیم به محلول و تأثیر آن بر بازده حذف ماده رنگزا BY28 در شکل ۹ مشاهده می‌شود. شرایط آزمایش (غلظت اولیه رنگزا ۱۰ mg/l، دمای محیط، حجم ۲۵۰ ml و غلظت جاذب ۲ g/l) در تمامی حالت‌ها ثابت بوده است. صرف نظر از نوع و غلظت الکترولیت افزوده شده، سرعت اولیه



شکل ۹: تأثیر افزایش الکترولیت بر بازده حذف BY28 (۱۰ mg/l) در دمای محیط، حجم ۲۵۰ ml و غلظت جاذب ۲ g/l.

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (۳)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0 C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (۴)$$

در ایزوترم فروندلیش، یک سطح ناهمگن با توزیع نایک‌نواختی از گرمای جذب در روی سطح فرآیند جذب را انجام می‌دهد. در معادله فروندلیش (رابطه ۵) و فرم خطی آن (رابطه ۶)، K_F ظرفیت جذب در غلظت واحد و n شدت جذب سطحی می‌باشد [۲۲].

$$q_e = K_F C_e^n \quad (۵)$$

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (۶)$$

ضرایب ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیش و ضریب همبستگی برای جذب ماده رنگزا بر روی کائولن در جدول ۴ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهند که فرآیند جذب تطابق بهتری با ایزوترم جذب لانگمیر نشان می‌دهد. تطبیق مقادیر q_e محاسباتی ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیش با مقادیر تجربی در شکل ۱۰ آورده شده است. با توجه به تطابق بهتر نتایج ایزوترم لانگمیر می‌توان فرض کرد که جذب کائولن دارای تعداد مشخصی مکان‌های جذبی است که به طور همگن در کل ماده جذب پخش شده‌اند.

۳-۹- سینتیک جذب

سینتیک جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرآیندهای جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا مکانیسم‌های نفوذ استفاده می‌گردد. در مدل شبه مرتبه اول فرض بر این است که سرعت تغییرات برداشت جسم حل شده با زمان بطور مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت جذب با زمان می‌باشد. فرم خطی سینتیک مرتبه اول به صورت زیر نشان داده می‌شود (رابطه ۷):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (۷)$$

جدول ۴: ضرایب ایزوترم خطی لانگمیر و فروندلیش در حذف رنگزای BY28 با استفاده از کائولن.

ضرایب معادله لانگمیر			
Dye	Q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
BY28	۱۶,۲۳۳۷	۰,۹۱۶۶	۰,۹۹۵۸
ضرایب معادله فروندلیش			
Dye	K_F $\text{mg/g}(\text{L/g})^{1/n}$	n	R^2
BY28	۶,۹۸۵۵	۰,۳۲۶	۰,۹۴۹۷

۳-۷- بررسی امکان بازیافت و استفاده مجدد از جاذب کائولن

فرآیند بازیافت جاذب از طریق حرارت دادن در کوره (نیم ساعت در دمای 400°C) به منظور حذف ماده رنگزا جذب شده بر روی مکان‌های جذب کائولن انجام گرفت. با توجه به پایداری حرارتی کائولن تا دمای 450°C هیچ تغییر ساختاری غیر قابل بازگشتی در طی این فرآیند حرارت‌دهی برای نمونه کائولن رخ نمی‌دهد [۱۹,۲۰]. فرآیند حذف ماده رنگزا BY28 در غلظت 10 mg/l ، دمای محیط، pH طبیعی و غلظت جاذب 2 g/l انجام گرفت. جاذب توسط صاف کردن از محلول جدا شده و مطابق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۲ بازیافت شد. فرآیند حذف ماده رنگزا و بازیافت جاذب دوبار متوالی انجام شد. بازده حذف ماده رنگزا بعد از هر بار بازیافت در جدول ۳ ملاحظه می‌شود. حذف اولیه ماده رنگزا توسط کائولن 88% بوده است. این مقدار در بازیافت اول به 85% (۳٪ افت بازده) و در بازیافت دوم به 78% (۱۰٪ افت بازده) رسیده است.

تفاوت اندک در بازده حذف ماده رنگزا نشان می‌دهد که فرآیند بازیافت می‌تواند درصد بالایی از مکان‌های جذب کائولن را احیا نماید و از این رو می‌توان از این جاذب معدنی به تکرار و به دفعات برای حذف ماده رنگزا استفاده کرد که یک ویژگی بسیار خوب و برجسته این جاذب می‌باشد که با توجه به قیمت بسیار ارزان آن می‌تواند با جاذب مرسوم کربن فعال رقابت کند. مطالعه بر روی اصلاح نحوه بازیافت کائولن برای حصول بازده تکرارپذیر حذف ماده رنگزا همچنان ادامه دارد. لازم به ذکر است که کائولن صاف شده در هر مرحله هم‌رنگ با رنگزای جذب شده برای مصارف مختلف در حیطه سرامیک‌های سنتی و تولید بدنه‌های رنگی (غیر سفید) قابل استفاده است.

۳-۸- ایزوترم جذب

دو معادله‌ای که کاربرد زیادی برای توصیف ایزوترم‌های جذب در سیستم‌های جامد/مایع دارند معادلات لانگمیر و فروندلیش هستند. در تئوری لانگمیر، جذب در یک سری مکان‌های همگن خاص در داخل جاذب اتفاق می‌افتد. در معادله لانگمیر (رابطه ۳) و فرم خطی آن (رابطه ۴)، q_e مقدار رنگزای جذب شده روی جاذب کائولن در حالت تعادل، C_e غلظت تعادلی محلول رنگی، K_L ثابت تعادل و Q_0 حداکثر ظرفیت جذب است [۱۱,۲۱]:

جدول ۳: بازده حذف ماده رنگزا BY28 در غلظت 10 mg/l ، دمای محیط، pH طبیعی و غلظت جاذب 2 g/l با استفاده از جاذب بازیافت شده.

بازده حذف ماده رنگزا	جاذب اولیه	بازیافت اول	بازیافت دوم
88%	85%	78%	78%

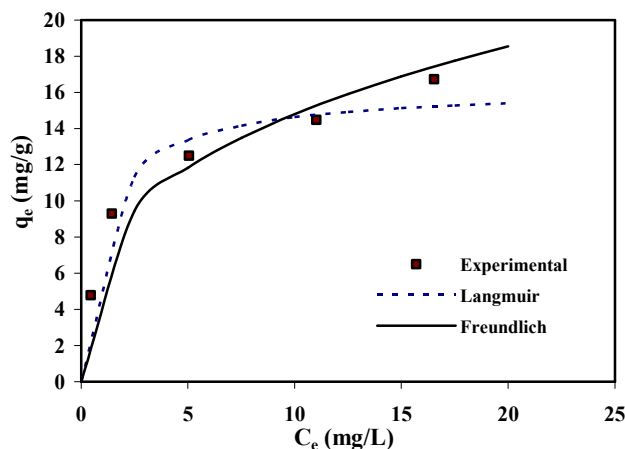
به صورت زیر نوشته می‌شود:

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

که q_e مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل بر حسب (mg/g) و k_2 ثابت سرعت تعادلی معادله سینتیک مرتبه دوم بر حسب (g/mg min) است. نتایج نشان می‌دهد که تغییرات t/q_t بر حسب زمان با ضریب همبستگی بالایی برای تمامی غلظت‌های مورد بررسی خطی است (جدول ۵)، از این رو می‌توان نتیجه‌گیری کرد که جذب BY28 بر روی کائولن از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و فرآیند توسط جذب شیمیایی کنترل می‌شود.

۳-۱۰- مقایسه نتایج تحقیق حاضر با سایر مراجع

جدول مقایسه ظرفیت جذب کائولن برای رنگزای BY28 در مقایسه با سایر رنگزها و جاذب‌ها از مراجع دیگر در جدول ۶ گردآوری شده است. در سایر مقالات نیز عنوان شده است که فرآیند جذب رنگزای کاتیونی بر روی جاذب کائولن از ایزوترم جذب لانگمیر و سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند [۱۱، ۱۸، ۲۳]. در بین جاذب‌های مختلف به کار رفته برای حذف BY28 نیز تنها بنتونیت نتایج بهتری نسبت به کائولن از خود نشان داده است [۲۴، ۲۵]. نکته حائز اهمیت در ارتباط با کائولن این است که این جاذب معدنی در مقایسه با بسیاری جاذب‌های دیگر سطح مخصوص نسبتاً پایین‌تری دارد اما ظرفیت جذب بالا در کنار قیمت ارزان این جاذب برای کاربردهای مختلف قابل توجه است.



شکل ۱۰: ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیش برای رنگزای BY28 با استفاده از جاذب کائولن.

که q_e و q_t به ترتیب مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل و در زمان t بر حسب (mg/g) و k_1 ثابت تعادلی سرعت سینتیک مرتبه اول بر حسب (1/min) است. با فرض خطی بودن تغییرات $\log(q_e - q_t)$ بر حسب زمان مقادیر q_e و k_1 قابل محاسبه هستند. مقادیر به دست آمده در جدول ۵ خلاصه شده‌اند. ضرایب همبستگی پایین نشان می‌دهد که جذب ماده رنگزای BY28 بر روی کائولن از مدل سینتیک شبه مرتبه اول پیروی نمی‌کند و بنابراین یک پدیده قابل کنترل به وسیله انتشار نمی‌باشد.

در مدل سینتیک شبه مرتبه دوم فرض بر این است که فرآیند جذب قابل کنترل به وسیله جذب شیمیایی است. فرم خطی مدل سینتیک شبه مرتبه دوم (رابطه ۸) برای جذب BY28 روی کائولن

جدول ۵: ثابت‌های سرعت و ضرایب همبستگی معادلات شبه مرتبه اول و دوم در حذف رنگزای BY28 با استفاده از کائولن (۲۵۰ ml محلول، ۲ g/L کائولن، pH=۶، دما ۲۵ °C و سرعت همزن ۲۰۰ rpm به مدت ۱ ساعت).

شبه مرتبه دوم			شبه مرتبه اول		غلظت ماده رنگزا (mg/L)
R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2	k_1 (1/min)	
۰,۹۹۹	۲,۰۰۴	۲,۳۲۷	۰,۸۸۰	۰,۰۱۶	۵
۰,۹۹۹	۴,۷۳۹	۱,۰۶۰	۰,۸۸۴	۰,۰۶۹	۱۰
۰,۹۹۹	۹,۵۲۳	۰,۶۱۲	۰,۷۳۷	۰,۰۱۸	۲۰
۰,۹۹۸	۱۱,۴۹۴	۰,۲۲۲	۰,۹۷۶	۰,۰۳۴	۳۰
۰,۹۹۷	۱۵,۶۲۵	۰,۱۰۵	۰,۸۸۴	۰,۰۵۰	۴۰
۰,۹۹۹	۱۶,۳۹۳	۰,۴۶۵	۰,۷۰۹	۰,۰۰۹	۵۰

جدول ۶: مقایسه سینتیک و ظرفیت جذب جاذب های مختلف برای حذف رنگزاهای کاتیونی.

مرجع	سینتیک	ظرفیت جذب q _{max} (mg/g)	جاذب	رنگزا
[۲۳]	شبه مرتبه دوم	۴۷,۲۷	کائولن - هندی	Basic Violet 3
[۲۳, ۱۸]	شبه مرتبه دوم	۶۵,۴۲	کائولن - هندی	Basic Green 1
مقاله حاضر	شبه مرتبه دوم	۱۶,۲۳	کائولن - ایرانی	Basic Yellow 28
[۱۶]	شبه مرتبه اول	۵۹,۶	زئولیت طبیعی	Basic Yellow 28
[۱۶]	شبه مرتبه اول	۸,۷	Amberlite (XAD-4)	Basic Yellow 28
[۲۴]	-	۲۵۶,۴	بنتونیت	Basic Yellow 28
[۲۵]	شبه مرتبه دوم	۱۶,۷۷	فسفات طبیعی	Basic Yellow 28

بر روی کائولن محاسبه شد. نتایج نشان می‌دهد که فرآیند جذب تطابق بهتری با ایزوترم جذب لانگمیر دارد و به نظر می‌رسد از فرضیات و شرایط این ایزوترم پیروی می‌نماید. سینتیک جذب از نوع شبه مرتبه دوم است و بنابراین می‌توان فرآیند جذب BY28 بر روی کائولن را قابل کنترل توسط فرآیند جذب شیمیایی دانست. این جاذب علی‌رغم سطح تماس پایین به دلیل ظرفیت جذب بالا و قیمت ارزان و قابلیت بازیافت می‌تواند در کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

از سرکار خانم دکتر نورمحمدیان از گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی-پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ بخاطر اهدای ماده رنگزای BY28 با درجه خلوص آزمایشگاهی تشکر و قدردانی می‌شود.

۴- نتیجه گیری

کائولن به عنوان یک ماده معدنی ارزان قیمت جاذبی مؤثر برای حذف ماده رنگزای کاتیونی BY28 از پساب می‌باشد. فرآیند جذب بسیار سریع بوده و بعد از زمان کوتاهی تغییرات تقریباً ثابت می‌شود. افزایش غلظت ماده جاذب و کاهش غلظت ماده رنگزا باعث افزایش بازده رنگبری می‌شوند. تغییرات pH اولیه و حجم محلول‌های مورد بررسی تاثیر اندکی بر بازده حذف رنگزا دارند. بازده نهایی حذف ماده رنگزا BY28 در حضور الکتروولیت‌ها اندکی (۵-۴٪) کاهش نشان می‌دهد. اگرچه ماده معدنی کائولن بعد از جذب رنگزا را می‌توان برای مصارف مختلف در حیطه سرامیک‌های سنتی و تولید بدنه‌های رنگی مورد استفاده قرار داد اما این ماده قابل بازیافت بوده و با اندکی افت بازده می‌تواند فرآیند حذف ماده رنگزای کاتیونی را مجدداً انجام دهد. ثوابت مربوط به ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیش برای جذب BY28

۵- مراجع

1. N. Daneshvar, V. Vatanpour, A. R. Khataee, M. H. Rasoulifard, M. Rastegar, Decolorization of mixture of dyes containing malachite green and orange II by fenton-like reagent. *J. Color Sci. Tech.* 1(2008), 83-89.
2. N. M. Mahmoodi, M. Arami, K. Gharanjig, F. Nourmohammadian, Decolorization and mineralization of basic dye using nanophotocatalysis: pilot scale study. *J. Color Sci. Tech.* 1(2007), 1-6.
3. A. R. Tehrani-Bagha, N. M. Mahmoodi, M. Arami, Study of the effective parameters on decolorization of C.I. Reactive Black 5 wastewater by ozonation. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 67-75.
4. N. M. Mahmoodi, K. H. Rayat-Tari, S. Borhany, M. Arami, F. Nourmohammadian, Decolorization of colored wastewater containing azo acid dye using photo-fenton process: operational parameters and a comparative study. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 31-40.
5. N. Saffaj, M. Persin, S. Alami-Younssi, A. Albizane, M. Bouhria, H. Loukili, H. Dach, A. Larbot, Removal of salts and dyes by low ZnAl₂O₄-TiO₂ ultrafiltration membrane deposited on support made from raw clay. *Sep. Purif. Technol.* 47(2005), 36-42.
6. M. G. Buonomenna, A. Gordano, G. Golemme, E. Drioli, Preparation, characterization and use of PEEKWC nanofiltration membranes for removal of Azur B dye from aqueous media. *React. Funct. Polym.* 69(2009), 259-263.
7. M. Hasani-Zonoozi, M. R. Alavimoghaddam, M. Arami, Removal of C.I. Acid Blue 292 using polyaluminum chloride.

- J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 87-94.
8. S. Karcher, A. Kornmüller, M. Jekel, Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes. *Dyes Pigments*. 51(2001), 111-125.
 9. K. Ravikumar, K. Pakshirajan, T. Swaminathan, K. Balu, Optimization of batch process parameters using response surface methodology for dye removal by a novel adsorbent. *Chem. Eng. J.* 105(2005), 131-138.
 10. P. Nigam, G. Armour, I. M. Banat, D. Singh, R. Marchant, Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresource Technol.* 72(2000), 219-226.
 11. M. Hamdi-Karaoğlu, M. Doğan, M. Alkan, Removal of cationic dyes by kaolinite. *Micropor. Mesopor. Mat.* 122(2009), 20-27.
 12. G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technol.* 97(2006), 1061-1085.
 13. E. Forgacs, T. Cserháti, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30(2004), 953-971.
 14. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technol.* 77(2001), 247-255.
 15. Y.-F. Chen, M.-C. Wang, M.-H. Hon, Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24(2004), 2389-2397.
 16. J. Yener, T. Kopac, G. Dogu, T. Dogu, Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. *J. Colloid Interf. Sci.* 294(2006), 255-264.
 17. S. Mustafa, B. Dilara, K. Nargis, A. Naem, P. Shahida, Surface properties of the mixed oxides of iron and silica. *Colloid Surf. A.* 205(2002), 273-282.
 18. B. K. Nandi, A. Goswami, M. K. Purkait, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *J. Hazard. Mater.* 161(2009), 387-395.
 19. G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Badogiannis, Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Appl. Clay Sci.* 20(2001), 73-80.
 20. F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeuriot, F. Valdivieso, Differential thermal analysis of mullite formation from Algerian kaolin. *Adv. Appl. Ceram.* 107(2008), 9-13.
 21. W.-T. Tsai, H.-C. Hsu, T.-Y. Su, K.-Y. Lin, C.-M. Lin, Removal of basic dye (methylene blue) from wastewaters utilizing beer brewery waste. *J. Hazard. Mater.* 154(2008), 73-78.
 22. M. Alkan, Ö. Demirbaş, S. Çelikçapa, M. Doğan, Sorption of Acid Red 57 from aqueous solution onto sepiolite. *J. Hazard. Mater.* 116(2004), 135-145.
 23. B. K. Nandi, A. Goswami, M. K. Purkait, Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Sci.* 42(2009), 583-590.
 24. M. Turabik, Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method. *J. Hazard. Mater.* 158(2008), 52-64.
 25. N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, L. Laanab, Y. A. Ichou, Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent. *Desalination.* 235(2009), 264-275.