

## Removal of Arsenic from Drinking Water Using Modified Activated Alumina

## حذف آرسنیک از آب آشامیدنی با استفاده از آلومینای فعال اصلاح شده

علیرضا مصداقی نیا<sup>۲</sup>محمد مسافری<sup>۱</sup>Mohammad Mosaferi<sup>1</sup>, Ali Reza Mesdaghinia<sup>2</sup>

(دریافت ۸۴/۴/۸ پذیرش ۸۴/۸/۲۰)

### چکیده

### Abstract

Considering contamination of drinking water to arsenic in some villages of Iran. In order to develop a simple method for household water treatment in rural areas, efficiency of modified activated alumina with iron compounds- a product of Alcan Company with trade name of AAFS-50- was studied. Equilibrium batch experiments were carried out using shaker incubator and arsenic was analyzed with SDDC method. Effects of initial concentration of arsenic, adsorbent dose, oxidation state of arsenic, pH and adsorption with chlorine on adsorption were studied. Correlation coefficient of Freundlich and Langmuir isotherms for As(V) and As(III) were 0.964, 0.991 and 0.970, 0.978 respectively. These results show that adsorption of arsenic on modified activated alumina is compatible with both models specially Langmuir models. Removal efficiency of As(V) at 0.5, 1 and 2 hr increased with doubling the adsorbent dose from 44.8 to 72%, 69.6 to 90.8 and 92.4 to 98%; respectively. Experiments using different concentrations of arsenic showed that adsorption of arsenic on activated alumina are a first order reaction that is, rate of reaction is dependent on initial concentration of arsenic. Removal efficiency for concentration of 0.250 mg/L of arsenic, with increasing of reaction time from 15 min to 60 min, increased 1.54 times and reached from 61% to 94%. During 2hrs, removal of As(V) and As(III) were 96% and 16% respectively. Using 1.5 mg/L Chlorine as oxidant agent, removal of As(III) was increased to 94%. In the case of pH effect, rate of adsorption increased for arsenite, with increasing of pH to 8 and decreased with more increasing, so that adsorption at pH 14 was equal to pH 2. For arsenate, the most adsorption was observed at pH between 6 to 8. These results show that by using the studied activated alumina, there will not be need for adjustment of pH and the activated alumina used in this study could have application as a safe adsorbent for removal of arsenic from drinking water in simple household treatment systems in form of adsorptive column.

**Keywords:** Arsenic, Removal, Activated Alumina, Drinking Water, Freundlich Model, Langmuir Mode.

1- Assist. Prof. Faculty of Public Health, Tabriz University of Medical Sciences. [mosaferim@tbzmed.ac.ir](mailto:mosaferim@tbzmed.ac.ir)  
2- Prof. Faculty of Public Health Tehran University of Medical Sciences

مصرف آب آشامیدنی حاوی آرسنیک قادر است در دراز مدت باعث بروز انواع ضایعات پوستی، فشار خون بالا، سرطان پوست و نهایتاً سرطانهای داخلی گردد. نظر به آلوده بودن آبهای مصرفی به آرسنیک در تعدادی از روستاهای کشور از جمله در استان کردستان، در تحقیق حاضر کارایی یک نوع آلومینای فعال اصلاح شده با ترکیبات آهنی محصول شرکت آلکان کانادا به اسم AAFS-50، با هدف توسعه فناوری ساده تصفیه خانگی آب در مناطق روستایی مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمایشهای تعادلی در حالت منقطع با استفاده از بهمن انجام گرفت و آرسنیک با روش SDDC آنالیز شد. در مدت انجام تحقیق، تأثیر غلظت اولیه آرسنیک، دوز جذب، حالت اکسیداسیون آرسنیک و pH بر عمل جذب بررسی شد. نتایج حاصله نشان داد که ضریب همبستگی مدل‌های فروندلیچ و لانگمیر به ترتیب برابر ۰/۹۶۴ و ۰/۹۹۱ برای As(V) و ۰/۹۷۸ و ۰/۹۷۸ برای As(III) است که مشخص می‌کند جذب آرسنیک بر روی آلومینای فعال اصلاح شده بالاترین همخوانی را با مدل لانگمیر دارد. با دو برابر شدن دوز جذب، راندمان حذف As(V) در زمانهای ۰/۵، ۱ و ۲ ساعت به ترتیب از ۴۴/۸ به ۷۲ درصد، از ۶۹/۶ به ۹۰/۸ درصد و از ۹۲/۴ به ۹۸ درصد افزایش یافت. آزمایش با غلظتهای مختلف آرسنیک نشان داد که عمل جذب این ماده توسط آلومینای فعال به نوعی، از واکنش درجه یک پیروی نموده و نرخ واکنش وابسته به غلظت اولیه است. برای غلظت اولیه ۰/۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با چهار برابر شدن زمان از ۱۵ دقیقه به ۶۰ دقیقه، راندمان حذف با ضریب ۱/۵۴ برابر افزایش یافته و به ۹۴ درصد رسید. در مدت دو ساعت مقدار حذف As(V) و As(III) به ترتیب به ۹۶ درصد و ۱۶ درصد بالغ شد که با استفاده از کلر به میزان ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر راندمان حذف As(III) به ۹۴ درصد افزایش یافت. از نظر تأثیر pH مشاهده شد که مقدار جذب آرسنیت با افزایش pH تا ۸ افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر pH کاهش می‌یابد به گونه‌ای که مقدار جذب، در pH برابر ۱۴ تقریباً برابر ۲ است. بیشترین مقدار جذب برای As(V) در pH بین ۶ تا ۸ مشاهده شد. اعداد به دست آمده نشان می‌دهد که در صورت استفاده از آلومینای فعال حاضر نیازی به تنظیم pH آب ورودی و کاهش آن وجود ندارد و آلومینای فعال استفاده شده می‌تواند به عنوان یک جاذب مطمئن در حذف آرسنیک از آب آشامیدنی در سیستم‌های ساده تصفیه خانگی و در قالب ستونهای جذب به کار رود.

واژه‌های کلیدی: حذف آرسنیک، آب آشامیدنی، آلومینای فعال، مدل فروندلیچ، مدل لانگمیر.

۱- استادیار دانشکده بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی تبریز [mosaferim@tbzmed.ac.ir](mailto:mosaferim@tbzmed.ac.ir)  
۲- استادیار دانشکده بهداشت و آنستیتو تحقیقات بهداشتی و علوم پزشکی دانشگاه تهران

## ۱- مقدمه

خصوص روشهای حذف آرسنیک چهارده فناوری تصفیه را بازبینی نموده که در این میان پنج فناوری برای سیستم‌های کوچک مناسب‌ترین می‌باشند که عبارت‌اند از: تبادل یون، آلومینای فعال و فناوری‌های غشایی (اسمز معکوس)، نانوفیلتراسیون<sup>۸</sup> و الکترودیالیز معکوس شونده<sup>۹</sup>. هفت فناوری طبقه‌بندی شده نیز به عنوان پدیدار شونده های ساکت هستند (یعنی در آینده ظهور می‌کنند) که عبارت‌اند از: ماسه پوشیده با آهن<sup>۱۰</sup>، هیدروکسیدهای آهن دانه‌ای، پرکننده‌های آهن<sup>۱۱</sup>، آهن اصلاح شده با گوگرد<sup>۱۲</sup>، فیلتراسیون ماسه سبز، افزایش آهن با میکروفیلتراسیون و حذف متداول آهن- منگنز. دو فناوری باقیمانده یعنی انعقاد- فیلتراسیون و سبک‌سازی با آهنک برای سیستم‌های بزرگ استفاده شده و تنها به منظور حذف آرسنیک مد نظر نمی‌باشند [۲۰].

## ۱-۲- حذف آرسنیک توسط آلومینای فعال

عمل جذب توسط آلومینای فعال یک فرآیند فیزیکی- شیمیایی است که طی آن یون‌های موجود در آب ورودی بر روی سطح اکسید شده آلومینای فعال جذب می‌شوند. گرچه واکنشهای شیمیایی درگیر در آلومینای فعال در حقیقت نوعی تبادل یون هستند، اما آلومینای فعال به عنوان یک فرآیند جذب سطحی در نظر گرفته می‌شود [۲۱]. از نظر تاریخی، آلومینای فعال، مصرف عمده‌ای در تصفیه آب داشته و عمدتاً برای فلوئورزدایی از آب آشامیدنی به کار گرفته شده است. تغییرات اخیر در قانون آب آشامیدنی سالم در خصوص آرسنیک، استفاده از آلومینای فعال را که ویژگی مناسبی برای حذف آرسنیک دارد، مورد توجه قرار داده و انتظار می‌رود در آینده استفاده از آلومینای فعال به فناوری منتخب برای تأسیسات کوچک تأمین آب با MCL جدید در دامنه ۵ تا ۱۰ میکروگرم در لیتر تبدیل شود. آلومینای فعال، یک ماده دانه‌ای شدیداً متخلخل و مرکب از فازهای بی شکل و کریستاله تری هیدرات آلومینیوم  $Al_2O_3$  بوده (جدول ۱) و از طریق

آرسنیک از عناصر کمیاب در پوسته جامد زمین بوده و از لحاظ فراوانی دارای بیستمین رتبه در پوسته زمین، چهاردهمین در آب دریا و دوازدهمین در بدن انسان است [۱]. مقدار آرسنیک در لیتوسفر حدود ۱/۵ تا ۲ppm برآورد شده است [۲]. تحقیقات نشان داده که مصرف آب آلوده به آرسنیک در درازمدت می‌تواند سلامت انسانها را به خطر انداخته و انواع عوارض بهداشتی از جمله ضایعات پوستی (کراتوزیس<sup>۱</sup>، پیگمنتاسیون<sup>۲</sup>)، انواع سرطانهای داخلی و پوست را ایجاد نماید [۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰]. بر اساس آخرین نسخه رهنمود سازمان جهانی بهداشت در خصوص کیفیت آب آشامیدنی در سال ۱۹۹۳ مقدار ۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر به عنوان مقدار رهنمود نظارتی برای آرسنیک وضع شده و این در حالی است که نسخه پیشین رهنمودها ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر را به عنوان مقدار رهنمود وضع کرده بود. رهنمود بیان می‌دارد که مقدار ۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر به دلیل فقدان روشهای مناسب آزمایش موقتی بوده و بر اساس جنبه‌های بهداشتی، این مقدار هنوز هم می‌تواند کاهش یابد [۷]. بر اساس استاندارد آب آشامیدنی ایران، حداکثر غلظت آلاینده (MCL)<sup>۳</sup> مربوط به آرسنیک ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد [۱۱].

## ۱-۱- فناوری حذف آرسنیک از آب آشامیدنی

از زمان شناسایی مشکلات بهداشتی ناشی از حضور آرسنیک در آب آشامیدنی، تلاشهای فراوانی توسط دانشمندان در نقاط مختلف دنیا برای حذف آرسنیک از آب شرب با استفاده از روشهای مختلف و نوبه ویژه روشهای جذبی به عمل آمده و همچنان ادامه دارد [۱۲، ۱۳، ۱۴، ۱۵، ۱۶، ۱۷ و ۱۸]. فرآیندهای حذف آرسنیک از آب آشامیدنی را می‌توان به سه دسته کلی تقسیم نمود. این سه فرآیند عبارت‌اند: از ترسیب<sup>۴</sup>، فرآیند غشایی<sup>۵</sup> و جذب<sup>۶</sup> [۱۹]. آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA)<sup>۷</sup> در

<sup>1</sup> Keratosis

<sup>2</sup> Pigmentation

<sup>3</sup> Maximum Contaminant Level (MCL)

<sup>4</sup> Precipitation

<sup>5</sup> Membrane

<sup>6</sup> Adsorption

<sup>7</sup> U.S. Environmental Protection Agency

<sup>8</sup> Nanofiltration

<sup>9</sup> Electro Dialysis Reversal

<sup>10</sup> Iron Oxide-Coated Sand

<sup>11</sup> Iron Filling

<sup>12</sup> Sulfur - Modified Iron

آلومینای فعال تقریباً ۸/۲ است، (As(V) به سرعت در pH خنثی جذب می‌شود؛ در حالی که گونه‌های (As(III) جذب نمی‌شوند. با این حال (As(III) به سرعت توسط عوامل اکسید کننده معمولی شامل کلر به حالت As(V) اکسید می‌شود [۲۲].

به دلیل آنکه آلومینا دارای نقطه بار صفر pH بالاتری (pH<sub>ZPC</sub> ≈ ۸/۲) نسبت به اغلب مواد معدنی است، لذا دارای تمایل جذبی برای بسیاری از اجزای دارای بار منفی بوده و به خاطر ساختمان کریستالین نسبت به یون‌های ویژه‌ای قویاً گزینش کننده است. مکانیسم حذف، شامل تبادل یون‌های هیدروکسیل (OH<sup>-</sup>) برای گونه‌های محلول است. پیش از این فرض می‌شد که حذف آنیون توسط آلومینای فعال یک فرآیند خالص تبادل یون است اما حالا مشخص شده که فرآیند پیچیده‌تر از آن است که گمان می‌رفت و در خصوص بعضی از آنیون‌ها حداقل بخشی از فرآیند جذبی بوده که می‌تواند با استفاده از ایزوترم لانگمیر شبیه‌سازی شود. تصفیه با آلومینای فعال از جمله گزینه‌های تصفیه پیشرفته محسوب می‌شود [۲۷]. با توجه به وجود مشکل حضور آرسنیک در آب آشامیدنی تعدادی از روستاهای کشور، در تحقیق حاضر کارایی یک نوع آلومینای فعال اصلاح شده با ترکیبات آهنی به منظور توسعه فناوری ساده اما مؤثر تصفیه آب در سطح خانگی و در مناطق روستایی مورد ارزیابی قرار گرفت [۲۸، ۲۹ و ۳۰].

آبگیری<sup>۱</sup> از Al(OH)<sub>3</sub> در دماهای بالا تهیه و مرکب از اکسید آلومینای گاما و بی شکل<sup>۲</sup> است. در تولید آلومینیوم که هیدروکسید آلومینیوم آبکی برای حذف آب هیدراسیون حرارت داده می‌شود، آلومینای فعال به عنوان محصول جانبی تولید و سپس با بخار یا اسید فعال می‌گردد تا سطح ویژه و خصوصیات جذبی آن افزایش یابد [۲۲].

فاکتورهایی مانند pH، حالت اکسیداسیون آرسنیک، یون‌های رقابت کننده، زمان تماس بستر خالی<sup>۳</sup> و احیا، تأثیر چشمگیری بر حذف آرسنیک توسط آلومینای فعال دارد [۲۳].

### ۳-۱- مکانیسم حذف

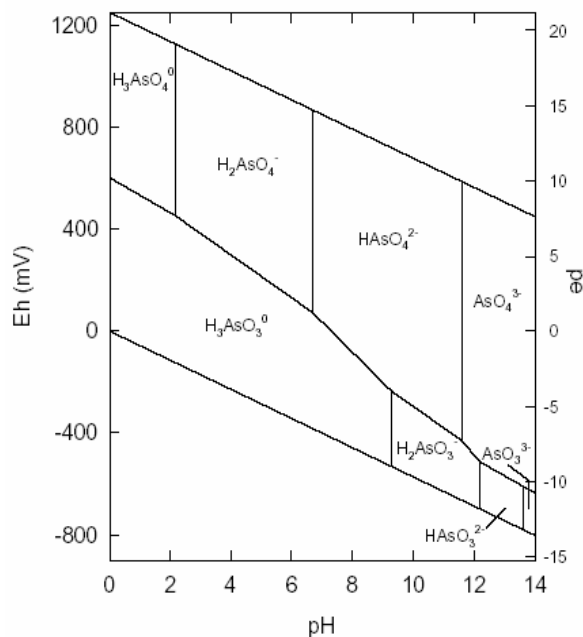
آرسنیک از نظر ظرفیت دارای چهار حالت است: ۳-، ۰، ۳+ و ۵+[۲۴]. مطالعات نشان داده که مهم‌ترین عامل در کنترل گونه‌های آرسنیک در آب، پتانسیل ردوکس (Eh) و pH است (شکل ۱) [۲۵]. آرسنیک محلول در آب به طور متداول در دو حالت اکسیداسیون حضور دارد: As(V) و As(III). گونه‌های As(V) آبداده شده بالاتر از pH برابر ۲/۲ دارای بار منفی بوده در حالی که گونه‌های (III) As تا pH برابر ۹/۲ دارای بار منفی غالب نیستند (جدول ۲) [۲۶]. از آنجا که نقطه بار صفر pH (pH<sub>ZPC</sub>)<sup>۴</sup>

<sup>1</sup> Dehydration  
<sup>2</sup> Amorphous  
<sup>3</sup> Empty Bed Contact Time (EBCT)  
<sup>4</sup> pH Zero Point of Charge

جدول ۱- ویژگیها و خواص آلومینای فعال نوع F-۱ [۲۲]

مقدار	اجزای تشکیل دهنده و خواص
۹۲ درصد	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰/۹۰ درصد	Na <sub>2</sub> O
۰/۰۸ درصد	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰/۰۹ درصد	SiO <sub>2</sub>
۶/۵۰ درصد	افت در سوزاندن (۱۱۰۰ °C)
دانه ای	شکل
۲۱۰	مساحت سطحی (سطح ویژه m <sup>2</sup> /g)

مش ۱۴	اندازه
(یک چهارم اینچ)	
۰/۸۳	چگالی توده <sup>۱</sup> ، فله‌ای (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>۲</sup>
۰/۸۸	چگالی توده، بسته بندی شده (g/cm <sup>3</sup> )
۳/۳	چگالی ویژه



شکل ۱- دیاگرام Eh-pH گونه‌های آبی آرسنیک در سیستم As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O در ۲۵ °C و فشار یک اتمسفر [۲۵]

جدول ۲- پایداری و غالب بودن گونه‌های آرسنیک در دامنه های مختلف pH در محیطهای آبی [۲۶]

دامنه pH	۰-۹	۱۰-۱۲	۱۳	۱۴
گونه As(III)	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HAsO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>
دامنه pH	۰-۲	۳-۶	۷-۱۱	۱۲-۱۴
گونه As(V)	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

<sup>1</sup> Bulk Density

<sup>2</sup> Loose

آرسنیک با استفاده از افزودنی‌هایی (از جمله ترکیب آهنی سولفات فریک) اصلاح شده است. اگر چه نحوه اصلاح به علت رعایت حقوق تجاری شرکت ارائه نشده است، اما در هر حال اساس این اصلاح بر مبنای

## ۲- مواد و روشها

آلومینای فعال استفاده شده در این تحقیق، محصول شرکت آلکان کانادا است که با اسم تجاری AAFS-50 با مش ۴۸ × ۲۸ و در بسته‌بندی‌های ۹۰۷، ۱۵۸، ۴۵ و ۲۲ کیلوگرمی به بازار عرضه و به منظور بهبود حذف

منظور ممانعت از تأثیر هوای محیط بر انجام واکنش به دقت پوشش داده می‌شد. تأثیر عوامل مختلفی از جمله زمان واکنش، غلظت و نوع آرسنیک، غلظت جاذب، pH آب و اکسیداسیون بر میزان جذب آرسنیک توسط جاذب آلومینای فعال بررسی شد. نمونه‌های آب برای آنالیز، با استفاده از آب مقطر با هدایت الکتریکی حدود  $1\mu\text{s}/\text{cm}$  تهیه گردید. برای تهیه غلظتهای مشخص از آرسنیک از آرسنات سدیم،  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ، استفاده شد. اندازه‌گیری آرسنیک در آب، با استفاده از روش اسپکتروفتومتری SDDC<sup>۲</sup> به عمل آمد [۳۱].

<sup>2</sup> Silver Diethyl Dithiocarbamate Spectrophotometric Method

تمایل<sup>۱</sup> بالای آرسنیک به جذب روی ترکیبات آهنی است. جدول ۳ آنالیز شیمیایی و خصوصیات فیزیکی این ماده را نشان می‌دهد.

### ۱-۲- انجام آزمایشها در حالت منقطع

برای انجام آزمایشها، از ارلن‌هایی به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر به عنوان راکتور واکنش جذب استفاده شد. برای رسیدن به تعادل،

عمل همزنی با استفاده از همزن که مجهز به انکوباتور کنترل دمای محیط آزمایش بود، صورت گرفت. در هنگام عمل همزنی دهانه ارلن‌های استفاده شده به

<sup>1</sup> Affinity

جدول ۳- آنالیز شیمیایی و فیزیکی آلومینای فعال استفاده شده در تحقیق

آنالیز شیمیایی AAFS-50		ویژگیهای فیزیکی AAFS-50	
درصد وزنی	اجزاء		
۸۰ - ۸۵	افزودنی اختصاصی $\text{Al}_2\text{O}_3^+$	۰/۹۱	چگالی ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
۰/۵	Soda $\text{Na}_2\text{O}$ (کل)	۲۰۰-۲۵۰	مساحت سطحی ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )
۰/۰۲	سیلیس	۰/۳	ساییدگی (درصد)
۰/۰۰۲	تیتانیوم		
۱۵ - ۲۰	افت در سوزاندن		

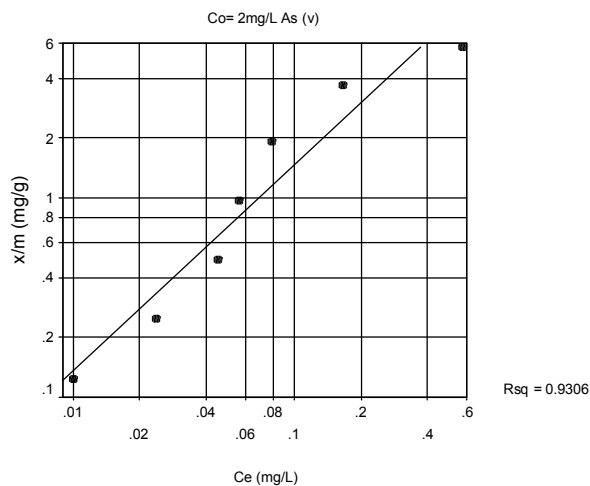
درصد و از ۹۲/۴ به ۹۸ درصد افزایش می‌یابد. شکل ۹ از یک سو نشان دهنده تأثیر مقدار جاذب بر راندمان حذف و از سوی دیگر نشانگر کارایی بالای جاذب استفاده شده در حذف آرسنیک است. مشاهده می‌شود که مقدار ۴ گرم بر لیتر جاذب، قادر است غلظت بالای ۲ میلی‌گرم بر لیتر  $\text{As(V)}$  را در طی ۲۴ ساعت به زیر حد استاندارد ملی برساند (راندمان حذف ۹۷/۷ درصد). نتیجه تأثیر غلظت اولیه آرسنیک بر میزان حذف، در شکل ۱۰ به خوبی نشان داده شده است. همچنان که مشاهده می‌شود، تا ۱۰ دقیقه اول درصد حذف غلظت اولیه ۱/۱۵ میلی‌گرم بر لیتر تا حدودی بیشتر از ۰/۴۲۱ میلی‌گرم بر لیتر است. اما پس از گذشت این مدت و از دقیقه ۲۰ به بعد راندمان حذف بر عکس می‌شود؛ به گونه‌ای که راندمان حذف غلظت ۱/۱۵ میلی‌گرم بر لیتر همواره کمتر از غلظت ۰/۴۲۱ میلی‌گرم بر لیتر قرار دارد. بالاترین میزان حذف برای غلظت پایین، برابر ۹۱ درصد و برای غلظت بالا برابر ۶۶ درصد به دست آمده

### ۳- نتایج

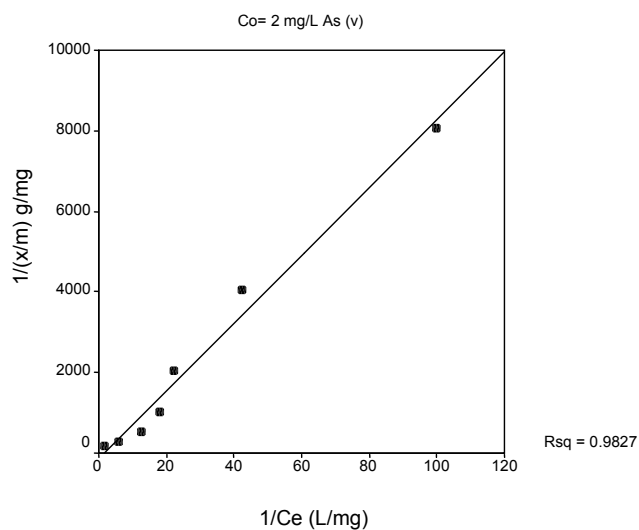
در شکل‌های ۲ تا ۱۵ عملکرد آلومینای فعال در حذف آرسنیک و تأثیر پارامترهای مختلف بر آن نمایش داده شده است. بر اساس شکل‌های ۲ و ۳ برای غلظت اولیه ۲ میلی‌گرم بر لیتر،  $\text{As(V)}$  ضریب همبستگی برای مدل‌های فروندلیچ و لانگمیر به ترتیب برابر ۰/۹۶۴ و ۰/۹۹۱ است. برای غلظت اولیه ۴ میلی‌گرم بر لیتر  $\text{As(V)}$  (شکل‌های ۴ و ۵)، ضریب همبستگی برای مدل‌های فروندلیچ و لانگمیر به ترتیب برابر ۰/۹۸۷ و ۰/۹۹۱ است که هر دو مورد بالای ۰/۹۳ است. برای  $\text{As(III)}$  با غلظت اولیه ۲ میلی‌گرم بر لیتر (شکل‌های ۶ و ۷)، ضریب همبستگی برای مدل‌های فروندلیچ و لانگمیر به ترتیب برابر ۰/۹۷ و ۰/۹۷۸ به دست آمده است. بر اساس شکل ۸، مشاهده می‌شود که راندمان حذف  $\text{As(V)}$  زمانی که مقدار جاذب دو برابر می‌شود، در زمانهای مختلف ۰/۵، ۱ و ۲ ساعت به ترتیب از ۴۴/۸ به ۷۲ درصد، از ۶۹/۶ به ۹۰/۸

است. شکل ۱۱ نشان می‌دهد که برای غلظت اولیه ۰/۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با چهار برابر شدن زمان از ۱۵ دقیقه به ۶۰ دقیقه، راندمان حذف با ضریب ۱/۵۴ برابر افزایش یافته و از ۶۱ درصد به ۹۴ درصد می‌رسد. همین وضعیت برای غلظت اولیه ۰/۴۴۵ میلی‌گرم بر لیتر نیز وجود دارد (شکل ۱۲) به گونه‌ای که با چهار برابر شدن زمان از ۱۵ دقیقه به ۶۰ دقیقه، راندمان حذف با ضریب بیش از ۱/۸ افزایش یافته و از ۴۴ درصد به ۸۳ درصد می‌رسد. بالاترین راندمان حذف برای این حالت در زمان ۱۲۰ دقیقه و به میزان ۹۶ درصد به دست آمد. در دقیقه ۴۵، درصد بالای حذف تقریباً به دست می‌آید و پس از آن میزان افزایش حذف چندان قابل توجه نیست. با دو برابر شدن غلظت اولیه، زمان رسیدن به زیر حد استاندارد ملی نیز دو برابر می‌شود. برای As(III) وضعیت حذف به گونه دیگری است (شکل ۱۳) و بالاترین حذف مشاهده شده با همان مقدار جاذب ۲ گرم بر لیتر برابر ۳۰ درصد است که در مدت زمان ۶ ساعت به دست می‌آید. بر اساس این شکل، مقدار حذف As(III) تا دقیقه ۱۵ عملاً صفر است و از دقیقه ۶۰ به بعد شروع به افزایش پیدا می‌کند؛ اما در هر حال این افزایش در مقایسه با As(V) ناچیز است. برای مثال در دقیقه ۱۲۰، مقدار حذف As(V) برابر ۹۶ درصد و برای As(III) برابر ۱۶ درصد است. شکل ۱۴ تأثیر عمل اکسیداسیون را بر حذف As(III) به وضوح نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در زمان عدم استفاده از کلر، غلظت باقیمانده آرسنیک در محیط با استفاده از ۲ گرم بر لیتر و مدت زمان جذب ۲ ساعت، به حدود ۰/۴ میلی‌گرم بر لیتر می‌رسد. این امر در حالی است که با استفاده از کلر به میزان ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر غلظت باقیمانده به حدود ۰/۰۳ میلی‌گرم بر لیتر می‌رسد. اکسیداسیون با کلر باعث می‌شود راندمان حذف As(III) از حداکثر ۱۹/۶ درصد (در pH برابر ۶) به ۹۴ درصد افزایش یابد.

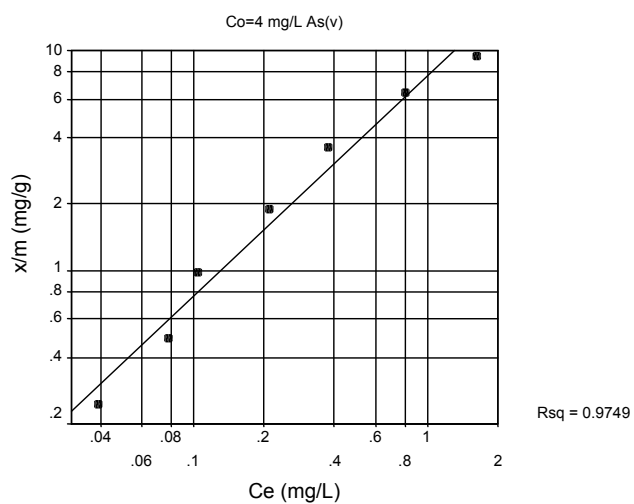
بر اساس شکل ۱۵، بیشترین مقدار جذب برای As(V) در pH بین ۶ تا ۸ مشاهده می‌شود؛ به گونه‌ای که راندمان حذف بیش از ۹۰ درصد می‌باشد. بالاترین راندمان حذف با جاذب



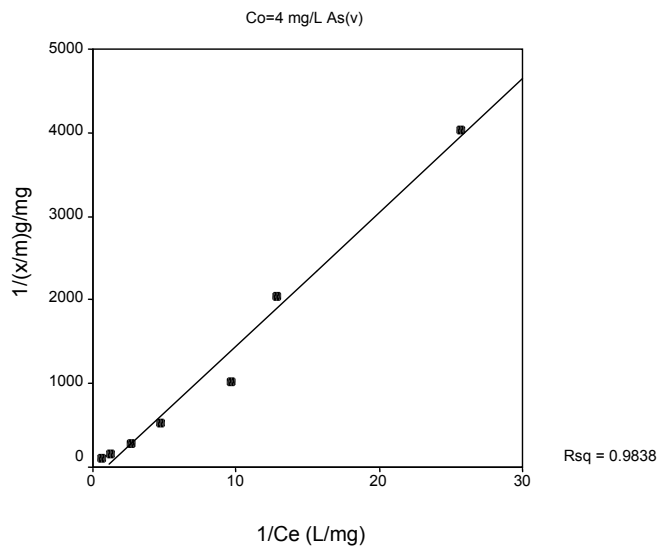
شکل ۲- ایزوترم فروندلیچ برای As(v) با غلظت اولیه ۲ mg/L و دمای ۲۲ °C



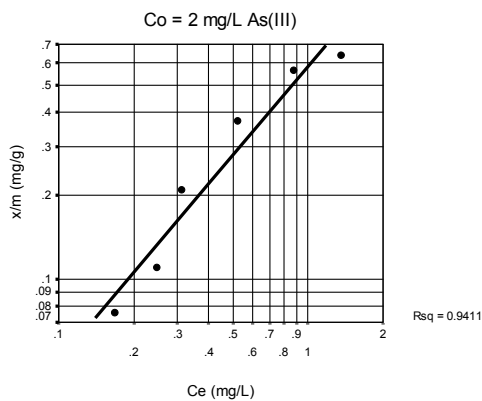
شکل ۳- ایزوترم لانگمیر برای As(v) با غلظت اولیه ۲ mg/L و دمای ۲۲ °C



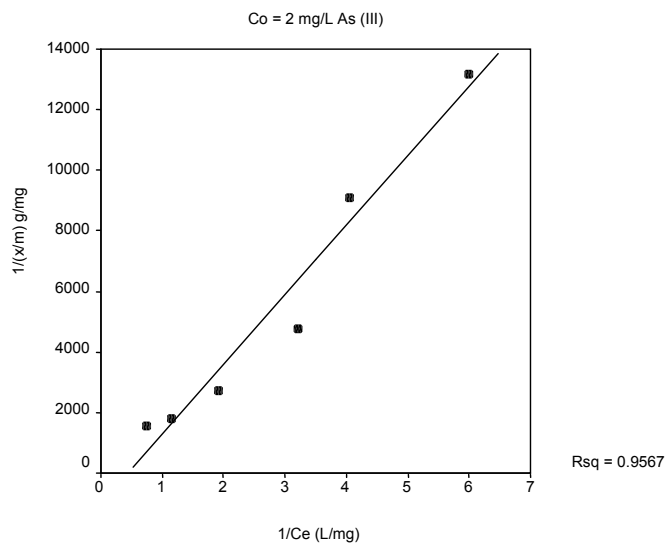
شکل ۴- ایزوترم فروندلیچ برای As(v) با غلظت اولیه ۴ mg/L و دمای ۲۲ °C



شکل ۵- ایزوترم لانگمیر برای As(v) با غلظت اولیه ۴ mg/L و دمای ۲۲ °C

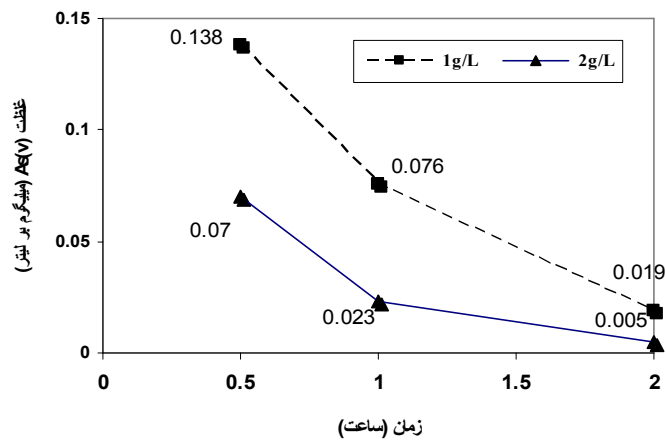


شکل ۶- ایزوترم فروندلیچ برای As(III) با غلظت اولیه ۲ mg/L و دمای ۲۲ °C

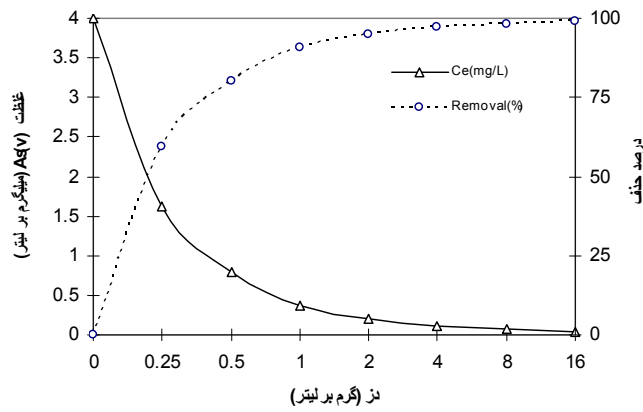


شکل ۷- ایزوترم لانگمیر برای As(III) با غلظت اولیه ۲ mg/L و دمای ۲۲ °C

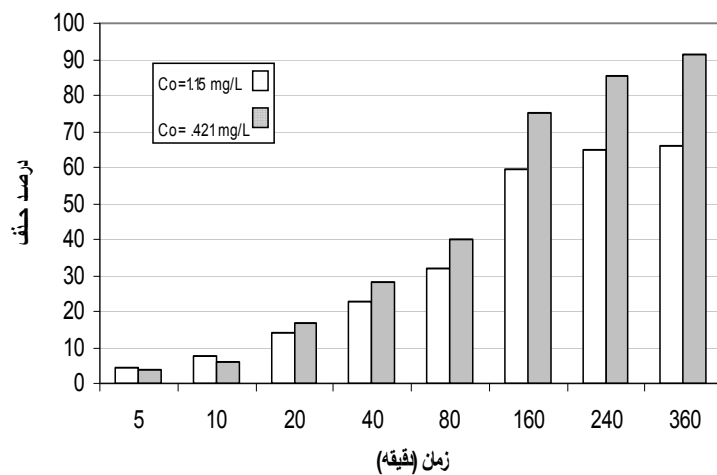




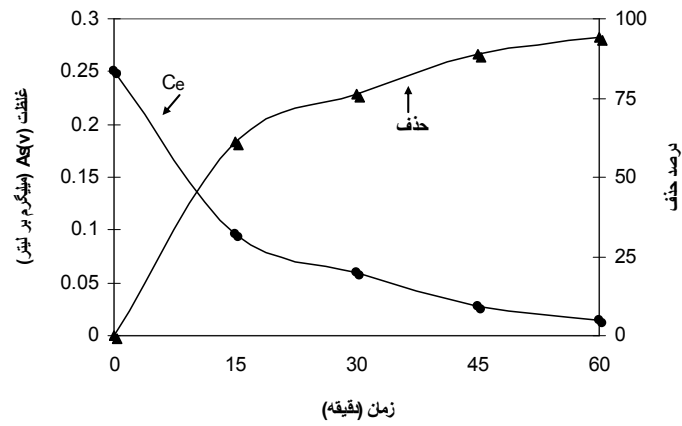
شکل ۸- مقایسه تأثیر دُز جاذب آلومینای فعال بر حذف As(v) با غلظت اولیه ۰/۲۵۰ mg/L



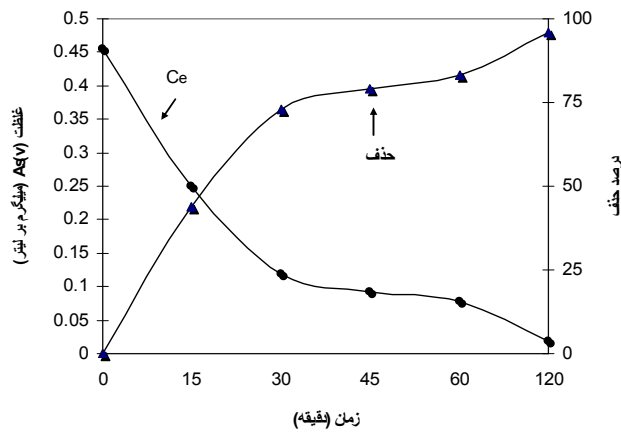
شکل ۹- تأثیر دُز جاذب آلومینای فعال بر میزان حذف As(v) با غلظت اولیه ۴ mg/L (شرایط آزمایش: زمان جذب = ۲۴ ساعت)



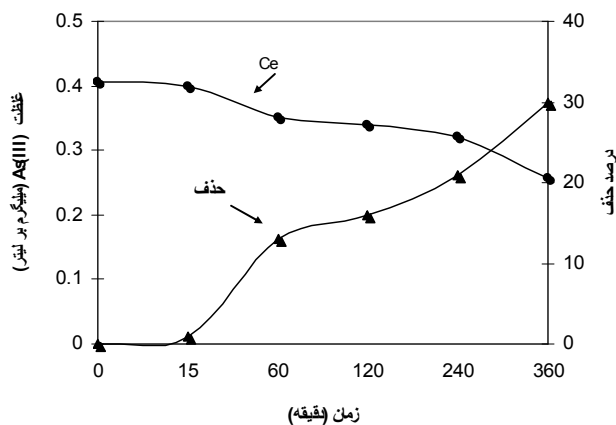
شکل ۱۰- مقایسه راندمان حذف غلظتهای بالای As(v) با جاذب ۰/۵ g/L، (شرایط آزمایش: pH = ۵/۸)



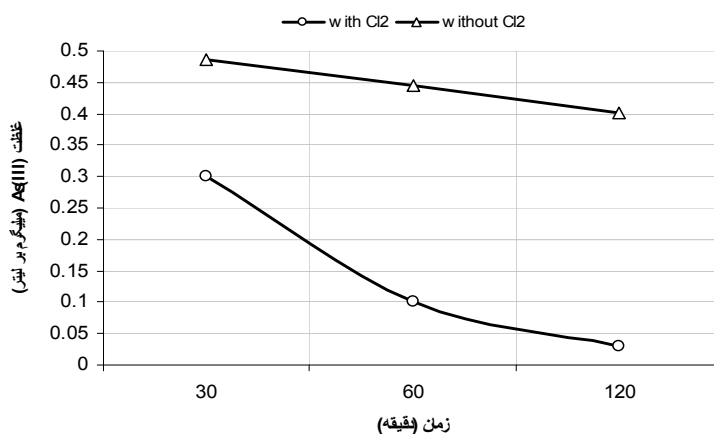
شکل ۱۱ - تأثیر زمان بر میزان حذف  $As(V)$  توسط آلومینای فعال با غلظت اولیه  $0.250 \text{ mg/L}$  (شرایط آزمایش:  $2 \text{ g/L}$  = مقدار جاذب)



شکل ۱۲ - تأثیر زمان بر میزان حذف  $As(V)$  توسط آلومینای فعال با غلظت اولیه  $0.445 \text{ mg/L}$  (شرایط آزمایش:  $2 \text{ g/L}$  = مقدار جاذب،  $\text{pH} = 5.8$ )



شکل ۱۳- تأثیر زمان بر میزان As(III) توسط آلومینای فعال با غلظت اولیه ۰/۴۰۵ mg/L



شکل ۱۴ - تأثیر عمل اکسیداسیون بر کاهش غلظت باقیمانده As(III) با غلظت اولیه ۰/۵۲۵mg/L

(شرایط آزمایش: ۱/۵ mg/L = مقدار کلر ، ۲ g/L = مقدار جاذب)

سنجیده‌اند. به عنوان نمونه براساس مطالعات به عمل آمده توسط سینگ<sup>۱</sup> و پانت<sup>۲</sup> در خصوص جذب As(III) توسط آلومینای فعال، هر دوی ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمیر با داده‌های حاصل از آزمایش به خوبی همخوانی دارد [۳۲ و ۳۳]. اما داده‌های به دست آمده در مطالعه‌ای دیگر در خصوص جذب As(V) توسط آلومینای فعال، همبستگی بالایی با ایزوترم فروندلیچ داشته و پارامترهای معادله فروندلیچ به طور قابل توجهی توسط مقدار غلظت اولیه آرسنیک تحت تأثیر قرار می‌گیرد. می‌توان فرض نمود که آرسنیک یک

۲ گرم در لیتر، و در مدت ۲ ساعت به میزان ۹۵ درصد در pH برابر ۸ برای غلظت ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر حاصل گردیده است. بر اساس شکل ۱۶، مقدار جذب آرسنیت با افزایش pH تا ۸ افزایش یافته و سپس با افزایش pH کاهش می‌یابد؛ به گونه‌ای که مقدار جذب در pH برابر ۱۴ تقریباً برابر با pH برابر ۲ است.

#### ۴- بحث و نتیجه گیری

هر چند عمل جذب آرسنیک بر روی آلومینای فعال از مکانیسم پیچیده‌ای تبعیت می‌کند؛ اما محققان در مورد ایزوترم جذب آرسنیک تحقیقاتی انجام داده‌اند و مطابقت آن را با مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ

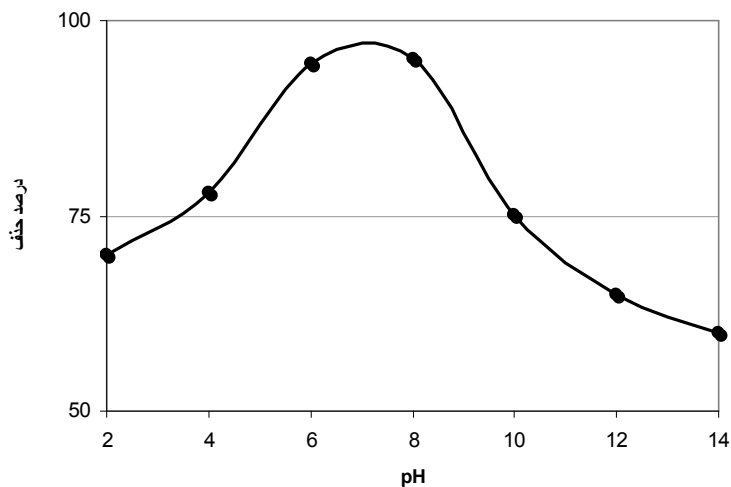
<sup>1</sup> Singh

<sup>2</sup> Pant

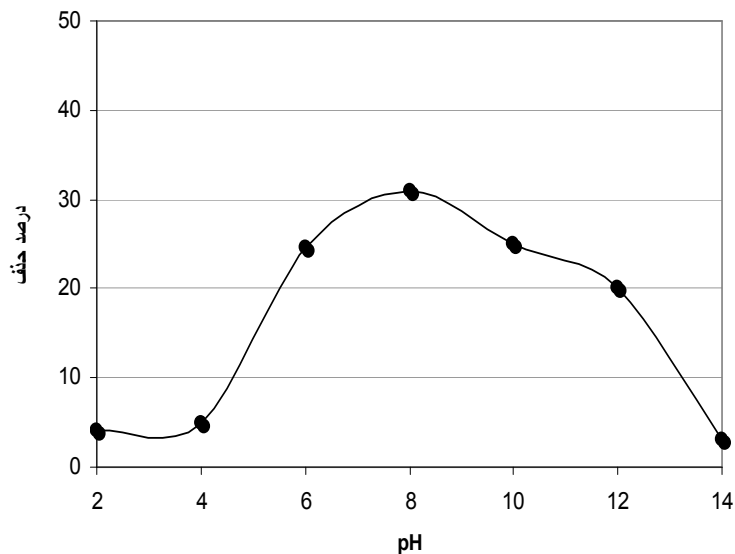
جذب که در روی دانه‌های جاذب، سطح سهل الوصول مساوی برای هر دو غلظت وجود دارد، برای غلظت بالاتر، میزان جذب بیشتری حاصل می‌شود؛ اما پس از آن، محدود شدن سطح موجود برای جذب، باعث کاهش راندمان جذب برای غلظت بالاتر آرسنیک می‌شود. از دقیقه ۴۰ به بعد تفاوت راندمان‌های جذب بیشتر شده و نهایتاً این تفاوت به ۲۵ درصد می‌رسد. در خصوص تأثیر عدد اکسیداسیون بر میزان حذف، نظر به اینکه As(III) در محدوده pH های رایج به صورت خشی و بدون بار بوده و به میزان کمی قابل حذف از آب است، لذا لازم است برای حذف آن از عمل اکسیداسیون برای تبدیل گونه As(III) به As(V) استفاده نمود. ترکیبات مختلفی از قبیل کلر، پرمنگنات و آب اکسیژنه در این خصوص مورد بررسی قرار گرفته‌اند. مشخص شده که در بین اکسید کننده‌های فوق الذکر، کلر مؤثرترین عملکرد را داشته و بعد از آن پرمنگنات و پراکسید هیدروژن قرار دارد. گزارش

لایه تک اتمی روی آلومینای فعال تشکیل می‌دهد، یک ناحیه جذب معین وجود دارد و جذب قابل برگشت بوده و تعادل وجود دارد. در کل بر اساس اعداد حاصل از تحقیق، مشخص می‌شود که جذب آرسنیک بر روی آلومینای فعال اصلاح شده شرکت آلکان، بالاترین تطابق و همخوانی را با مدل لانگمیر دارد.

افزایش مقدار جاذب، یکی از پارامترهای مؤثر در افزایش راندمان جذب است؛ چرا که با افزایش مقدار جاذب، سطح موجود برای جذب تبادلی که در اختیار ماده جذب شونده است، افزایش می‌یابد که در تحقیق حاضر این مطلب به خوبی مشخص گردید. غلظت اولیه آلاینده، از جمله موارد دیگری است که می‌تواند عمل جذب را تحت تأثیر قرار دهد و مشخص شد که عمل جذب آرسنیک توسط آلومینای فعال به نوعی از واکنش درجه یک پیروی نموده و نرخ واکنش وابسته به غلظت اولیه است. متفاوت بودن رفتار جذب می‌تواند به این صورت توجیه شود که در ابتدای عمل



شکل ۱۵- نمایش تغییرات راندمان حذف As(v) در برابر pH، شرایط آزمایش: غلظت اولیه آرسنیک (V) ۰/۵ mg/L، مقدار جاذب ۲ g/L



شکل ۱۶- تأثیر pH بر میزان حذف As(III) با غلظت ۰/۵ mg/L و جاذب ۲g/L، مدت زمان جذب = ۲ ساعت

پیوستگی ویژه<sup>۴</sup> باشد. در pH بالای ۹ جذب آرسنیت به سرعت کاهش می‌یابد که ناشی از دفع از سطح آلومینا است. در تحقیق حاضر با مقدار جاذب ۲ گرم بر لیتر و مدت زمان ۲ ساعت، مقدار حذف حداکثر ۳۱ درصد حاصل شد. در مطالعه‌ای در هند بیشترین مقدار حذف As(III) در pH برابر ۷/۶ مشاهده شده و برابر ۹۶/۲ درصد در طی ۲۴ ساعت با ۱۰ گرم بر لیتر آلومینا بوده است. تفاوت مقادیر حاصل می‌تواند مربوط به مقدار استفاده شده و مدت زمان جذب باشد. در مورد جذب As(V)، مشاهده شده است که بیشترین مقدار حذف برای آرسنات بین pH ۵ تا ۶/۵ به دست آمده و برابر ۹۴ درصد برای غلظت ۲ میلی‌گرم بر لیتر در pH برابر ۶/۲ بوده است. اشاره شده که دلیل جذب کم در pH پایین آن است که تنها نیروی عمل‌کننده بین گونه‌های آرسنیک در آب و آلومینای فعال، جذب ضعیف واندروالس است. حداکثر جذب در pH برابر ۶، از آنجا ناشی می‌شود که تفاوت بین انرژی آزاد شده از جذب و انرژی مورد نیاز برای دیسوسیاسیون<sup>۵</sup> کردن H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> حداکثر است. کاهش راندمان حذف در pH بالاتر، ناشی از حضور غلظت بالای یون OH<sup>-</sup> است. pH ایده‌آل برای حذف آرسنیک با استفاده از آلومینای فعال، توسط

شده که مقدار ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر کلر، قادر است به ترتیب ۴۵، ۶۵، ۷۹ و ۱۰۰ درصد As(III) را به As(V) تبدیل نماید. در خصوص تأثیر pH بر عملکرد آلومینای فعال، از آنجا که نقطه بار صفر (pH<sub>zpc</sub>) برای انواع مختلف آلومینا بین ۸/۴ تا ۹/۱ است، لذا سطح آلومینای فعال تا زمانی که pH < pH<sub>zpc</sub> باشد، دارای بار مثبت است. بر اساس گزارش EPA، pH برابر ۸/۲ برای آلومینای فعال نقطه بار صفر است که آلومینای فعال دارای بار خالص مثبت بوده و در نتیجه آنیون‌ها را بهتر می‌تواند جذب نماید [۲۳]. در تحقیق حاضر مشاهده شد که مقدار جذب آرسنیت با افزایش pH تا ۸ افزایش یافته و با ادامه افزایش pH کاهش می‌یابد که این یافته مشابه با گزارش لین<sup>۱</sup> و وئو<sup>۲</sup> و همچنین یوان<sup>۳</sup> و همکارانش می‌باشد [۳۴]. تحت شرایطی که pH کمتر از ۹/۲ است، گونه غیر یونی H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> گونه غالب است و انتظار می‌رود که نیروی واندروالس<sup>۳</sup> بین سطح آلومینا و ماده حل شده برقرار باشد [۳۵]. همچنان که pH به طرف ۷ افزایش می‌یابد گونه آنیونی H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup> افزایش یافته و بنابراین بیشتر جذب آرسنیک به آلومینا انتظار می‌رود ناشی از

<sup>1</sup> Lin

<sup>2</sup> Wu

<sup>3</sup> Wandervals

<sup>4</sup> Specific Binding

<sup>5</sup> Dissociation

کلایفورد و همکارانش در دامنه‌ای از ۵/۵ تا ۶ گزارش شده است. با این حال مطالعه نشان داده که کاهش pH آب ورودی به این مقدار، تقریباً کلیه قلیائیت آب را مصرف نموده و TDS آب به واسطه افزایش اسید، افزایش یافته و لزوم خنثی‌سازی بعدی آب تصفیه شده وجود دارد [۲۲]. نتایج حاصله نشان می‌دهد که در صورت استفاده از آلومینای فعال اصلاح شده فعلی، نیازی به تنظیم pH و کاهش آن وجود ندارد. اهمیت قضیه از آن نظر است که در چنین وضعیتی، نیاز به استفاده از مواد اسیدی و قلیائی برای کاهش و افزایش pH آب خام و تصفیه شده وجود ندارد. به عبارت دیگر خطرات ناشی از نگهداری و استفاده از این مواد خطرناک حذف شده و از نظر اقتصادی نیز فرآیند مقرون به صرفه‌تر می‌شود.

به طور کلی، نتایج حاصل از تحقیق حاضر نشان می‌دهد که آلومینای فعال استفاده شده می‌تواند به عنوان یک جاذب مطمئن در حذف آرسنیک از آب آشامیدنی در سیستم‌های ساده تصفیه خانگی در روستاها به صورت ستونهای جذب به کار رود. البته توسعه چنین روشی منوط به انجام مطالعات بیشتر در این خصوص می‌باشد.

## ۵- قدردانی

تحقیق حاضر با استفاده از حمایت مالی انستیتو تحقیقات بهداشتی دانشگاه علوم پزشکی تهران به انجام رسیده که نویسندگان مقاله مراتب قدردانی خود را اعلام می‌دارند.

- 1- Naqvi, S.M. (1994). *Toxicity and metabolism of arsenic in vertebrates*, Chapter 4: Arsenic in the Environment , part II: Human Health and Ecosystem Effects, Edited by Jerome O. Nriagu ,John Wiley & Sons , INC, New York.
- 2- World Health Organization (1996). *Guidelines for drinking water quality*, 2<sup>nd</sup> Ed., Vol.2 , 156-167.
- 3- Lewis, D.R., Southwick, J.W., Ouellet-Hellstrom, R., Rench, J., and Calderon, R.L. (2000). "Drinking Water in Utah: A Cohort Mortality Study." *J. Environmental Health Perspectives*, 107(5),359-365.
- 4- Smith, A.H., Hopenhayn-Rich, C., Bates, M.N.,Goeden, H.M., Hertz-Picciotto, I., Dugga, H.M., Woo, R., Kosett, M.J., and Smith, M.T. (1992). "Cancer Risks from Arsenic in Drinking Water." *J. Environmental Health Perspectives*, 97, 259-267.
- 5- Manda, B.K., Suzuki, K.T. (2002). "Arsenic Round the World: A Review." *J. Talanta*, 58, 201-235.
- 6- Rahman, M., Tondel, M., Ahmad, S.A., and Axelson, O. (1998). "Diabetes Mellitus Associated with Arsenic Exposure in Bangladesh." *J. American Journal of Epidemiology*, 48(2),198-203.
- 7- World Health Organization. (1999). *Arsenic in drinking water*, Fact sheet No. 210, <www.who.int/inf-fslen/fact210.htm> (Jun. 15, 2001).
- 8- U.S. Environment Protection Agency. (1998). *Research plan for arsenic in drinking water*, EPA/600/R-98/042.
- 9- Abernathy, C. (2001). *Exposure and health effects*, Office of Water , Office of Science and Technology , Health and Ecological Criteria Division, USEPA, 1<sup>st</sup> Ed, Revised/Edited by Ann Morgan, Chapter 3 in: United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water, Washington, D.C., USA,
- 10- National Research Council. (2001). *Arsenic in drinking water*, 2001 update, National Academy Press, Washington, D.C.
- ۱۱- مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی (۱۳۷۵). *استاندارد ملی آب آشامیدنی*، تهران.
- 12- Rubel, F.(2003). "*Design Manual:Removal of Arsenic from Drinking Water by Adsorptive Media*." National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-03/019.
- 13- Daus, B. , Wennrich, R. , and Weiss, H. (2004). "Sorption Materials for Arsenic Removal from Water: A Comparative Study." *J. Water Research*, 38, 2948-2954.
- 14- DeMarco, M.J., SenGupta, A.K., and Greenleaf, J.E. (2003). "Arsenic Removal Using A Polymeric/Inorganic Hybrid Sorbent." *J. Water Research*, 37, 164-176.
- 15- Shevade, S., and Ford, R.G. (2004). "Use of Synthetic Zeolites for Arsenate Removal from Pollutant Water." *J. Water Research*, 38, 3197-3204.
- 16- Ning , R.Y. (2002). "Arsenic Removal by Reverse Osmosis." *J. Desalination*, 143, 237-241.
- 17- Goswami, D., and Das, A.K. (2000). "Removal of Arsenic from Drinking Water Using Modified Fly-Ash Bed." *J. Int. J. Water*, 1(1), 61-70.
- 18- Ramaswami, A., Tawachsup, S., and Isleyen, M. (2001). "Batch-Mixed Iron Treatment of High Arsenic Waters." *J. Water Research*,. 35, (18), 4474- 4479.
- 19- Kartinen, E.O., and Martin, C.J. (1995). "An Overview of Arsenic Removal Processes." *J. Desalination*, 103,79-88.
- 20- U.S. Environment of Protection Agency. (1999). "*Arsenic in drinking water: treatment technologies for arsenic decision tree, variances and exemptions*." Office of Groundwater & Drinking Water, <www.epa.gov/ogwdw/ars/trtmnt.html>. (Jun. 16, 2001).
- 21- American Water Works Association. (1999). *Water quality and treatment*, A Handbook of Community Water Supplies, 5<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill, New York.
- 22- Omaba N.E. (2001). *Handbook of public water system*, Chapter 18: Ion Exchange and Activated Alumina Sorption, 578-613.
- 23- U.S. Environment of Protection Agency. (2000). *Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water*, Office of Water.
- 24- World Health Organization. (2001). *Arsenic and arsenic compounds*, Environmental Health Criteria 224, 2<sup>nd</sup> Ed., Geneva.

- 25- Smedley, P.L., and Kinniburgh, D.G.(2001). *Source and behavior of arsenic in natural waters*, Chapter 1 in: United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water, British Geological Survey, Wallingford, Oxon OX10 8BB,UK.
- 26- Viraraghavan, T., Subramanian, K., and Aruldoss, J. (1999). "Arsenic in Drinking Water - Problems and Solutions." *J. Water Science and Technology*, 40(2), 69-76.
- 27- Jonston, R., and Heijnen, H. (2001). "Safe water technology for arsenic removal", Chapter 6 in: *United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water*. <<http://www.WHO.int/>>(2001).
- 28- Mosaferi, M., Mesdaghinia, A.R., Yunesian, M., Nadim, A., Nasseri, S., and Mahvi, A.H. (2003). "Occurrence of Arsenic in Kurdistan Province of I. R. Iran. " Proc., *Conference on Fate of Arsenic in the Environment*, Dhaka, BUET, 1-5.
- 29- Mosaferi, M., Yunesian, M., Mesdaghinia, A.R., Nasseri, S., and Mahvi, A.H. (2004). *Measurement of arsenic in drinking water of Bijar city villages, Kurdistan, Iran*, Speciation and Toxicity, A two day discussion meeting, School of Earth Science , 13-14<sup>th</sup> Ed., UCL Birkbeck College, London.
- ۳۰- مصداقی‌نیا، ع.، مسافری، م.، یونسیان، م.، ناصری، س.، و نحوی، ا.ح. (۱۳۸۴). "سنجش غلظت آرسنیک در آب آشامیدنی یک منطقه آلوده به آرسنیک از طریق راه اندازی روش آزمایشگاهی SDDC و استفاده از یک روش صحرایی به همراه ارزیابی دقت و صحت روشها". م. حکیم، شماره بهار.
- 31- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., and Trussell, R.R. (1998). *Standard methods for examination of water and wastewater*, 20<sup>th</sup> Ed., Washington, 3-60.
- 32- Singh, P., Singh, T.S., and Pant, K.K. (2001). "Removal of Arsenic from Drinking Water Using Activated Alumina. " *Research Journal of Chemistry and Environment*, 5(3), 25-28.
- 33- Singh, T.S. and Pant, K.K. (2003). "Equilibrium , Kinetics and Thermodynamic Studies for Adsorption of As(III) on Activated Alumina. " *J. Separation and Purification Technology*, 36, 139-147.
- 34- Lin, T.F., and Wu, J.K. (2001). "Adsorption of Arsenite and Arsenate within Activated Alumina Grains: Equilibrium and Kinetics." *J. Water Research*, 35 (8), 2049-2057.
- 35- Xu, H. , Allard, B. and Grimvall, A. (1991). "Effect of Acidification and Natural Organic Materials on the Mobility of Arsenic in the Environment. " *J. Water Air Soil Pollut.* 57-58,269-278.