

مروری بر استفاده از گل قرمز (باطله تولید آلومینیوم از بوکسیت) به عنوان جاذب آلاینده‌های آبی

شیمارحیمی، مهدی ایران‌نژاد*

گروه مهندسی معدن، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

چکیده: گل قرمز به عنوان باطله فرآیند بایر (تولید آلومینیوم از بوکسیت) با خاصیت pH بالا (۱۳-۱۰) و حلالیت برای فلزات سنگین، اثرات زیست محیطی مخرب فراوانی را به همراه دارد. از طرفی به علت خواص فیزیکی-شیمیایی خاص خود از جمله وجود انواع اکسیدهای فلزی، سطح ویژه بالا و وجود سایت‌های فعال سطحی، همواره دارای کاربردهای متعدد از جمله جاذب انواع آلاینده‌های زیست محیطی مطرح بوده است. عواملی همچون طول زمان ذخیره سازی و نوع فرآیند تولید بر نوع ترکیبات تشکیل دهنده، قابلیت تبادل یونی و میزان فعالیت گل قرمز مؤثر هستند. با افزایش زمان ذخیره سازی، تعداد و میزان فعالیت فازهای تبادل یونی در سطح گل قرمز و خواص جذب آن کاهش می‌یابند. در مقایسه با سایر جاذب‌های طبیعی همچون پوسته نارگیل، خاکسترهای بادی و آتشفشانی و ضایعات پوستی جانداران، گل قرمز ظرفیت جذب بالاتری از خود نشان داده و در مقایسه با جاذب‌های سنتزی، هزینه بسیار کمتری برای استفاده دارد. اگرچه سطح ویژه گل قرمز ($22-35 \text{ m}^2/\text{g}$) در مقایسه با جاذب‌های پرهزینه‌ای مانند کربن فعال ($1000-1100 \text{ m}^2/\text{g}$) کمتر است اما در مقایسه با جاذب‌های طبیعی و ارزان ($1-10 \text{ m}^2/\text{g}$) دارای سطح ویژه قابل قبولی است. در میان آلاینده‌های آنیونی و فلزی، گل قرمز به ترتیب در مورد فسفات و کادمیم با ظرفیت جذب ۱۹۲ و ۵۰ میلی گرم بر گرم موفق‌تر از سایر آلاینده‌ها بوده است. بررسی عوامل مؤثر بر جذب سطحی نشان می‌دهند دما، زمان و pH از جمله مهم‌ترین عوامل مؤثر بر جذب انواع آلاینده‌ها توسط گل قرمز بوده‌اند. انواع روش‌های حرارتی، اسید شوئی، شستشو با آب دریا و استفاده از مواد افزودنی، برای بهبود خواص جذب، اصلاح سطح و کاهش pH گل قرمز مورد استفاده قرار گرفته‌اند که ترکیب روش‌های اسید شوئی-حرارتی، اسید شوئی-رسوب دهی با آمونیاک و اسید شوئی-سطح ساز کاتیونی جزو مؤثرترین این روش‌ها بوده‌اند.

واژه‌های کلیدی: گل قرمز، جذب سطحی، آلاینده‌های زیست محیطی، عوامل مؤثر بر جذب، روش‌های اصلاح.

KEYWORDS: Red mud, Adsorption, Environmental contaminant, Affective factors on adsorption, Modify methods.

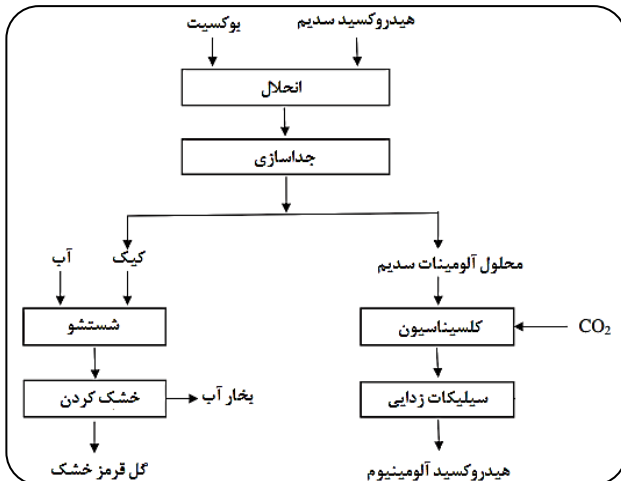
مقدمه

تأثیر این آلاینده‌ها در هر یک از مراحل چرخه‌ی غذایی، منجر به اثرات منفی روی زندگی مصرف کنندگان آن از جمله انسان‌ها شوند. علاوه بر آن غلظت بالای آنها می‌تواند منجر به سمی شدن

پساب‌های صنعتی و معدنی و فاضلاب‌های خانگی با راه یافتن به آب‌های سطحی و زیرزمینی منجر به آلودگی این آب‌ها شده و سلامتی انسان و دیگر موجودات زنده را به خطر می‌اندازند.

*E-mail: iranajad@aut.ac.ir

*عهدہ دار مکاتبات



شکل ۱- فرآیند بایر مرسوم به صورت شماتیک.

زیست محیطی آن انجام شده است. علیرغم تمام این تلاش‌ها هنوز هیچ راه مؤثر و عملی که بتواند موجب کاهش اثرات منفی زیست محیطی این مقدار گسترده از باطله شود، یافت نشده است. بنابراین بخش اعظمی از باطله گل قرمز در مناطق دفع باطله بوکسیتی (BRDA) باقی می‌مانند. از طرف دیگر خواص فیزیکی- شیمیایی گل قرمز موجب شده تا دارای کاربردهای فراوانی در صنایع گوناگون باشد. یکی از مهم‌ترین کاربردهای آن جذب سطحی انواع آلاینده‌های آبی است که به علت محتوای بالای اکسیدهای فلزی و ترکیبات فعال سطحی، آنرا به عنوان یک جاذب ارزان مطرح کرده است [۶، ۸]. در تحقیقات گوناگون گل قرمز برای حذف آلاینده‌هایی همچون فسفات [۹]، فلوراید [۱۰]، کادمیم، سرب، مس [۱۴-۱۱]، نیترات [۱۵]، آرسنیک [۱۸-۱۶]، سیانید [۱۹]، فنول [۲۰]، متیلن آبی [۲۱] و رنگدانه‌ها [۲۱، ۲۲] مورد استفاده قرار گرفته است. البته در اکثر موارد برای کاهش pH و افزایش ظرفیت جذب گل قرمز از انواع روش‌های اصلاح سطح استفاده شده است.

در این تحقیق پس از معرفی خواص و کاربردهای گل قرمز در صنایع گوناگون، کاربرد آن به عنوان یک جاذب بالقوه و ارزان مطرح شده است. انواع آلاینده‌های جذب شده، پارامترهای مؤثر بر جذب سطحی و انواع روش‌های اصلاح سطح گل قرمز از جمله دیگر مواردی است که به آن پرداخته شده است. در این مطالعه سعی بر آن بوده تا با مرور تحقیقات گذشته، بتوان به راه حلی مناسب جهت جلوگیری از مشکلات محیط زیستی ناشی از دفن باطله گل قرمز دست یافت. علاوه بر آن با بکارگیری انواع روش‌های اصلاح سطح گل قرمز و جذب آلاینده‌های گوناگون توسط آن، از ورود پساب‌های آلوده به منابع آبی جلوگیری کرد.

زیستگاه‌های موجودات زنده شود [۱، ۴]. از اثرات منفی دیگر این آلاینده‌ها می‌توان به کاهش تنوع گونه‌های زیستی، افزایش میزان رسوبات در آب و کاهش اکسیژن محلول در آب اشاره کرد. به همین دلیل همواره از روش‌های گوناگون برای کاهش اثرات زیست محیطی این آلاینده‌ها استفاده شده که روش جذب سطحی یکی از مهم‌ترین این روش‌ها است.

جاذب‌های گوناگونی برای حذف آلاینده‌های آبی از پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. جاذب‌های بکار گرفته شده عموماً به دو دسته کلی طبیعی و سنتزی تقسیم بندی می‌شوند. جاذب‌های طبیعی در دو دسته جاذب‌های زیستی و جاذب‌هایی با ترکیبات موجود در پوسته زمین تقسیم‌بندی می‌شوند. همچنین جاذب‌های سنتزی به دو دسته جاذب‌های آلی مصنوعی و جاذب-های معدنی مصنوعی تقسیم می‌شوند. کربن فعال، گرافن، اکسیدهای آهن، اکسید آلومینیوم، پوسته‌ی نارگیل، سنگ آهک، زئولیت‌ها، رس‌ها، آلومینوسیلیکات‌ها و کیتوسان از جمله جاذب‌هایی هستند که برای جذب آلاینده‌های آبی بکار رفته‌اند. پایین بودن ظرفیت جذب و قیمت بالا از جمله معایبی بوده که سبب شده تلاش برای یافتن جاذبی مناسب همواره ادامه داشته باشد.

استفاده مجدد از باطله یا محصولات جانبی صنایع گوناگون همواره از لحاظ اقتصادی دارای جاذبه فراوانی بوده است [۱]. گل قرمز، باطله بدست آمده در طی فرآیند تولید آلومینیوم از بوکسیت (فرآیند بایر) است [۲]. شکل ۱ به صورت شماتیک فرآیند بایر و تولید آلومینیوم را نمایش می‌دهد [۳]. به ازای تولید هر تن آلومینیوم بسته به نوع بوکسیت مورد استفاده، ۲/۵-۰/۳ تن گل قرمز تولید می‌شود [۴]. بر این اساس سالیانه حدود ۶۰-۱۲۰ میلیون تن گل قرمز در جهان تولید شده که با توجه به افزایش تقاضا برای آلومینیوم این مقدار در حال افزایش است [۵]. به دلیل استفاده از NaOH با غلظت‌های بالا در فرآیند بایر، گل قرمز و آبی که در تماس با آن قرار می‌گیرد دارای pH=۱۰-۱۳ و بسیار قلیایی است [۶]. عناصر زیادی مانند Al، As و V در این pHها، به صورت محلول و در غلظت‌های بحرانی خود قرار دارند [۷]. بنابراین دفن این باطله به دلیل قلیائیت بالا، قابلیت انحلال برای فلزات سمی و ابعاد بسیار ریز دانه مشکلات زیست محیطی فراوانی را به همراه دارد [۴]. تلاش‌های پژوهشی همواره در پی یافتن راه‌هایی برای کاهش اثرات زیست محیطی حاصل از نشستن پساب گل قرمز ادامه داشته است. هدف این اقدامات، کاهش مقدار pH و میزان حلالیت آن برای اکسی آنیون‌هاست. علاوه بر آن تاکنون تحقیقات گوناگونی در زمینه استفاده مجدد از گل قرمز، برای کاهش اثرات

(۱) Bauxite residue disposal areas

بخش نظری

اثرات زیست محیطی انواع آلاینده‌های آبی

پروژه‌های عمرانی و صنعتی و سیاست‌های توسعه شهری منجر به اثرات کمی و کیفی مخربی بر روی آب‌های سطحی و زیر زمینی شده و گونه‌های گیاهی و جانوری و اکوسیستم‌های آبی را تحت تأثیر خود قرار می‌دهد. هنگامی که پساب‌های صنعتی به آب‌های سطحی یا زیرزمینی راه پیدا می‌کنند؛ موجب آلودگی شدید آب‌های آشامیدنی شده و سلامتی انسان را به خطر می‌اندازند. نفوذ فاضلاب‌های خانگی به آب آشامیدنی نیز موجب شیوع بیماری‌هایی مانند وبا، حصبه و هپاتیت می‌شود. در ادامه به بررسی انواع آلاینده‌های آبی و اثرات مخرب آنها می‌پردازیم.

آلاینده‌های اکسیژن دوست

این آلاینده‌ها، مواد ارگانیک قابل تجزیه‌ای هستند که به صورت عمده از پروتئین‌ها، کربوهیدرات‌ها و چربی‌ها تشکیل شده‌اند. این مواد ارگانیک برای تجزیه خود نیاز به اکسیژن دارند و برای تأمین آن از اکسیژن موجود در آب استفاده می‌کنند و موجب کاهش میزان آن در آب می‌شوند و این کاهش اکسیژن بر روی زندگی آبزیان اثر منفی خواهد داشت. پساب‌هایی از قبیل فاضلاب‌های شهری، صنایع مواد غذایی و پالپ‌های حاصل از صنایع کاغذ سازی، دارای غلظت قابل توجهی از این ترکیبات قابل تجزیه هستند.

آلاینده‌های ارگانیک مصنوعی

این آلاینده‌ها از طریق ترکیبات موجود درافت کش‌ها، مواد شوینده، افزودنی‌های مواد غذایی، رنگ الیاف مصنوعی و پلاستیک تولید می‌شوند. ترکیبات تولید شده سمی و پایدار هستند و غلظت آنها حتی در مقادیر ناچیز هم می‌تواند آب را برای کاربردهای گوناگون نامناسب کند. این ترکیبات براحتی وارد بافت‌ها و سلول‌های زیستی شده و آسیب جدی به آنها می‌رسانند.

آلاینده نفتی

از آنجا که نفت ترکیبی از هیدروکربن‌های گوناگون است، از آب سبک‌تر بوده و روی آن می‌ایستد. بنابراین تماس آب با هوا و سطح اکسیژن را در آن کاهش می‌دهد. این آلاینده از طریق نشت از لوله‌های نفتی و پساب‌های مربوط به پالایشگاه‌ها وارد آب‌های اصلی می‌شود [۲، ۳].

پاتوژن‌ها

پاتوژن‌ها، موجودات زنده ریز (میکروارگانیسم‌ها) بیماری‌زای موجود در فاضلاب‌ها هستند که موجب انتقال بسیاری از بیماری‌ها می‌شوند.

این میکروارگانیسم‌ها شامل باکتری‌ها، ویروس‌ها و تک یاخته‌هایی هستند که از طریق تخلیه فاضلاب و یا پساب‌های صنعتی وارد آب‌های اصلی می‌شوند. بیماری‌های استخوانی از جمله شایع‌ترین بیماری‌های ناشی از این نوع آلاینده‌هاست [۴].

آلاینده‌های مربوط به کشاورزی

این آلاینده‌ها شامل غلظت قابل توجهی از نیتروژن و فسفر هستند که از کودهای کشاورزی وارد آب‌های اصلی می‌شوند. این عناصر موجب رشد گیاهان، جلبک‌ها و دیگر علف‌های هرز در آب می‌شوند. مقدار کلی آب در اثر رشد این گیاهان اضافی کاهش می‌یابد. از اثرات منفی دیگر این نوع آلاینده‌ها می‌توان به کاهش تنوع گونه‌های زیستی، افزایش میزان رسوبات در آب و کاهش اکسیژن محلول در آب اشاره کرد [۲].

آلاینده‌های اسیدی

این آلاینده‌ها شامل باران‌های اسیدی، پساب‌های اسیدی معدنی و مناطق گسترده جنگلی کاج که خاک‌های اسیدی تولید می‌کنند؛ هستند. اسیدی شدن آب‌ها، به صورت طبیعی موجب کاهش شدید محتوای گونه‌های مفید در آب و مرگ و میر آبزیان می‌شود. از طرف دیگر اسیدی شدن آب‌ها موجب انحلال بیشتر فلزات سمی و تشکیل کمپلکس‌های فلزی با ترکیبات ارگانیک در آب نیز خواهد شد [۲، ۳].

فلزات سمی

برخی پساب‌های صنعتی شامل غلظت بالایی از فلزات سنگین مانند سرب، روی، جیوه، قلع و کادمیم هستند. فعالیت‌های معدن کاری و صنایع وابسته به آن و سرب موجود در گازهای خروجی از وسایل نقلیه از جمله مهم‌ترین منابع تولید این فلزات هستند. تأثیر این آلاینده‌ها در هر یک از مراحل چرخه‌ی غذایی، منجر به اثرات منفی روی زندگی مصرف کنندگان آن از جمله انسان‌ها شوند. علاوه بر آن غلظت بالای فلزات سنگین می‌تواند منجر به سمی شدن زیستگاه‌های موجودات زنده شود [۱، ۴].

آلاینده‌های حرارتی

این نوع آلاینده‌ها از صنایعی که از آب به عنوان خنک کننده استفاده می‌کنند، وارد آب‌های اصلی می‌شوند. در نتیجه تخلیه آب گرم به آب اصلی، دمای آب افزایش می‌یابد. این مسأله طیف ارگانیسم‌های سازگار با آن دمای خاص را تغییر می‌دهد که تأثیر منفی روی زندگی آبزیان خواهد داشت. اگر در این شرایط مواد ارگانیک نیز در آب وجود داشته باشند، فعالیت باکتری‌های موجود در آب افزایش می‌یابد و این سطح کلی آب را کاهش می‌دهد [۲].

جدول ۱- مقایسه روش‌های گوناگون حذف آلاینده‌ها از پساب‌های صنعتی.

معایب	مزایا	نام روش	نوع روش
عدم کارایی در غلظت‌های بالای آلاینده‌ها. مصرف زیاد مواد شیمیایی و حجم بالای لجن تولید شده هزینه‌های سرمایه گذاری و عملیاتی بالا.	روشی سریع. تأثیر گذار و کم هزینه.	ته نشینی با مواد شیمیایی	روش‌های شیمیایی
حجم بالای لجن تولید شده. مصرف بالای مواد شیمیایی.	کم هزینه و اثربخش. کاربرد برای انواع آلاینده‌ها آبی.	روش CESR	
هزینه بالای مربوط به سایش رزین‌ها. مشکل انتخاب رزین و نیاز به یک مرحله پیش فرآوری.	حذف انواع آلاینده در غلظت‌های بالا. عدم تولید محصولات جانبی سمی.	تبادل یونی	
نیاز به فشار بالا. روشی پرهزینه.	حذف کامل انواع آلاینده‌ها.	نانو فیلتراسیون	روش‌های فیزیکی
عدم انعطاف پذیری نسبت به تغییرات فشار. هزینه‌های بسیار بالا.	بازدهی بالا و کیفیت آب خروجی. عدم حساسیت به دما و اسیدیته آب.	اسمز معکوس	
حجم زیاد لجن تولید شده. سمی شدن محیط برای میکروارگانیسم‌ها. برقراری تعادل با باکتری‌های کاهش دهنده متان.	عدم استفاده از مواد شیمیایی. حذف کامل انواع آلاینده‌ها.		روش‌های زیستی

آلاینده‌های رادیواکتیو

آلاینده‌های رادیواکتیو شامل ترکیبات بسیار پایداری هستند که موجب تخریب محیط زیست می‌شوند. این آلاینده‌ها بسته به زمان در معرض قرار گرفتن، موجب آسیب به بافت‌های اصلی بدن و حتی مرگ شده و برای زندگی موجودات زنده بسیار سمی و خطرناک هستند. منابع اصلی این آلاینده‌ها شامل موارد زیر هستند:

- کارخانجات انرژی هسته‌ای و رآکتورهای هسته‌ای.
- آزمایش‌ها و کاربردهای سلاح‌های هسته‌ای.
- معادن و کارخانه‌های فرآوری مواد معدنی.
- تحقیقات انجام شده در صنایع کشاورزی و دامپزشکی [۲، ۳].

انواع روش‌های حذف آلاینده‌های آبی

پساب‌های صنعتی می‌توانند شامل غلظت بالایی از انواع آلاینده‌ها باشند که باید قبل از تخلیه به آبهای شهری، تصفیه شوند [۱۶]. روش‌های زیادی برای حذف این آلاینده‌ها از آب در حال توسعه هستند که شامل فرآیندهای شیمیایی، زیستی و فیزیکی و جذب سطحی می‌باشند [۱۷]. مهم‌ترین این روش‌ها به همراه مزایا و معایب آنها در جدول ۱ آورده شده‌اند.

معرفی گل قرمز و خصوصیات فیزیکی - شیمیایی

گل قرمز مخلوطی از ترکیبات موجود در کانی‌های اصلی بوکسیتی

و انواع تولید شده در طی فرآیند بایر است. عناصر اصلی تشکیل دهنده ساختار گل قرمز شامل Mg ، Ca ، Ti ، Na ، Si ، Al ، Fe و Zn می‌باشند [۶]. تشکیل دهنده آن Cr ، V ، Ni ، Cu ، Mn و Zn می‌باشند [۶]. کانی‌های اصلی تشکیل دهنده گل قرمز شامل کانی‌های آهن اکسید و آلومینیوم، سیلیکات آلومینیوم - سدیم و کلسیم و ترکیبات گوناگون تیتانیوم هستند [۸]. عناصر و کانی‌های اصلی تشکیل دهنده ترکیب گل قرمز در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. اصلی‌ترین ترکیب تشکیل دهنده گل قرمز که موجب رنگ قرمز تیره آن می‌شود، آهن اکسید است [۶]. در شکل ۲ نتایج آنالیز FTIR نمونه‌های گل قرمز، گل قرمز شسته شده با آب دریا و اسیدشوئی شده آورده شده است. پیک ظاهر شده در هر سه طیف، در محدوده $1/\text{cm}$ $3600-3100$ و $1/\text{cm}$ 1600 به باند خمشی OH مربوط به آب جذب شده در نمونه‌ها نسبت داده می‌شود [۲۰]. باندهای کربنات می‌توانند در محدوده طیفی $1/\text{cm}$ $1470-1410$ ظاهر شوند، که در این سه آنالیز FTIR در $1/\text{cm}$ 1430 ظاهر شده‌اند و می‌توان آنرا به وجود CaCO_3 در ترکیب گل قرمز نسبت داد. پیک‌های ظاهر شده در محدوده $1/\text{cm}$ $1120-1100$ را می‌توان به وجود پیوندهای Si-O-Al نسبت داد. همچنین باندهای کششی مربوط به پیوندهای Fe-O که در محدوده $1/\text{cm}$ $500-460$ ظاهر شده‌اند را می‌توان به وجود هماتیت در ترکیب انواع گل قرمز فعال شده نسبت داد [۱۰، ۱۱]. شکل ۳ نشان دهنده آنالیز SEM، WDX و EDX گل قرمز است.

جدول ۲- نتایج آنالیز XRF -XRD گل قرمز جاجرم.

ترکیب مینرالورژیکی		ترکیبات شیمیایی	
فرمول	کانی	درصد وزنی (%)	نوع ترکیب
Ca _{5.23} Mg _{0.77} C ₆ O ₁₈	Calcite	۲۲/۵	Fe ₂ O ₃
Ca _{3.58} Mg _{3.55} K _{0.29} Al _{0.84} Si _{7.74} O ₂₄	Diopside	۱۳/۳	Al ₂ O ₃
Fe ₂₄ O ₃₂	hematite	۱۵/۲	SiO ₂
Si _{5.53} Al _{3.36} Fe _{0.41} Mg _{4.04} Ti _{0.08} O _{30.32} Ca _{0.86}	Vermiculite	۱/۷	MgO
Fe ₆ Ti ₆ O ₁₈	Ilmenite	۰/۵۳	K ₂ O
Ca ₂₄ Al ₁₆ Si ₂₄ O ₉₆	Katoite	۶/۷	TiO ₂
NaAlSiO ₄ .NaOH	Cancrinite	۰/۱۰۴	MnO
Fe ₆ Ti ₆ O ₁₈	Ilmenite	۱۸/۵	CaO
Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .1.68 SiO ₂ .1.73H ₂ O	Sodalite	۰/۱۴	P ₂ O ₅
		۲/۵۷	Na ₂ O
		۰/۴۷	SO ₃
		۱۶/۶	LOI

فعال منفی روی سطح گل قرمز با طولانی شدن زمان ذخیره سازی باشد. همچنین گذشت زمان سبب تبدیل فازهای مگنتیتی به هماتیتی در گل قرمز خواهد شد. مقایسه آنالیز SEM نمونه‌های تازه و ذخیره شده گل قرمز نیز نشان می‌دهند که با گذشت زمان میزان کریستالیزاسیون گل قرمز بیشتر می‌شود. نتایج آنالیز حرارتی نیز پایداری حرارتی بیشتر و در نتیجه فعالیت کمتر را با افزایش زمان ذخیره سازی گل قرمز، نشان می‌دهند [۲]. بنابراین می‌توان گفت با افزایش زمان ذخیره سازی، تعداد و میزان فعالیت فازهای تبادل یونی در سطح گل قرمز و خواص جذبی آن کاهش می‌یابند. بنابراین استفاده از گل قرمزی که به تازگی تولید شده به عنوان جاذب، می‌تواند خواص جذبی بهتری از خود نشان دهد.

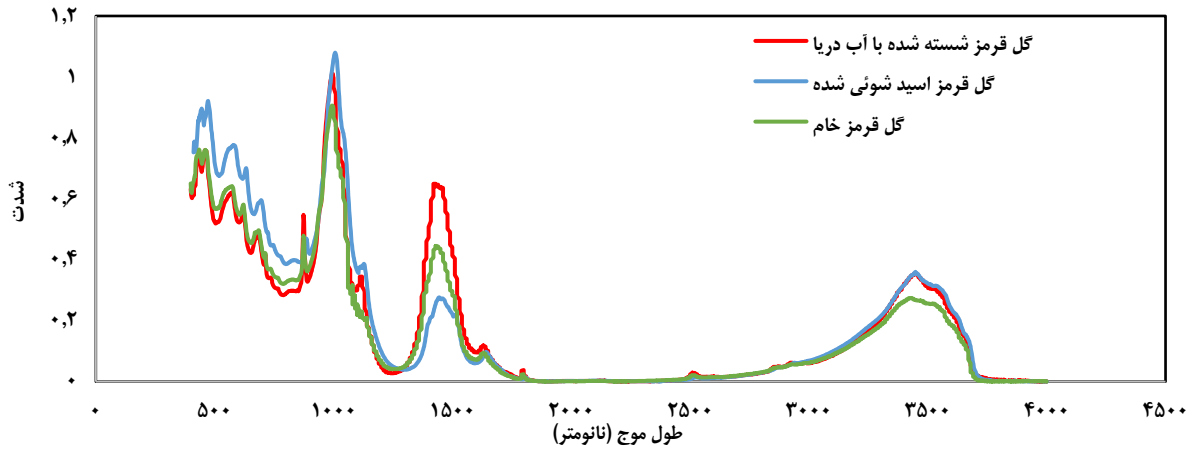
بر اساس ترکیبات تشکیل دهنده بوکسیت، نوع فرآیند تولید آلومینیوم در کشورهای گوناگون متفاوت است [۳]. گل قرمز می‌تواند از فرآیند بایر و یا ترکیب فرآیند بایر و کلسیناسیون بدست آید. نتایج آنالیز XRF گل قرمز حاصل از این دو فرآیند نشان می‌دهند که مقدار کلسیت و هماتیت موجود در ترکیب گل قرمز حاصل از فرآیند بایر به ترتیب کمتر و بیشتر از فرآیند ترکیبی تولید گل قرمز است. همچنین خاصیت خنثی سازی ترکیبات اسیدی در مورد گل قرمز حاصل از فرآیند بایر کمتر از گل قرمز بدست آمده از فرآیند ترکیبی تولید گل قرمز است [۲]. بنابراین می‌بایست بر اساس نوع کاربرد گل قرمز، از انواع گوناگون آن استفاده کرد.

کاربردهای گل قرمز

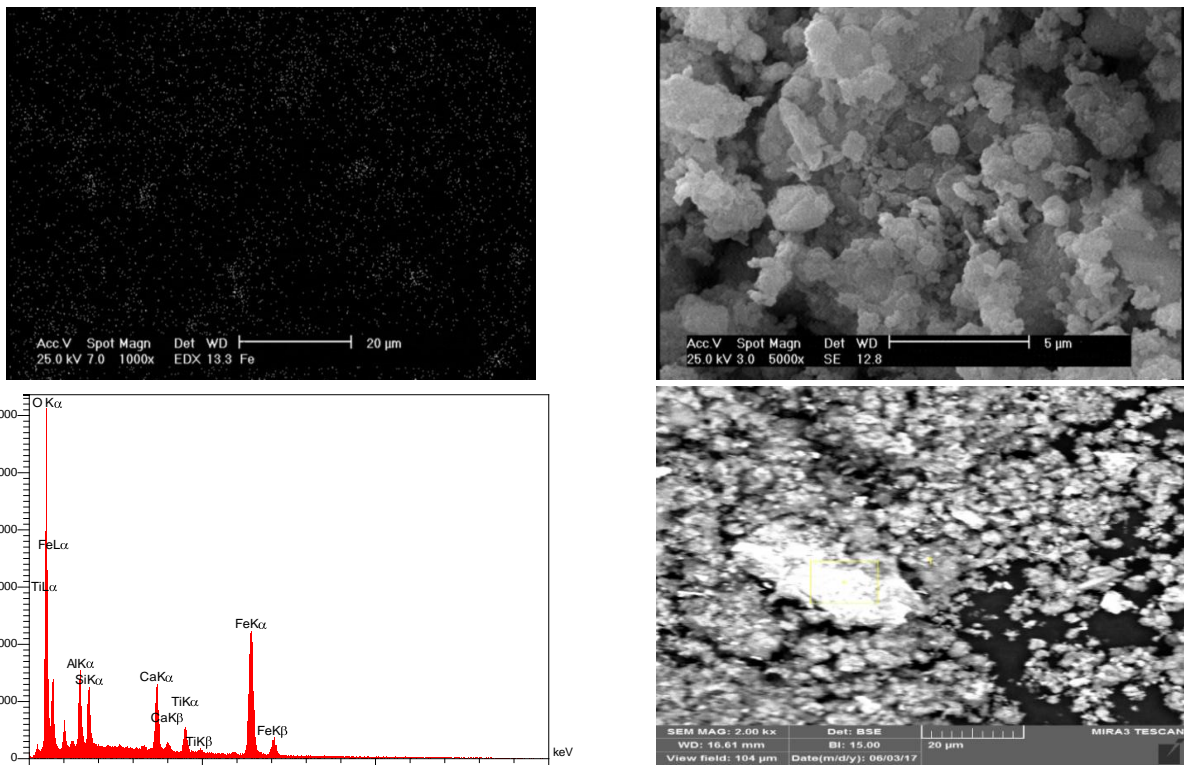
بکارگیری گل قرمز در صنایع گوناگون یکی از راه‌های کاهش اثرات زیست محیطی آن است. خواص ذاتی گل قرمز از جمله وجود

گل قرمز شامل ذرات بسیار ریزی در حد ۲۰ μm دارد که ریخت‌شناسی گوناگونی از خود نشان می‌دهند و بعضی ذرات آن کروی و بعضی ورقه‌ای هستند. اندازه‌های گوناگون ذرات گل قرمز مربوط به کانی‌های اولیه و ثانویه تشکیل شده در گل قرمز است. ذرات بزرگ می‌توانند کانی‌های تغییر نکرده گل قرمز یا کانی‌های اکسیدی فلزی به خصوص آهن باشند، در حالی که ذرات ریز کانی‌های سدیم-آلومینیوم می‌باشند. کانی‌های اولیه ساختار کریستالی و کانی‌های ثانویه ساختار آمورف دارند و این مطلب نشان دهنده بلورسازی کانی‌ها در طول زمان انباشت باطله است. نتایج WDX وجود یون‌های آهن در کانی‌های هماتیت، اکسیژن و کلسیم در کلسیت، تیتانیوم در آناتاز و روتیل، سیلیس در سیلیکات‌ها و کوارتز را نشان می‌دهد. ۹۰٪ ذرات گل قرمز در محدوده ابعادی زیر ۷۵ میکرون هستند، بنابراین سطح ویژه بالایی دارند [۳، ۶]. آنالیز BET نشان داده که متوسط سطح ویژه گل قرمز برابر با ۲۰-۳۰ m²/g است [۶]. خاصیت الکتریکی سطحی گل قرمز به دلیل اکسیدهای فلزی موجود در ترکیب آن، از جمله دیگر خصوصیات فیزیکی گل قرمز است [۴]. وجود اکسیدهای فلزی و سایت‌های سطحی فعال، دانه ریز بودن و سطح ویژه بالا از جمله خواصی است که گل قرمز را به عنوان یک جاذب بالقوه مطرح کرده است.

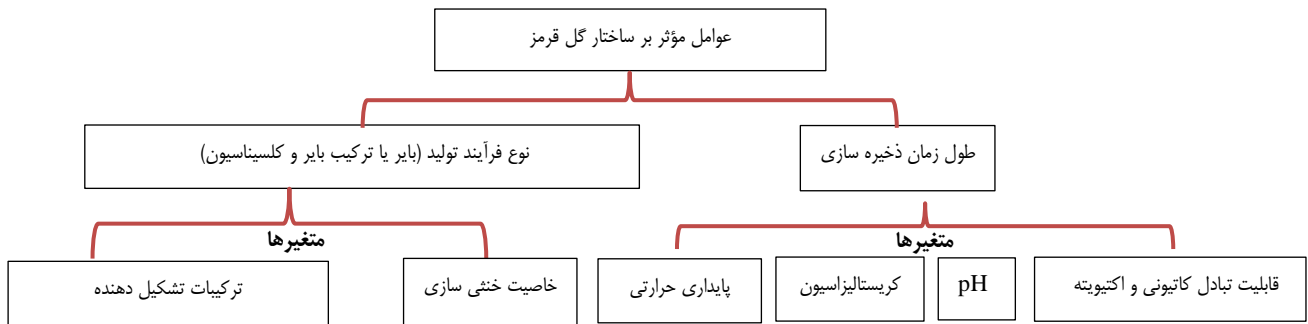
ترکیبات تشکیل دهنده ساختار گل قرمز در نواحی گوناگون، متفاوت هستند و به عواملی همچون طول زمان ذخیره سازی و نوع فرآیند تولید گل قرمز وابسته است [۲، ۳]. در شکل ۴ عوامل مؤثر بر خواص و ترکیبات گل قرمز و متغیرهای تأثیر پذیر از این عوامل نشان داده شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که با گذشت زمان، pH گل قرمز و قابلیت تبادل کاتیونی آن کاهش می‌یابد. دلیل این امر می‌تواند کاهش سایت‌های



شکل ۲ - مقایسه نتایج آنالیز FTIR نمونه‌های گل قرمز خام، شسته شده با آب دریا و اسیدشوئی شده.



شکل ۳- تصویر الف SEM از نمونه در بزرگنمایی ۵۰۰۰x و تصویر ب WDX، تصویر ج EDX در بزرگنمایی ۲۰۰۰x و نمودار د عناصر موجود در گل قرمز خام.



شکل ۴: عوامل مؤثر بر خواص و ترکیبات تشکیل دهنده گل قرمز.

جدول ۳- مهم‌ترین کاربردهای گل قرمز.

عنوان کاربرد	موارد کاربرد	مراجع
مواد ساختمانی	آجر، بتن و سیمان	[۲۳]
بازیابی فلزات و عناصر نادر	Sc و La, V, Ga, Ti, Al, Fe	[۲۴]
جاذب	تصفیه پساب‌ها و گازها، جذب سطحی آنیون‌ها، عناصر نادر، فلزات سنگین، مواد ارگانیک، باکتری‌ها و ویروس‌ها.	[۸-۲۲]
تولید سرامیک	لعاب سرامیک	[۴]
کاتالیزور	کاتالیزور واکنش‌های هیدروژناسیون، کلریناسیون، میسلینیزاسیون و تصفیه گاز آگروز.	[۴ و ۶]
اصلاح خاک	اصلاح خاک با فلزات سنگین.	[۳ و ۴]
خنثی سازی	پساب‌های اسیدی معدنی، سایر پساب‌ها و آب دریا.	[۴ و ۲۵]
مواد مات رادیویی	ساخت اشعه ایکس و اشعه اتاق اسکن.	[۴]
کامپوزیت	اپوکسی- گل قرمز و پلی‌آنیلین- گل قرمز	[۴]

جدول ۴- مقایسه سطح ویژه گل قرمز با انواع جاذب‌های رایج.

نوع جاذب	سطح ویژه (m ² /g)	مراجع
گل قرمز خام	۷/۷-۲۲/۱۴	[۳]
گل قرمز اسید شوئی شده	۴/۱-۲۸/۳۸	[۳]
گل قرمز اسید شوئی- حرارت دهی شده	۳۳/۷	[۳]
کربن فعال	۱۰۰۰-۱۱۰۰	[۲۶]
پوسته نارگیل	۲/۳	[۲۷]
اکسیدهای آهن	۲/۲-۴۴/۴۳	[۲۸]
فری هیدریت Fe(OH) ₃	۱۰	[۲۹]
خاکستر بادی	۰/۶۶	[۳]
خاکستر آتشفشانی	۱/۱۱	[۳]
باطله‌های فرآوری آهن	۴۷/۹	[۳]
ضایعات پوستی	۴/۵-۶/۲	[۳]

ارگانیک (مانند فنول) از محلول‌های آبی و آلاینده‌های یونی مانند فسفات، فلوراید، بور، نیترات و سیانید انجام شده است. جدول ۶ خلاصه‌ای از مهم‌ترین آلاینده‌های آبی زیست محیطی را نشان می‌دهد که در تحقیقات گوناگون از گل قرمز به عنوان جاذب آنها استفاده شده است. در جدول ۶ انواع آلاینده‌های جذب شده توسط گل قرمز، شرایط بهینه جذب سطحی آنها، روش‌های اصلاح سطح بکار گرفته شده و حداکثر ظرفیت جذبشان بررسی شده‌اند.

فسفات

در تحقیقات گوناگون گل قرمز اصلاح شده با اسید کلریدریک و اسید سولفوریک، شرایط فعال‌سازی آن شامل غلظت اسید و دما و زمان فعال‌سازی برای حذف فسفات از محلول‌های آبی حاوی پتاسیم اورتوفسفات و سدیم تری پلی فسفات مورد بررسی قرار گرفته است.

انواع اکسیدهای فلزی در آن، قلیایی بودن بسیار زیاد، محتوای آب بالا و ارزان بودن سبب شده تا از این باطله در صنایع گوناگون استفاده شود. گل قرمز در صنایعی مانند افزودنی‌های مواد ساختمانی، رنگ‌ها و رنگدانه‌ها، تولید سرامیک و کامپوزیت‌ها و بازیابی فلزات کاربرد دارد. در سال‌های اخیر از این باطله برای تصفیه پساب‌ها و گازها، حذف مواد آلاینده از خاک و همچنین به عنوان کواگولانت و کاتالیست در فرآیندهای گوناگون صنعتی استفاده شده است [۳، ۴]. دلیل اصلی اینکه تاکنون از گل قرمز در مقیاس صنعتی استفاده نشده و دفن حجم عظیمی از آن بصورت باطله، هزینه بالای انتقال آن در مقابل منافع اقتصادی آن است [۳]. جدول ۳ شامل مهم‌ترین کاربردهای گل قرمز در صنایع گوناگون است.

گل قرمز به عنوان جاذب

یکی از مهم‌ترین کاربردهای گل قرمز در سال‌های اخیر، استفاده از آن به عنوان جاذب آلاینده‌های زیست محیطی از محیط‌های آبی است [۱۱]. سطح ویژه بالا، جدایش آسان از فاز مایع، ارزان بودن، مؤثر بودن در محدوده وسیعی از pH و امکان استفاده مجدد از جمله خواص یک جاذب مفید است. جدایش مشکل گل قرمز از فاز مایع و مؤثر بودن آن در محدوده خاصی از pH در مورد برخی از آلاینده‌ها، ممکن است کاربرد گل قرمز را به عنوان یک جاذب محدود کند [۶]. اما حضور واحدهای Si-O-Al و انواع گروه‌های فعال مثبت دیگر در سطح منجر به ایجاد یک ساختار زئولیتی در گل قرمز شده و آنرا به عنوان یک جاذب مؤثر مطرح می‌کند [۴]. همچنین هزینه استفاده از گل قرمز به عنوان جاذب در مقایسه با سایر جاذب‌های رایج بسیار کمتر است [۳]. بنابراین اقتصادی بودن، وجود سایت‌های فعال جذبی و امکان استفاده مجدد، از جمله مواردی هستند که کاربرد گل قرمز را به عنوان یک جاذب توجیه می‌کنند [۶]. در جدول ۴ مقایسه‌ای بین سطح ویژه گل قرمز با انواع جاذب‌های رایج و در جدول ۵ مقایسه بین ظرفیت جذب گل قرمز با انواع جاذب‌های مورد استفاده در جذب سطحی آلاینده‌های آبی صورت گرفته است. آنچه مسلم است سطح ویژه و ظرفیت جذب گل قرمز در مقایسه با جاذب‌های پرهزینه‌ای مانند کربن فعال کمتر است اما در مقایسه با جاذب‌های طبیعی و ارزان دارای سطح ویژه و ظرفیت جذب قابل قبولی است. علاوه بر آن می‌توان با استفاده از انواع روش‌های گوناگون اصلاح سطح، خصوصیات جذبی و سطح ویژه گل قرمز را بهبود بخشید.

گل قرمز به عنوان جاذب آلاینده‌های آبی

مطالعات زیادی در مورد کاربرد گل قرمز به عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین (Cd، Pb، Zn، Cu، Cr، As)، ترکیبات

جدول ۵- مقایسه ظرفیت جذب گل قرمز با انواع جاذب برای جذب سطحی آلاینده‌های آنیونی.

ظرفیت جذب (mg/g)	نام جاذب	نوع جاذب	نوع جاذب
۱/۱	گل قرمز خام	گل قرمز	جاذب‌های طبیعی
۱۳/۴	گل قرمز شسته شده با آب دریا		
۳۹/۷	گل قرمز اسید شوئی شده		
۶۷/۲	اندیسول‌ها	خاک‌ها	
۲۸/۸	خاکسترهای آتشفشانی		
۱/۹	خاک‌های جنگلی		
۰/۷۵	خاک‌های زیرسطحی	کانی‌های رسی	
۵/۰۳	هالوسیت و کائولینیت		
۱/۷۴	هالوسیت		
۱/۶۳	کائولینیت	زئولیت‌های طبیعی	
۶۲/۴	اصلاح شده با باریم		
۱۳/۷	آنالسیم اصلاح شده با اسید و باریم		
۳۸/۰۲	اصلاح شده با سورفکتانت	کلینوپتولولیت اصلاح شده با سورفکتانت	
۷/۴۹	کلینوپتولولیت اصلاح شده با سورفکتانت		
۰/۴۵	ماسه فیلتر شده		
۰/۴۶	نرمه فلوتاسیون	سنگ‌های رسوبی	
۲۳/۷	سنگ آهک		
۵۳/۰۷	متاسوماتیک Al-Ni		
۴۶/۷۴	کوارتز Al-Ni	سنگ‌های باطله معدنی	
۴۱/۴۳	متاسوماتیک Mg-Al		
۳۴	باطله آهن Al-Ni		
۳۳/۷۳	کوارتز آلبیتوفیر Fe-Ni	کانی‌ها	
۳۱/۰۷	متاسوماتیک خام		
۴/۸	هماتیت خام		
۳/۸۴	آناناس	جاذب‌های بر پایه کربن	
۳/۲۵	پلی گروسیت اصلاح شده		
۰/۳۲۵	پلی گروسیت خام		
۵۶/۴۹	کربن فعال بر پایه پوسته برنج	جاذب‌های بر پایه کربن	
۷/۹۲	کربن فعال بر پایه نارگیل		
۷/۲۳	کربن فعال بر پایه چوب		
۴۸	کربن فعال بر پایه چوب اصلاح شده با پلی پیرول	جاذب‌های بر پایه کربن	
۴۴/۷	کربن فعال اصلاح شده با پلی پیرول		
۱۹/۵	بقایای کربن اصلاح شده با آهن		
۴۵/۶	نانو ذرات گرافیت	جاذب‌های سنتزی	
۲۶/۸۳	نانو ذرات گرافن		
۵۶/۹۴	نانو تیوب‌های کربن		
۳۵۳/۵	سلولز اصلاح شده	جاذب‌های بر پایه پلیمر	
۱۰۸/۵	کوپلیمرهای پلی اکریل آمید		
۱۲	رزین A21		
۲۶/۴۲	نانوفیبرهای سلولزی کاتیونی		
۲۴/۵	نانوفیبرهای سلولزی کاتیونیزه		
۳۴/۵۳	میکرو سلولزهای اصلاح شده با کلسیم هیدروکسید		
۵۲۶/۳	سلولزهای بر پایه باگاس	کامپوزیت کیتوسان	
	کامپوزیت کیتوسان		

جدول ۶- انواع آلاینده‌های جذب شده توسط گل قرمز.

نوع آلاینده	آلاینده	شرایط جذب سطحی	اصلاح سطح	ایزوترم جذب	سینتیک جذب	حداکثر ظرفیت جذب	مراجع
آلاینده‌های آبیونی	فسفات	دمای ۵۰ درجه سلسیوس، زمان ۲۰ دقیقه و pH = ۴	اسید کلریدریک	مدل فرندلیچ	سینتیک مرتبه‌ی اول	۱۹۲/۶ mg/g	[۳۶، ۳۵]
	فسفر	غلظت فسفر ۸/۲۶ mg/l، زمان ۶۰ دقیقه، غلظت جذب ۱/۶g/l و pH = ۳	-	-	-	۴۰-۴۵ mg/g	[۶۵، ۴۵]
	نیترات	pH = ۷ و زمان ۶۰ دقیقه	اسید شوئی	مدل لانگمویر	مدل مرتبه‌ی اول	۵/۸ mmol/g	[۳۳]
	فلوراید	pH = ۴/۷ و زمان ۶ ساعت	کربنات سدیم و سیلیکات سدیم	-	-	۲ mg/g	[۴۰]
	سیانید	pH = ۵/۶، زمان ۶۰ دقیقه، غلظت سیانید ۶۰ mg/l و وزن جذب ۲/۵۹g	اسید شوئی و آمونیاک، شستشو با آب دریا و CTAB	-	-	۱/۶ mg/g و درصد حذف ۷۶/۶٪	[۴۲، ۴۱]
	بور	pH = ۸/۳ و زمان ۲۰ دقیقه.	شستشو با آب مقطر	مدل لانگمویر	-	۹/۶ mg/g	[۴۳]
آلاینده‌های فلزی	کروم	pH = ۲، زمان ۳۰ دقیقه و غلظت کروم ۱۰۰ mg/l	CTAB	مدل لانگمویر	-	۲۲/۲ mg/g	[۵۰]
	سرب	pH = ۴، زمان ۳۰ دقیقه و وزن جذب ۰/۴ g	اسید کلریدریک	مدل لانگمویر	مدل شبه مرتبه دوم	۶/۲ mg/g	[۵۲]
	نیکل	pH = ۴-۳ و غلظت نیکل ۱۰ ^{-۳} مولار	حرارت دهی	-	-	۲۷/۴ mg/g	[۴۹، ۴۸]
	آرسنیک	pH = ۹/۵ و pH = ۳/۲، زمان ۹۰-۴۵ دقیقه، غلظت آرسنیک ۱۰ mg/l و غلظت جذب ۲۰ g/l.	اسید شوئی - حرارت دهی و سولفات آلومینیوم.	مدل لانگمویر	مدل شبه مرتبه اول	۳۱/۴ mol/g و برای آرسنات و ۰۷/۵ mol/g برای آرسنیک.	[۵۵، ۵۴] [۵۷، ۵۶]
	کادمیم	pH = ۶، دمای ۴۰ درجه و غلظت کادمیم ۲۰۰ mg/l	سدیم کربنات و سدیم سیلیکات.	مدل لانگمویر	مدل شبه مرتبه دوم	۵۰ mg/g	[۵۹، ۵۸]
	آلاینده‌های ارگانیک	کنگو قرمز، اسید بنفش، متیلن آبی و ردامین B	pH = ۱-۹ و زمان ۱۰ ساعت.	حرارتی و اسید شوئی	-	۴/۰۵ mg/g و درصد حذف ۹۸٪.	[۶۱، ۶۰] [۶۲]

خنثی می‌شود. با انجام آنالیزهای FTIR ثابت شد که ترکیباتی با گروه عاملی OH- و SO₄- می‌توانند جذب خوبی برای یون فسفات باشند. یون‌های همراه فسفات مانند Cl⁻، NO₃⁻ و SO₄²⁻ اثر ضعیفی روی جذب سطحی فسفات توسط گل قرمز دارند اما pH عاملی مهم و اثرگذار بر روی جذب بوده است [۳۵]. مطالعات سینتیکی جذب سطحی فسفات بر روی گل قرمز نشان داد که به دلیل حضور دو گونه‌ی اسیدی فسفر H₂PO₄⁻ و HPO₄²⁻، مدل جذب به طور کلی از مدل سینتیکی مرتبه‌ی اول تبعیت می‌کند. همچنین آنالیز داده‌های جذب تعیین کرده‌اند که ایزوترم جذب سطحی با مدل فرندلیچ تطابق بیشتری نسبت به مدل لانگمویر دارد و ماکزیمم ظرفیت جذب فسفات توسط گل قرمز ۱۹۲/۶ mg/g بوده است [۳۶].

با محاسبه ظرفیت جذب جذب، اهمیت فعال سازی گل قرمز با اسید در مقایسه آن با گل قرمز خام مشخص شده است. با استفاده از مدل سازی به روش ANN^۱ تأثیر پارامترهای عملیاتی گوناگون بر جذب سطحی فسفات بر سطح گل قرمز فعال شده به روش خنثی سازی بررسی شده است. در این تحقیق از یون کربنات به عنوان یون رقابتی با فسفات استفاده شده است. بررسی‌ها نشان داده است که با افزایش غلظت جذب و یون رقابتی، ظرفیت جذب فسفات با گل قرمز کاهش می‌یابد اما با افزایش غلظت اولیه فسفات و زمان تماس این ظرفیت افزایش می‌یابد [۳۶، ۳۵].

فرآیند حرارت دهی در دماهای گوناگون نیز به عنوان یک روش اصلاح سطح گل قرمز برای جذب سطحی فسفات مورد استفاده بوده که منجر به بهبود وضعیت کلیایی گل قرمز به سمت pHهای

(۱) Artificial neural network

نیترات

مرحله‌ی نفوذ به داخل ذره است. مطالعات ترمودینامیک نیز مشخص کردند که جذب سطحی سیانید بر روی گل قرمز فعال شده یک فرآیند خود به خودی و گرماگیر است [۴۱، ۴۲].

کروم

حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از گل قرمز فعال شده با سطح‌ساز ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB) از محلول‌های آبی صورت گرفته است. غلظت بهینه CTAB برای اصلاح سطح گل قرمز حدود ۰/۵ mol/l بوده است. همچنین pHهای خیلی پایین ($\text{pH} < 2$) برای حذف کروم مناسب‌تر بوده‌اند. تعادل جذب سطحی با غلظت اولیه‌ی کروم ۱۰۰ mg/l پس از زمان ۳۰ دقیقه اتفاق می‌افتد. ایزوترم جذب گل قرمز فعال شده با CTAB با مدل ایزوترم لانگمویر مطابقت داشته و حداکثر ظرفیت جذب کروم توسط گل قرمز فعال شده ۲۲/۲ mg/g بوده است.

استفاده از گل قرمز اصلاح شده با سطح‌ساز آنیونی مونوکسول-1B^۱، برای جذب سطحی کروم نشان داد مناسب‌ترین pH برای جذب کروم، $\text{pH} = 4$ بوده است. ZPC گل قرمز فعال شده به این روش ۳/۲ بدست آمده و به همین دلیل فرآیند جذب سطحی در pHهای بالاتر از ۴ بازدهی کمتری داشته است. جذب سطحی بهتر کروم در pHهای پایینتر ممکن است به دلیل خنثی سازی بار سطحی گل قرمز با دسترسی به یون‌های هیدروژن بیشتر در این pHها باشد. این امر تشکیل یون دی کرومات و نفوذ آن به جاذب را امکان‌پذیر می‌کند [۵۰].

سرب

روش اصلاح سطح گل قرمز با اسید کلریدریک برای حذف سرب نیز مورد استفاده بوده است. گل قرمز اصلاح شده با اسید کلریدریک یک جاذب ارزان و مؤثر برای جذب سطحی سرب از آبهای آلوده به آن مطرح بوده است. آزمایش‌های جذب سطحی نشان دادند با کاهش مقدار pH میزان جذب سطحی سرب توسط گل قرمز افزایش یافته است و در مقدار $\text{pH} = 4$ این مقدار به حداکثر خود رسیده است. سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه‌ی دوم و ایزوترم جذب سطحی از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند. برای جذب سرب از گل قرمز فعال شده با سطح‌سازهای کاتیونی و آنیونی نیز استفاده شده است. مناسب‌ترین pH برای جذب سطحی سرب $\text{pH} = 2$ بوده و ایزوترم‌های فرندلیچ و لانگمویر تطابق خوبی با داده‌های جذب داشته‌اند. مطالعات ترمودینامیکی جذب با انرژی آزاد منفی، نشان دهنده خود به خودی بودن واکنش جذب سطحی بوده است. مقادیر منفی تغییرات آنتالپی نیز نشان دهنده احتمال پیوند قوی بین یون‌های فلزی و سرب است [۵۲].

حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از گل قرمز خام و فعال شده با اسید نشان داد، پارامترهایی مانند pH، غلظت جاذب و زمان تماس بر روی جذب سطحی نیترات مؤثرند. ظرفیت جذب برای گل قرمز فعال شده با اسید، از گل قرمز خام بیشتر بوده اما با افزایش pH از مقدار ۷ این ظرفیت کاهش یافته است. زمان لازم برای رسیدن به تعادل جذب برای نیترات ۶۰ دقیقه بدست آمده و ایزوترم جذب مطابق با مدل لانگمویر بوده و حداکثر ظرفیت جذب نیترات توسط گل قرمز فعال شده ۵/۸ mg/g بدست آمده است. در تحقیقات دیگر نیز pH بهینه برای جذب سطحی نیترات بر روی گل قرمز حدود ۶/۵ بوده است. آنالیز FTIR گل قرمز قبل و بعد از جذب سطحی نیترات نشان داده است که فرآیند جذب سطحی هم به صورت فیزیکی و هم شیمیایی است [۳۳].

فلوراید

حذف فلوراید با استفاده از گل قرمز فعال شده با اسید کلریدریک نشان داد ماکزیمم جذب سطحی فلوراید بر روی گل قرمز در $\text{pH} = 5/5$ رخ داده است. میزان جذب سطحی در pHهای بالاتر کاهش می‌یابد که این امر می‌تواند به دلیل رقابت یون فلوراید با یون‌های هیدروکسید (OH) برای جذب سطحی باشد. در pHهای پایین‌تر نیز به دلیل تشکیل اسید هیدروفلوریک، میزان جذب یون‌های فلوراید کاهش می‌یابد. ایزوترم جذب این یون‌ها از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند و حداکثر ظرفیت جذب فلوراید با گل قرمز ۲ mg/g بوده است [۴۰].

سیانید

برای فعال‌سازی گل قرمز برای جذب سطحی سیانید از روش‌های شستشو با آب دریا، اسید شوئی، اسید شوئی و ترسیب با آمونیاک و فعال‌سازی با CTAB استفاده شده است. ظرفیت جذب برای سیانید با استفاده از روش‌های نامبرده به ترتیب ۲/۵، ۶/۸۴، ۲/۹۵ و ۱۲/۴ میلی گرم بر گرم بوده است که نسبت به گل قرمز خام (۰/۴۴ میلی گرم بر گرم) افزایش داشته است. پارامترهایی همچون pH، غلظت جاذب، غلظت اولیه‌ی سیانید، دور همزنی، قدرت یونی محلول و زمان جذب از جمله مهم‌ترین عوامل بررسی شده بر روی جذب سطحی سیانید توسط گل قرمز فعال شده بوده است که با استفاده از مدل‌سازی به روش ANN مقادیر ظرفیت جذب و درصد حذف سیانید پیش بینی شده است. مطالعات سینتیکی جذب سطحی سیانید بر روی گل قرمز فعال شده با CTAB نشان داد که مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی جذب سطحی سیانید بر روی سطح گل قرمز

(۱) Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide

(۲) Monoxol-1B

نیکل

ظرفیت جذبشان در جدول ۶ نشان می‌دهد که در مورد اکثر آلاینده‌های آنیونی و فلزی، گل قرمز معمولاً در pHهای اسیدی قدرت جذب بیشتری از خود نشان داده است. زمان به تعادل رسیدن فرآیند جذب نیز معمولاً بین ۶۰-۲۰ دقیقه متغیر بوده است. بیشترین ظرفیت جذب برای انواع آنیونی مربوط به آلاینده فسفات بوده و در مورد آلاینده‌های فلزی ظرفیت جذب بالایی نسبت به انواع آنیونی داشته است. مدل‌های سینتیک و ایزوترم جذب انواع آلاینده‌ها با استفاده از گل قرمز عموماً به ترتیب از مدل شبه مرتبه اول و لانگمویر پیروی می‌کنند.

مکانیسم جذب سطحی انواع آلاینده‌ها با گل قرمز

گل قرمز به عنوان جاذب انواع آلاینده‌های آب از قبیل آنیون‌های غیرارگانیک، فلزات سنگین، یون‌های فلزی و ترکیبات ارگانیک کاربرد داشته است [۴]. عموماً در هر یک از گروه‌های آلاینده آبی مکانیسم مشخصی موجب جذب در سطح گل قرمز می‌شود. در ادامه به تفکیک در مورد مکانیسم جذب سطحی هر یک از این گروه آلاینده‌ها بحث خواهد شد.

آلاینده‌های آنیونی

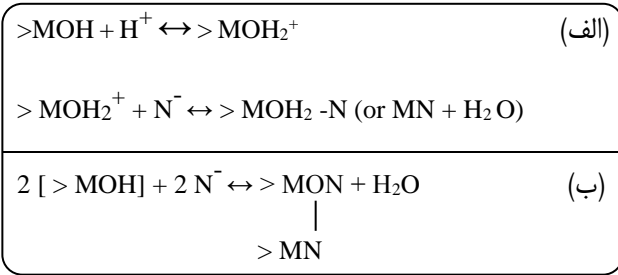
بررسی فرآیند جذب سطحی آلاینده‌های آنیونی با استفاده از گل قرمز در تحقیقات گوناگون نشان داده است که ترکیبات موجود در گل قرمز مانند سودالیت و کانکرینیت، پس از سیلیکات زدایی در طی فرآیند بایر به کاتولینیت تبدیل می‌شوند. این مواد می‌توانند با NaCl ، Na_2CO_3 و Na_2SO_4 ترکیب شده و به جذب سطحی آلاینده‌های آنیونی از آب کمک کنند [۴]. مکانیسم اصلی جذب سطحی آنیون‌ها با گل قرمز عموماً مکانیسم تبادل لیگاند از طریق تشکیل کمپلکس‌های درون و برون محیطی با اکسیدهای فلزی است [۳]. در مورد فسفات و نیترات این مکانیسم شامل تبادل لیگاندهای موجود در محلول با یک عامل هیدروکسید یا اکسید فلزی و تشکیل یک کمپلکس درون محیطی است [۳۱ و ۳۰]. این کمپلکس‌ها شامل Al-P ، Fe-P ، $\text{Al-P-H}_3\text{PO}_4$ و $\text{Fe-P-H}_3\text{PO}_4$ هستند که از طریق مکانیسم‌های تبادل یونی، رسوب‌دهی و رسوب سطحی تشکیل می‌شوند. آنالیز XPS نشان داده است که ۵۹٪ فسفات از طریق مکانیسم‌های تبادل یونی و رسوب‌دهی و ۴۰٪ آن از طریق مکانیسم رسوب سطحی جذب شده‌اند. همچنین آنالیز FTIR نشان می‌دهد که گروه‌های عاملی OH - و SO_4 - سایت‌های اصلی جذب فسفات بر روی سطح گل قرمز هستند [۳۸-۳۲]. این در حالی است که در مورد گل قرمز فعال شده نسبت به گل قرمز خام، هر دو مکانیسم رسوب و تبادل یونی در فرآیند حذف فلوراید به یک اندازه مؤثر بوده‌اند [۴۰، ۳۹]. براساس مطالعات ترمودینامیک جذب بیشتر آنیون‌ها بر روی گل قرمز

گل قرمز خصوصیات جذبی خوبی را برای جذب سطحی نیکل تحت شرایط بهینه جذب مانند غلظت اولیه‌ی فلز، pH و کاتیون‌ها و آنیون‌های همراه از خود نشان داده است. اصلاح سطح گل قرمز با حرارت دهی آن در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس توانسته این خصوصیات جذبی را بهبود بخشد. از آنجا که مراحل آماده سازی گل قرمز (شستشو و اسید شوئی) پرهزینه و وقت گیر است و محیط قلیایی برای حذف فلزات سنگین مناسب‌تر است؛ بنابراین در برخی از تحقیقات از گل قرمز خام برای جذب سطحی فلز نیکل استفاده شده است. همچنین وجود بار سطحی منفی در سطح گل قرمز آنرا به جاذبی مناسب برای فلزات سنگین تبدیل کرده است. اثر یون سیترات که در اکثر پساب‌های صنعتی با نیکل همراه است نیز بر روی جذب آن توسط گل قرمز بررسی شده است. بررسی اثر این یون در نسبت‌های ۱ به ۰/۲۵ و ۱ به ۰/۵ نسبت به نیکل بررسی نشان دادند که در حضور یون سیترات، کارایی فرآیند جذب سطحی نیکل بر روی گل قرمز در pHهای اسیدی کاهش می‌یابد. این اثر کاهش در pHهای بالاتر حذف می‌شود. با افزایش غلظت یون سیترات، به علت تشکیل کمپلکس بین نیکل و سیترات، حذف فلز نیکل در کل محدوده‌های pH کاهش می‌یابد [۴۸، ۴۹].

آلاینده‌های ارگانیک

رنگدانه‌ها، فنول و مشتقات آن و باکتری‌ها از جمله آلاینده‌های ارگانیکی هستند که از گل قرمز به عنوان جاذب آنها استفاده شده است. رنگدانه‌ها شامل کنگو قرمز، اسید بنفش، متیلن آبی و رد امین B از جمله آلاینده‌های سمی و سرطان زایی هستند که علاوه بر خطرات سلامتی برای انسان، موجب اختلال در اکوسیستم‌های آبی می‌شوند. ظرفیت جذب گل قرمز برای کنگو قرمز و اسید بنفش $4/05 \text{ mg/g}$ بوده و مکانیسم جذب سطحی از سینتیک مرتبه اول و ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ پیروی می‌کند. ظرفیت جذب گل قرمز خام برای متیلن آبی $7/8 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ بوده است. روش‌های اصلاح سطح حرارتی و اسید شوئی اثر معکوس بر ظرفیت جذب داشته‌اند و آنرا به $3/2 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ کاهش داده است. برخی از تحقیقات نیز اثر افزودن MgCl_2 را بر حذف رنگدانه‌ها توسط گل قرمز از محلول‌های آبی بررسی کرده‌اند. این جاذب موفق به حذف ۹۸٪ رنگدانه‌ها از محلول‌های آبی شده است. برای حذف انواع فنول از جمله کلرو فنول و دی کلروفنول از محلول‌های آبی، از گل قرمز خنثی شده استفاده شده است. مکانیسم جذب سطحی فنول بر روی گل قرمز از نوع نفوذ ذره و گرماگیر بوده و از هر دو مدل جذب سطحی فرندلیچ و لانگمویر تبعیت می‌کند [۶۲-۶۰].

مقایسه انواع آلاینده‌های جذب شده توسط گل قرمز، شرایط بهینه جذب آنها، روش‌های اصلاح سطح بکار گرفته شده و حداکثر



شکل ۵- واکنش جذب سطحی بین آلاینده‌های آنیونی و گل قرمز (M بیانگر گروه‌های فلزی فعال روی سطح گل قرمز و N نماد آلاینده‌های آنیونی).

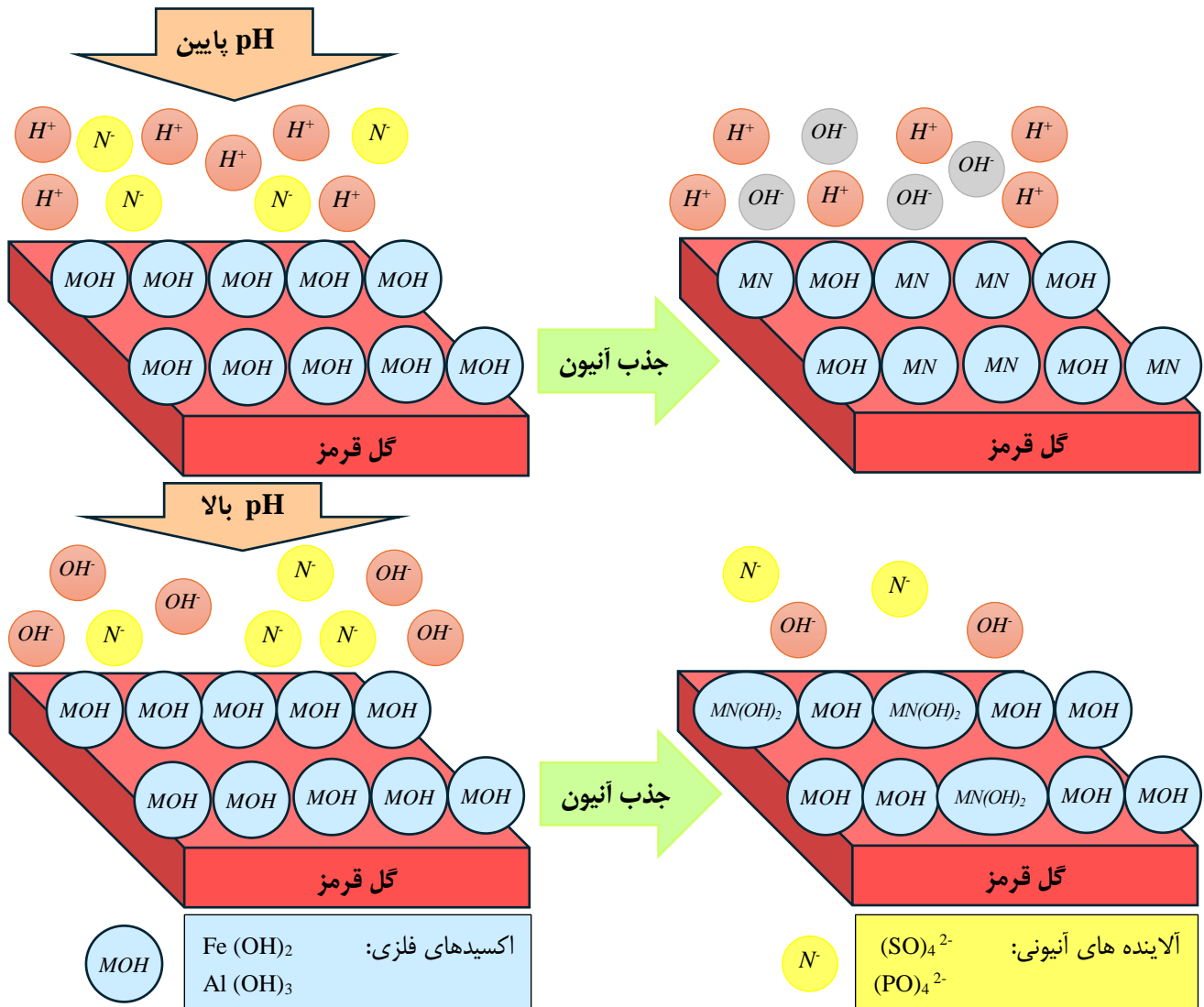
از آنجا که گل قرمز ترکیبی از کانی‌های رسی است که عموماً دارای بار منفی روی دو لایه سطحی خود هستند، بنابراین در مورد آلاینده‌های فلزی با بار مثبت عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهد [۴۷]. از آنجا که محیط قلیایی برای حذف فلزات سنگین مناسب‌تر است؛ بنابراین در برخی از تحقیقات از گل قرمز خام برای جذب سطحی فلزات استفاده شده است [۴۸، ۴۹]. استفاده از ترکیب گل قرمز با ۸٪ سولفات کلسیم منجر به حذف ۱۰۰٪ نیکل از یک پساب واقعی شده است [۱]. همچنین ظرفیت جذب گل قرمز برای کروم شش ظرفیتی، ۷۵ mg/g و قابل رقابت با جاذب‌های تجاری بوده است [۴۷]. در مورد کادمیم، گل قرمز توانسته در غلظت‌های پایین‌تر، کل این فلز و در غلظت‌های بالاتر، ۶۵-۶۰٪ آنرا در pH بهینه از محلول حاوی آن حذف کند [۴۸]. مکانیسم جذب سطحی انواع آلاینده‌های فلزی با گل قرمز متفاوت بوده است. با توجه به اینکه در pH‌های پایین‌تر از PZC، بار سطحی گل قرمز مثبت است، امکان جذب کاتیون‌های فلزی از طریق تشکیل کمپلکس‌های فعال سطحی بر روی گروه‌های هیدروکسیل پروتون‌دهی شده کاهش می‌یابد. این در حالیست که در pH‌های بالاتر امکان تشکیل این کمپلکس‌ها وجود دارد [۵۰]. به عنوان مثال جذب سطحی سرب و کروم توسط گل قرمز از طریق نفوذ ذره و از لحاظ تروودینامیکی فرآیندی خود به خودی بوده است. مقادیر تغییرات آنتالپی منفی نشان دهنده گرمازا بودن واکنش جذب و امکان تشکیل پیوندهای قوی بین این دو فلز و گل قرمز است [۵۱، ۵۲]. جذب سطحی این فلزات بر روی سطح هتروژن جاذب گل قرمز، از طریق تشکیل کمپلکس‌های سطحی تک دندانه‌ای بوده که منجر به آزاد شدن پروتون‌ها از سطح جاذب می‌شوند [۵۳]. این در حالی است که جذب آرسنیک بر روی گل قرمز بر پایه مکانیسم تبادل لیگاند استوار بوده و فرآیندی گرماگیر است [۵۴-۵۶]. جذب سطحی این آلاینده بر روی گل قرمز از مدل دولایه‌ای نفوذی تبعیت می‌کند و برای جذب بر روی گل قرمز لازم است گونه‌های آرسنات به آرسنیک تبدیل شوند [۵۷]. نتایج نشان می‌دهند مرحله کنترل کننده فرآیند جذب سطحی در مورد اکثر آلاینده‌های فلزی، مرحله نفوذ درون ذره‌ای بوده است [۵۸، ۵۹].

فعال شده یک فرآیند خود به خودی و گرماگیر است و مرحله کنترل کننده جذب، مرحله نفوذ درون ذره است [۴۱ و ۴۲]. در مورد برخی از آلاینده‌های آنیونی مانند بور، میزان جذب سطحی ارتباط مستقیمی با توزیع گونه‌های $B(OH)_3$ و $B(OH)_4^-$ در محلول داشته است. در شرایطی که گونه‌های $B(OH)_3$ موجود در محلول تمایل دارند به صورت محلول درآیند، اندرکنش بین اسید بوریک و یون‌های هیدروکسیل روی سطح گل قرمز می‌تواند منجر به جذب بیشتر بور با گل قرمز شوند [۴۳]. مکانیسم کلی جذب سطحی اکثر آنیون‌ها در سطح گل قرمز بصورت شکل ۵ پیش‌بینی می‌شود، که در آن MOH بیانگر گروه‌های هیدروکسید فلزی فعال روی سطح گل قرمز و N نماد آلاینده‌های آنیونی است. واکنش جذب سطحی بین این نوع آلاینده‌ها و گروه‌های هیدروکسیدی سطح گل قرمز، می‌تواند از نوع اندرکنش الکترواستاتیک بین یون‌های با بار مخالف (۵ - الف) و یا تشکیل کمپلکس‌های درون و برون محیطی (۵ - ب) باشد. بنابراین حتی در شرایط محیطی که امکان جذب سطحی این آلاینده‌ها به صورت جذب سطحی الکترواستاتیک فراهم نباشد، تشکیل انواع کمپلکس‌ها می‌تواند منجر به جذب سطحی شود [۴۴-۴۶]. شایان ذکر است، نوع شرایط اسیدی محلول نیز تأثیر فراوانی در نوع مکانیزم جذب سطحی روی سطح گل قرمز دارد. در شرایط محلول اسیدی به علت افزایش غلظت یون‌های هیدروژن و بار مثبت روی سطح جاذب، جذب آلاینده‌ها بصورت یون‌های منفی موجود در محلول افزایش می‌یابد. در این شرایط جذب ویژه هم می‌تواند از طریق مکانیسم تبادل لیگاند گروه OH^- با یون منفی اتفاق بیافتد. بنابراین و به دلایل ذکر شده، جذب سطحی یون‌های منفی بر روی گل قرمز در شرایط اسیدی بیشتر اتفاق می‌افتد. در شرایط قلیایی به علت رقابت بین آلاینده‌های آنیونی با گروه‌های OH^- با بار مشابه برای جذب بر روی سطح جاذب، میزان جذب این نوع آلاینده‌ها کاهش پیدا می‌کند. در واقع دو مکانیزم اصلی برای جذب سطحی بر روی گل قرمز وجود دارد:

- ۱ - مکانیسم تبادل لیگاند تک هسته‌ای و اندرکنش الکترواستاتیک یون‌های با بار مخالف در شرایط اسیدی و pH پایین.
- ۲ - مکانیسم تبادل لیگاند دو هسته‌ای با تشکیل پیوند پل مانند در pH بالاتر. شکل ۶ نشان دهنده انواع مکانیسم جذب سطحی آلاینده‌های آنیونی بر روی گل قرمز در شرایط pH اسیدی و بازی است.

آلاینده‌های فلزی

گل قرمز در مورد آلاینده‌های کاتیونی مؤثرتر از انواع آلاینده‌های آنیونی عمل کرده است. همچنین میزان جذب آن برای فلزاتی با ظرفیت کاتیونی بالاتر بیشتر از فلزاتی با ظرفیت پایین‌تر است. دلیل این امر را می‌توان به نقطه بار صفر و بار سطحی گل قرمز نسبت داد.



شکل ۶- مکانیسم جذب سطحی گل قرمز در سطوح گوناگون pH

بررسی کرده‌اند. در این حالت گل قرمز موفق به حذف ۹۸٪ رنگدانه‌ها از محلول‌های آبی شده است [۶۱]. برای حذف انواع فنول از جمله کلرو فنول و دی کلروفنول از محلول‌های آبی، از گل قرمز خنثی شده استفاده شده است. مکانیسم جذب سطحی فنول بر روی گل قرمز از نوع نفوذ ذره و گرماگیر بوده و از هر دو مدل جذب فرندلیچ و لانگمویر تبعیت می‌کند [۶۲].

مقایسه جذب سطحی آلاینده‌های آبی با گل قرمز

گل قرمز به علت محتوای بالایی اکسیدهای فلزی دارای ترکیبات فعالی برای جذب سطحی انواع آلاینده‌های موجود در محلول‌های آبی است. از آنجا که به عنوان باطله صنعت آلومینیوم در حجم وسیعی تولید می‌شود، به عنوان یک جاذب ارزان برای حذف فلزات سمی موجود در پساب‌ها به شمار می‌آید. بنابراین به کارگیری

آلاینده‌های ارگانیک

رنگدانه‌ها، فنول و مشتقات آن و باکتری‌ها از جمله آلاینده‌های ارگانیکی هستند که از گل قرمز به عنوان جاذب آنها استفاده شده است. رنگدانه‌ها شامل کنگو قرمز، اسید بنفش، متیلن آبی و رد امین B از جمله آلاینده‌های سمی و سرطان زایی هستند که علاوه بر خطرات سلامتی برای انسان، موجب اختلال در اکوسیستم‌های آبی می‌شوند [۳]. ظرفیت جذب گل قرمز برای کنگو قرمز و اسید بنفش $4/05 \text{ mg/g}$ بوده و مکانیسم جذب سطحی از سینتیک مرتبه اول و ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ پیروی می‌کند [۶۰]. ظرفیت جذب گل قرمز خام برای متیلن آبی $7/8 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ بوده است. روش‌های اصلاح سطح حرارتی و اسید شوئی اثر معکوس بر ظرفیت جذب داشته‌اند و آنرا به $3/2 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ کاهش داده است. برخی از تحقیقات نیز اثر افزودن $MgCl_2$ را بر حذف رنگدانه‌ها توسط گل قرمز از محلول‌های آبی

زمان به تعادل رسیدن فرآیند جذب سطحی توسط گل قرمز نیز معمولاً طولانی نبوده و در مورد اکثر انواع آلاینده‌ها بین ۶۰-۲۰ دقیقه متغیر است. بیشترین ظرفیت جذب برای انواع آلاینده‌های آنیونی مربوط به آلاینده فسفات ($192/6 \text{ mg/g}$) بوده است. به صورت کلی و در مقایسه انواع آلاینده‌ها، بیشترین ظرفیت جذب گل قرمز به آلاینده های فلزی و کاتیونی تعلق داشته است و این مهم به دلیل گروه‌های فعال سطحی مثبت گل قرمز است. مدل‌های سینتیک و ایزوترم جذب انواع آلاینده‌ها با استفاده از گل قرمز عموماً به ترتیب از مدل شبه مرتبه اول و لانگمویر پیروی می‌کنند.

عوامل مؤثر بر جذب سطحی انواع آلاینده‌های آبی توسط گل قرمز

عواملی همچون دما و pH محلول، غلظت اولیه ماده جذب شونده و جاذب، زمان جذب، توزیع ابعادی ذرات جاذب، قدرت یونی محلول و حضور گونه‌های رقابتی از جمله مهم‌ترین عوامل مؤثر مورد بررسی بر جذب سطحی آلاینده‌ها با گل قرمز بوده‌اند. طبق مدل پیشنهادی در مدل‌سازی شبکه‌های عصبی، در میان پارامترهای مؤثر بر جذب فروسیانید، مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر جذب سطحی توسط گل قرمز به ترتیب pH، غلظت جاذب، قدرت یونی، نرخ همزنی، زمان جذب و غلظت ماده جذب شونده شناخته شده‌اند [۴۱، ۶۳]. در مورد فسفات نتایج شکل ۷ نشان می‌دهند که مؤثرترین عامل غلظت اولیه فسفات و زمان تماس بوده‌اند [۳۵].

دما

دما می‌تواند از دو جنبه بر روی فرآیند جذب سطحی مؤثر باشد. افزایش دما می‌تواند منجر به افزایش نرخ نفوذ مولکول‌های ماده جذب شونده از طریق لایه مرزی خارجی و در حفرات داخلی ذرات جاذب شود. علاوه بر آن تغییرات دما، ظرفیت تعادلی جاذب را برای یک ماده جذب شونده خاص تغییر می‌دهند [۶۳]. در اکثر موارد با استفاده از گل قرمز به عنوان جاذب، تغییرات آنتالپی مثبت بوده که نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب سطحی توسط آن بوده است. تغییرات آنتروپی مثبت در مورد اکثر آلاینده‌های فلزی و ارگانیک نیز نشان دهنده تمایل این نوع آلاینده‌ها به جذب سطحی با گل قرمز به صورت خود به خودی است [۵۷، ۶۳]. در مورد یون‌های فلزی، افزایش دما منجر به افزایش تحرک این یون‌ها و کاهش اثر نیروهای بازدارنده برای فعالیت در سطح جاذب می‌شود [۶۴، ۶۴]. البته در مورد برخی از آلاینده‌های فلزی مانند کروم و کادمیم، میزان حذف آلاینده با افزایش دمای جذب سطحی، کاهش می‌یابد [۵۰، ۵۶]. علت این امر می‌تواند افزایش انرژی حرارتی ماده جذب شونده

گل قرمز به عنوان جاذب، می‌تواند یکی از چالش‌های اصلی در پالایش پساب‌های صنعتی و همچنین مشکل استفاده مجدد از این باطله حل کند. در تحقیقات گوناگون از گل قرمز به عنوان جاذب انواع آلاینده‌های آنیونی و کاتیونی استفاده شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهند گل قرمز در مورد آلاینده‌های کاتیونی مؤثرتر از انواع آنیونی عمل کرده است. همچنین میزان جذب آن برای فلزاتی با ظرفیت کاتیونی بالاتر بیشتر از فلزاتی با ظرفیت پایین‌تر است. دلیل این امر را می‌توان به نقطه بار صفر و بار سطحی گل قرمز نسبت داد. از آنجا که گل قرمز ترکیبی از کانی‌های رسی است که عموماً دارای بار منفی روی دو لایه‌ای سطحی خود بوده و در مورد آلاینده‌های فلزی با بار مثبت عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهد. از آنجا که محیط قلیایی برای حذف فلزات سنگین مناسب‌تر است؛ در برخی از تحقیقات از گل قرمز خام برای جذب سطحی فلزات استفاده شده است. مکانیسم جذب سطحی انواع آلاینده‌های فلزی با گل قرمز متفاوت بوده است. با توجه به اینکه در pH های پایین‌تر از PZC_1 ، بار سطحی گل قرمز مثبت است، امکان جذب کاتیون‌های فلزی از طریق تشکیل کمپلکس‌های سطحی بر روی گروه‌های هیدروکسیل پروتون‌دهی شده کاهش می‌یابد. این در حالیست که در pH های بالاتر امکان تشکیل این کمپلکسها وجود دارد. مقادیر تغییرات آنتالپی منفی نشان دهنده گرمازا بودن واکنش جذب سطحی و امکان تشکیل پیوندهای قوی بین فلزات و گل قرمز است. جذب سطحی این فلزات بر روی سطح هتروژن جاذب گل قرمز، از طریق تشکیل کمپلکس‌های سطحی تک دندان‌ای بوده که منجر به آزاد شدن پروتون‌ها از سطح جاذب می‌شوند. نتایج نشان می‌دهند مرحله کنترل‌کننده فرآیند جذب سطحی در مورد اکثر آلاینده‌های فلزی، مرحله نفوذ درون ذره‌ای بوده است. در مورد آلاینده‌های آنیونی، مکانیسم اصلی جذب سطحی با گل قرمز عموماً تبادل لیگاند از طریق تشکیل کمپلکس‌های درون و برون محیطی با اکسیدهای فلزی موجود در سطح گل قرمز است. براساس مطالعات ترمودینامیک جذب بیشتر آنیون‌ها بر روی گل قرمز فعال شده یک فرآیند خود به خودی و گرماگیر است و مرحله کنترل‌کننده جذب سطحی، مرحله نفوذ به ذره است. در مجموع و در مورد اکثر آلاینده‌های آنیونی و فلزی، گل قرمز معمولاً در pH های اسیدی قدرت جذب بیشتری از خود نشان داده است. این مسأله در خصوص جذب سطحی آلاینده‌های آنیونی توسط گل قرمز مشهود بوده است که دلیل آن می‌تواند بار سطحی مثبت در این pH ها و اندرکنش الکترواستاتیک بین این آنیون‌ها و جاذب پروتون‌دهی شده باشد.

(۱) Potential Zero Charge

با تغییر شرایط pH به مقادیر اسیدی، بار سطحی گل قرمز به سمت مقادیر مثبت افزایش می‌یابد، بنابراین شرایط برای اندرکنش الکترواستاتیک با آلاینده‌های آنیونی بهتر شده [۶۶] اما در مورد آلاینده‌های فلزی میزان جذب از طریق این اندرکنش کاهش می‌یابد. از طرفی نیز افزایش pH محلول موجب افزایش یون‌های OH شده و رقابت این یون‌ها با انواع آلاینده‌های آنیونی موجب کاهش ظرفیت جذب این آلاینده‌ها در pHهای قلیایی خواهد شد [۳۱].

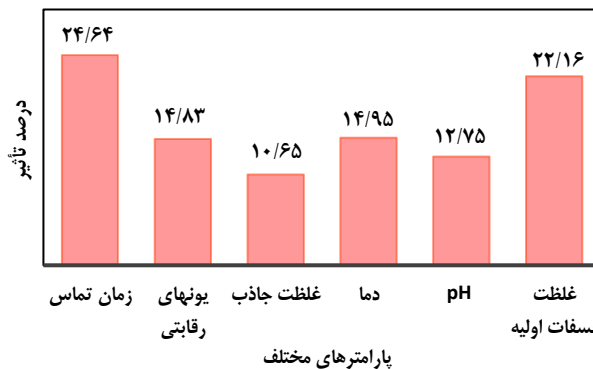
از آنجا که گل قرمز ترکیبی از کانی‌های گوناگون با ZPCهای متفاوت است و این کانی‌ها می‌توانند بار سطحی متفاوتی در pHهای گوناگون داشته باشند بنابراین گل قرمز توانایی جذب انواع آلاینده‌ها را در محدوده وسیعی از pH خواهد داشت [۵۷]. به عنوان مثال در مقایسه با سایر جاذب‌های طبیعی گل قرمز توانسته در محدوده وسیع‌تری از pH آلاینده‌های فسفات را از محلول‌های آبی حذف کند [۳۱]. برای آلاینده آنیونی بور نیز تغییر چندانی در ظرفیت جذب گل قرمز خام در محدوده pH=۲-۷ بوجود نیامده است [۴۶].

غلظت جاذب

با افزایش غلظت جاذب در محلول میزان جذب انواع آلاینده‌ها افزایش پیدا می‌کند، اما معمولاً این روند تا حدی ادامه می‌یابد و با افزایش بیشتر غلظت جاذب در محلول، میزان جذب ثابت می‌ماند [۴۷، ۶۶]. در برخی موارد در مورد گل قرمز این مسأله کمی متفاوت است و با افزایش غلظت آن در محلول، افزایش میزان جذب همچنان ادامه داشته است [۵۷]. البته در مورد برخی آلاینده‌های آنیونی مانند فسفات با افزایش غلظت جاذب، ظرفیت جذب آن کاهش یافته است [۳۴]. علت این امر می‌تواند افزایش سایت‌های جذبی در دسترس گل قرمز مانند گروه‌های هیدروکسیل سطحی با افزایش غلظت آن باشد که ارتباط مستقیمی با افزایش میزان جذب آلاینده‌ها دارد [۴۶، ۶۲]. با افزایش غلظت گل قرمز در محلول، در ابتدا ظرفیت جذب آن به یکباره افزایش می‌یابد. اما افزایش بیشتر غلظت جاذب منجر به کاهش غلظت ماده جذب شونده در محلول و در نتیجه خالی ماندن برخی از سایت‌های جذبی جاذب می‌شود [۶۴]. بنابراین با افزایش بیشتر غلظت جاذب، مقدار ماده جذب شونده به ازای واحد وزن جاذب کاهش می‌یابد [۴۶].

غلظت ماده آلاینده

در برخی از موارد با افزایش میزان غلظت اولیه ماده آلاینده در محلول، میزان جذب آن در همه غلظت‌های جاذب افزایش می‌یابد [۵۶]. به عنوان مثال با افزایش غلظت فسفات در محلول میزان حذف آن توسط گل قرمز فعال شده افزایش یافته و مؤثرترین عامل بر فرآیند جذب سطحی، غلظت اولیه فسفات بوده است [۳۲].



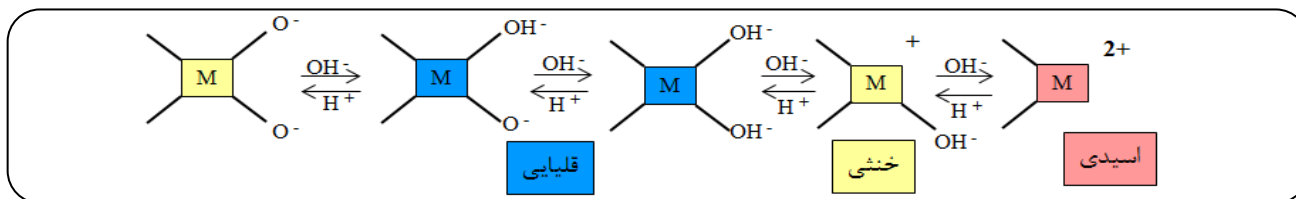
شکل ۷- درصد تأثیر پارامترهای عملیاتی گوناگون بر جذب سطحی فسفات بر سطح گل قرمز فعال شده.

در اثر افزایش دما باشد که موجب کاهش میزان جذب سطحی آن خواهد شد. بنابراین اثر تغییرات دما بر میزان جذب بر روی گل قرمز بستگی به نوع آلاینده و میزان تأثیر هر یک از عوامل یاد شده دارد.

pH

نوع و مقدار بار سطحی جاذب نقش تعیین کننده در میزان جذب انواع آلاینده‌ها توسط یک جاذب دارد. از آنجا که pH محلول یکی از عوامل تعیین کننده بار سطحی جاذب و نقطه بار صفر (ZPC) آن است، بنابراین تغییرات آن نقش مهمی بر میزان جذب آلاینده‌های آبی خواهد داشت [۵۷]. در تحقیقات گوناگون نقطه بار صفر گل قرمز حدوداً در $pH=8/3$ اندازه گیری شده است که به نقطه بار صفر Fe_2O_3 ، Al_2O_3 و TiO_2 به عنوان اکسیدهای اصلی تشکیل دهنده ساختار گل قرمز نزدیک است [۶۵]. از آنجا که در مقادیر pH بالای ZPC جاذب دارای بار منفی می‌شود، میزان جذب آن برای انواع آلاینده‌های آنیونی در این مقادیر pH کاهش می‌یابد [۴۶]. در مورد برخی از آلاینده‌ها مانند فنول یا رنگدانه‌ها که تغییرات pH موجب یونیزاسیون آنها می‌شود، بسته به نوع یون‌های حاصل از آنها، تغییرات pH می‌تواند اثر متفاوتی داشته باشد [۶۲]. البته جذب سطحی گروه‌های کاتیونی یا آنیونی تشکیل شده از یونیزاسیون این نوع آلاینده‌ها نیز به بار سطحی جاذب بستگی داشته که pH عامل تعیین کننده در نوع و میزان این بار سطحی است [۶۳].

در مورد آلاینده‌های آنیونی، از آنجا که pH می‌تواند نقش تعیین کننده در تعیین بار سطحی ذرات جذب شونده، یونیزاسیون محلول و خصوصیات گونه‌های جاذب داشته باشد؛ یکی از مؤثرترین عوامل بر روی میزان جذب سطحی این نوع آلاینده‌ها، pH است. در مورد جذب سطحی فروسیانید توسط گل قرمز فعال شده مؤثرترین پارامتر بر روی فرآیند جذب سطحی، pH پیش بینی شده است [۴۱]. شکل ۸، مکانیسم تغییرات رفتار سطحی جاذب با pH را در فصل مشترک آن با آب نشان می‌دهد. همانطور که از شکل پیداست



شکل ۸ - تغییرات رفتار بار سطحی گل قرمز با تغییر pH.

رسیدن به تعادل جذب، مؤثرترین عامل بر روی میزان جذب است. البته زمان رسیدن به تعادل جذب سطحی در pH های گوناگون، متفاوت است. دلیل این امر می‌تواند حضور نمک‌های محلول اضافی در pH های بالاتر باشد که به عنوان یون‌های رقابتی، سایت‌های جذبی را پر می‌کنند [۵۶].

ابعاد ذرات جاذب

مطالعات زیادی در مورد تأثیر توزیع ابعادی ذرات جاذب گل قرمز بر میزان جذب توسط آن صورت نگرفته است. اگرچه انتظار می‌رود با کاهش ابعاد ذرات جاذب و افزایش سطح ویژه آن، ظرفیت جذب گل قرمز نیز افزایش یابد، اما در برخی از مطالعات نیز عکس این مسأله مشاهده شده است. به عنوان مثال با افزایش ابعاد ذرات گل قرمز، میزان جذب آرسنیک توسط آن افزایش یافته است [۵۷]. یکی از دلایل این امر می‌تواند میزان تخلخل بیشتر ذراتی با ابعاد درشت‌تر باشد که سایت‌های جذبی بیشتری را در اختیار انواع آلاینده‌های محلول در آب قرار می‌دهند. اما در مورد فنول در محدوده ابعادی ۶۳-۷۵ میکرون گل قرمز نسبت به ۷۵-۱۰۰ میکرون، افزایش چشمگیری در میزان حذف فنول از محلول‌های آبی مشاهده می‌شود [۴۷]. این افزایش حتی در مورد ابعاد ۷۵-۱۰۰ میکرون نسبت به ۱۰۰-۱۵۰ میکرون مشاهده شده اما محسوس نبوده است [۶۶]. در تحقیقات دیگر نیز با ریزتر شدن ذرات گل قرمز میزان جذب آن برای آلاینده‌های کروم و سرب افزایش یافته است. دلیل اصلی این افزایش، افزایش سطح ویژه جاذب گل قرمز با کاهش ابعاد آن بوده است [۴۷].

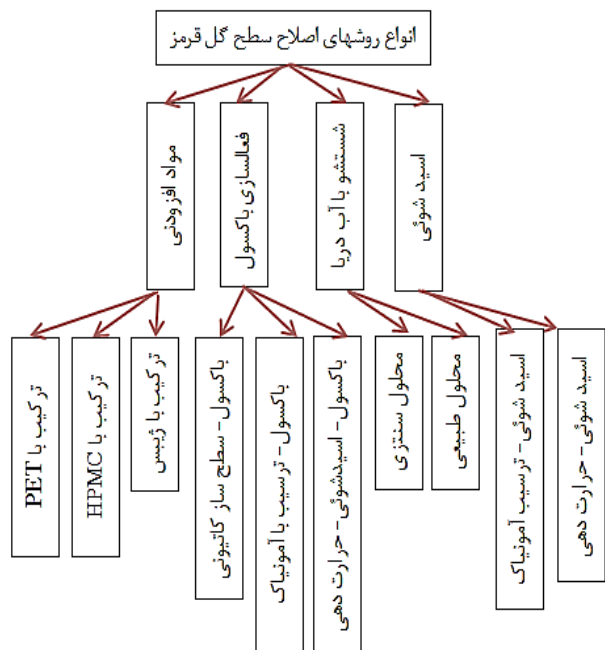
حضور گونه‌های جذب شونده

در پساب‌های صنعتی واقعی همواره علاوه بر آلاینده اصلی، گونه‌های گوناگون دیگری وجود دارند که بر حسب نوع و ظرفیت بار خود می‌توانند تأثیر مثبت یا منفی بر روی میزان جذب آلاینده اصلی داشته باشند. به عنوان مثال در مورد جذب سطحی آرسنات توسط گل قرمز اثر حضور Cl^- ، Ca^{2+} و HCO_3^- نشان داده که افزودن یون Ca^{2+} به محلول موجب افزایش جذب سطحی آرسنات و یون‌های Cl^- و HCO_3^- موجب کاهش جذب آن با گل قرمز خواهد شد [۵۶]. علت این امر را می‌توان اثر منفی یون‌های با بار همانم روی کاهش قدرت جذب گل قرمز دانست. اثر حضور یون‌های NO_3^- ، SO_4^{2-} و PO_4^{3-} بر روی جذب سطحی کروم توسط

علت این امر را می‌توان وجود مکانیسم‌هایی همچون تبادل لیگاند دانست که امکان افزایش ظرفیت جذب را در غلظت‌های بالا، در مورد آلاینده‌های آبیونی فراهم می‌سازند. این در حالیست که در مورد انواع آلاینده‌های فلزی تأثیر افزایش غلظت ماده آلاینده می‌تواند متفاوت باشد. در مورد آلاینده کروم با افزایش غلظت گل قرمز در محلول، درصد جذب آن افزایش اما با افزایش غلظت ماده جذب شونده میزان حذف آن کاهش یافته است [۵۰]. این امر نشان دهنده آن است که میزان جذب برخی از آلاینده‌ها بر روی گل قرمز بیشتر تابع سایت‌های پیوندی در دسترس گل قرمز بوده است. این تأثیر در مورد اکثر آلاینده‌های فلزی قابل مشاهده است. علت این امر می‌تواند این باشد که جذب سطحی این نوع آلاینده‌ها بر روی سطح گل قرمز منحصر به اندرکنش الکترواستاتیک بین یون‌های با بار مخالف است. حتی در مورد برخی از آلاینده‌های فلزی مانند مولیبدن، وانادیم و آرسنات استفاده از گل قرمز به عنوان جاذب نشان داده که با افزایش غلظت هر یک از این آلاینده‌ها در محلول، درصد حذف هر یک از آنها کاهش یافته است [۶۷] که این می‌تواند فرضیه گفته شده را تقویت کند. بنابراین گل قرمز در مورد برخی از آلاینده‌ها فقط در غلظت‌های پایین آلاینده می‌تواند مؤثر باشد.

زمان جذب

حذف بیشتر آلاینده‌های آب توسط گل قرمز در مراحل اولیه جذب بسیار سریع اتفاق می‌افتد [۶۰]. پس از اندرکنش سریع اولیه ماده جذب شونده با جاذب، فرآیند جذب سطحی تا رسیدن به نقطه تعادل با نرخی آرام و به سختی ادامه پیدا می‌کند [۳۱، ۳۷]. در برخی موارد فرآیند جذب سطحی آلاینده‌ها بر روی سطح گل قرمز همواره به صورت آرام و پیوسته ادامه خواهد داشت که به نوع لایه پوششی ماده جذب شونده بر روی سطح جاذب بستگی دارد [۶۸]. به عنوان مثال در مورد جذب سطحی آلاینده بور توسط گل قرمز خام، پس از زمان ۲۰ دقیقه واکنش جذب سطحی به حالت تعادل رسیده است [۴۶]. در مورد برخی دیگر از آلاینده‌ها زمان رسیدن به تعادل جذب بیشتر (آرسنیک سه و پنج ظرفیتی به ترتیب ۴۵ و ۹۰ دقیقه) بوده است [۶]. اما در برخی موارد مرحله تعادل نسبی و رسیدن به ماکزیمم جذب، پس از گذشت زمان طولانی (۶ ساعت) حاصل شده است [۳۱]. در مورد این آلاینده‌ها داشتن زمان کافی جهت



شکل ۹- انواع روش های اصلاح سطح گل قرمز.

با محیط زیست را ممکن می سازد. آزاد شدن سدیم که به صورت شیمیایی جذب شده، خنثی سازی حالت قلیایی گل قرمز و غیر محلول شدن فلزات سمی در این pH از جمله دلایل انجام این فعال سازی است. این روش موجب افزایش ظرفیت جذب از 0.44 mg/g به 2.95 mg/g برای گل قرمز فعال شده با اسید و آمونیاک شده است. همچنین فضای سطحی از 26.75 mg/g به 101.99 mg/g افزایش یافته است [۷۲].

استفاده از روش ترکیبی اسیدشوئی - حرارت دهی یک روش رایج اصلاح سطح گل قرمز است. در طول فرآیند حرارت دهی و اسید شوئی هنگامیکه غلظت اسید، دمای فعال سازی و یا زمان واکنش افزایش می یابد، فازهای فعال سطحی کلسیت و هماتیت روی سطح گل قرمز خام به صورت محلول درمی آید. افزایش مقدار عناصر Ca، Fe و Al در محلول باقیمانده این مسأله را تأیید می کند. حذف این عناصر ممکن است منجر به کاهش مقدار جذب آلاینده ها توسط گل قرمز شود. بنابراین انتخاب غلظت اسید، دما و زمان اسیدشوئی مناسب در این روش اهمیت بسزایی دارد.

روش شستشو با آب دریا

شستشوی گل قرمز با آب دریا موجب جایگزینی یون های سدیم با کلسیم و منیزیم می شود. طی این فرآیند pH بالای گل قرمز تا حد زیادی کاهش و قابلیت هدایت الکتریکی آن افزایش می یابد که باعث افزایش قدرت جذب گل قرمز و کاهش اثرات زیست محیطی آن خواهد شد [۷۰، ۷۵]. اضافه کردن آب دریا به گل قرمز موجب

گل قرمز نشان داد که افزایش این یون ها در محلول موجب کاهش جذب کروم خواهد شد. اثر افزایش این یون ها به محلول به ترتیب $\text{PO}_4^{3-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^-$ است [۶۸]. بنابراین می توان گفت با افزایش ظرفیت آنیونی گونه های گوناگون رقابتی، اثر آنها بر روی میزان حذف یون های با بار همانم بیشتر شده است.

درصد حذف فنول از محلول های آبی در حضور نیترات و سولفات به ترتیب از ۶۶٪ به ۳۲٪ و ۱۵٪ کاهش یافته است. به نظر می رسد کمپلکس لیگاند های درون و برون محیطی آنیونی می توانند جایگزین انواع آلاینده ها بر روی سایت های فعال جذبی گل قرمز شوند. از آنجا که سولفات قادر به تشکیل هر دو نوع کمپلکس درون و برون محیطی است، کاهش درصد جذب فنول توسط گل قرمز در حضور این یون بیشتر بوده است [۶۲]. اثر یون سیترات در نسبت های گوناگون، بر روی جذب سطحی نیکل توسط گل قرمز نشان می دهد کارایی فرآیند جذب سطحی در pH های اسیدی کاهش می یابد، اما این اثر کاهش pH های بالاتر حذف می شود. با افزایش غلظت یون سیترات، به علت تشکیل کمپلکس بین نیکل و سیترات، حذف فلز نیکل در کل محدوده های pH کاهش می یابد [۴۸، ۴۹].

انواع روش های بهبود خواص جذبی گل قرمز

از آنجا که گل قرمز و محلولی که در تماس با آن قرار می گیرد دارای pH بسیار بالا (بالتر از ۱۳) است، همواره از روش های گوناگون اصلاح سطح برای کاهش این pH استفاده شده است. علاوه بر آن گل قرمز خام، ظرفیت جذب مناسبی برای جذب سطحی انواع آلاینده ها به خصوص انواع آنیونی ندارد [۶۹-۷۱]. بنابراین برای بهبود خواص جذبی گل قرمز و سطح ویژه گل قرمز، از انواع روش های گوناگون اصلاح سطح (شکل ۹) استفاده شده است.

روش اسید شوئی

یکی از روش های آماده سازی گل قرمز به عنوان جاذب، روش شستشو با اسید های گوناگون است. شستشوی گل قرمز با اسید منجر به تشکیل مواد آمورف و نیمه آمورف Fe و Al در سطح گل قرمز می شود. نتایج BET نیز نشان می دهد سطح ویژه پس از اسید شوئی از $40.6 \text{ m}^2/\text{g}$ به $80.6 \text{ m}^2/\text{g}$ افزایش یافته است [۳۵]. استفاده از اسید کلریدریک ۶ مولار منجر به تشکیل رسوب سفید رنگ با pH نهایی ۸/۶ خواهد شد [۷]. این روش توانسته ظرفیت جذب سیانید توسط گل قرمز خام را از 0.44 mg/g به 6.84 mg/g افزایش دهد [۴۲]. در مورد فسفات، این افزایش از 85 mg/g به 202.9 mg/g بوده است [۶۴].

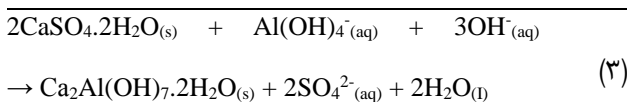
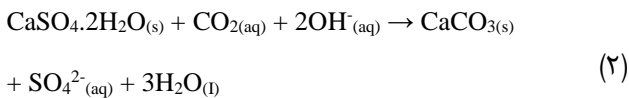
استفاده از آمونیاک بعد از اسید شوئی موجب تعدیل pH از حدود ۳ به ۸-۸/۵ می شود که استفاده از یک جاذب خنثی و سازگار

اما ظرفیت جذب سیانید از $0/44 \text{ mg/g}$ به $12/4 \text{ mg/g}$ افزایش یافته است [۶۹]. همچنین گل قرمز فعال شده به این روش می‌تواند حدوداً ۴ برابر گل قرمز خام، کروم چهار ظرفیتی را جذب کند. در شرایط بهینه ظرفیت جذب به $22/2 \text{ mg/g}$ افزایش می‌یابد [۷۳، ۵۱].

روش ترکیب با مواد فعال کننده

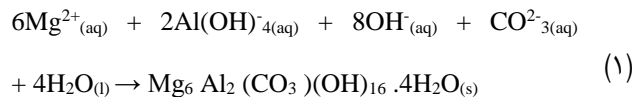
افزودن برخی مواد به گل قرمز می‌تواند با تشکیل سایت‌های فعال سطحی موجب افزایش ظرفیت جذب و بهبود خواص جذبی آن شود. از جمله این مواد می‌توان به ژلیس، PET ، HPMC ، کامپوزیت نانولوله‌های کربنی گل قرمز و انواع سطح سازهای کاتیونی اشاره کرد.

اضافه کردن ژلیس به محلول قلیایی گل قرمز موجب انحلال یون Ca^{2+} می‌شود. این یون‌ها به سرعت با یون‌های کربنات موجود در محلول واکنش داده و به شکل کلسیت رسوب می‌کنند. بنابراین به ازای رسوب هر مول کلسیت، دو مول یون OH^- مصرف شده و محلول قلیایی گل قرمز خنثی می‌شود. با رسوب یون‌های کربنات از محلول، سایت‌های جذب اضافی بیشتری در دسترس آلاینده‌ها قرار می‌گیرند. این سایت‌ها می‌توانند منجر به حذف عناصر سمی موجود در محلول شوند. در واکنش‌های ۲ و ۳ این فرآیندها نشان داده شده‌اند. با استفاده از این روش ۸۶٪ آلاینده‌های آنیونی از محلول حاوی آنها حذف شده‌اند [۷۴ و ۷].



نتایج آنالیزهای ترکیب گل قرمز با PET نشان می‌دهند که فاز اصلی تشکیل شده دهنده گل قرمز ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) به شکل $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ در می‌آید. در این حالت آهن اکسید موجود می‌تواند فعالیت بالاتری را در مقایسه با گل قرمز خام برای واکنش جذب سطحی داشته باشد. در واقع PET نقش کاتالیستی را برای گل قرمز ایفا می‌کند و با ترکیب آن با گل قرمز حدوداً ۸۰٪ آلاینده متیلن آبی رنگ توسط گل قرمز جذب می‌شود [۷۵]. ژل هیدروکسی پروپیل متیل سلولز (HPMC) برای افزایش قدرت اتصال گل قرمز به آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. این ترکیب می‌تواند سطوح اضافی جاذب را به حفرات جذب کننده، تبدیل کند. ماکزیمم ظرفیت جذب سولفات در شرایط بهینه با این نوع جاذب به $86/69 \text{ mg/g}$ افزایش یافته است [۷۶].

افزودن یون Mg^{2+} به محلول و شکل‌گیری فازهای هیدروکسید دو لایه‌ای Mg/Al (هیدروتالسیت $(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$) می‌شود. کانی‌های هیدروکسید دولایه‌ای دارای یک سایت درون لایه‌ای هستند که با آنیون‌هایی مانند کربنات یا سولفات اشغال می‌شود که واکنش آن طبق واکنش ۱ است [۷]. در واقع خنثی سازی گل قرمز با آب دریا موجب افزایش سایت‌های جذبی و ظرفیت تبادل آنیونی آن می‌شود [۷۱]، که این سایت‌ها می‌تواند توسط اکسی آنیون‌های سمی مانند آرسنیک و وانادیوم نیز پر شده و غلظت آنها را در محلول کاهش دهند [۷].



محصول بدست آمده با این روش باکسول نامیده می‌شود که pH آن به حدود $8/2-8/6$ می‌رسد. افزایش سطح ویژه به حدود $100 \text{ m}^2/\text{g}$ نیز از دیگر مزایای استفاده از این روش است. جذب سطحی فسفات توسط باکسول می‌تواند با مکانیسم تبادل لیگاند توجیه شود. توسط این روش ظرفیت جذب سیانید با توسط گل قرمز از $0/44 \text{ mg/g}$ به $2/5 \text{ mg/g}$ افزایش یافته است [۷۱]. همچنین باکسول پس از حرارت دهی در مقایسه با گل قرمز حرارت دهی شده، توانسته حدوداً دو برابر بیشتر غلظت آلاینده‌های فلزی مانند آرسنات، مولیبدن و وانادیم را در محلول حاوی آنها کاهش دهد [۶۷].

روش‌های فعال سازی ترکیبی با باکسول

اگرچه شستشوی گل قرمز با آب دریا سبب کاهش pH قلیایی آن شده و خواص جذبی آنرا بهبود می‌بخشد؛ اما معمولاً برای افزایش ظرفیت جذب باکسول از روش‌های دیگر به همراه آن استفاده می‌شود. از جمله این روش‌ها روش اسید شویی- حرارتی، روش رسوب‌دهی با آمونیاک و استفاده از سطح سازهای کاتیونی است. اسیدشویی یک روش مفید برای افزایش ظرفیت جذب فسفات توسط باکسول است. ماکزیمم ظرفیت جذب فسفات برای باکسول فعال سازی شده با اسید کلریدریک در غلظت اسید ۱۰ مولار، دمای ۴۱ درجه سلسیوس و زمان ۵/۶ ساعت و برابر $55/72 \text{ mg/g}$ بوده است [۷۱].

از آنجا که سطح باکسول دارای بار منفی است، قدرت جذب آن برای آلاینده‌های آنیونی کاهش می‌یابد. به همین دلیل استفاده از سطح سازهای کاتیونی برای اصلاح سطح باکسول، روشی است که موجب کاهش نیروی دافعه بین باکسول و این نوع آلاینده‌ها می‌شود. این سطح سازها معمولاً در غلظت‌های فوق بحرانی مورد استفاده قرار می‌گیرند. با استفاده از این روش سطح ویژه کاهش یافته

(۱) Poly Ethylene Terephthalate

(۲) Hydroxy Propyl Methyl Cellulose

جدول ۷ - انواع روش‌های اصلاح سطح گل قرمز و کاربردهای آنها.

مراجع	ظرفیت جذب	آلاینده	نوع روش	روش اصلاح سطح
[۶۹، ۱۹]	سطح ویژه از $14 \text{ m}^2/\text{gr}$ به $15/69 \text{ m}^2/\text{gr}$	فسفات و متیلن	-	حرارت دهی
[۱۹]	ظرفیت جذب $6/84 \text{ mg/g}$ به $5/86 \text{ mg/g}$	متیلن	اسید رقیق	اسید شوئی
[۳۵]	سطح ویژه از $40 \text{ m}^2/\text{gr}$ به $80 \text{ m}^2/\text{gr}$ و ظرفیت جذب $492/4 \text{ mg/g}$	فسفات	اسید غلیظ	
[۶۹]	سطح ویژه از $14 \text{ m}^2/\text{g}$ به $21/7 \text{ m}^2/\text{g}$	فسفات	-	حرارتی - اسید شوئی
[۷۲]	تنظیم و خنثی سازی pH محلول گل قرمز افزایش سطح ویژه	سیانید	آب دریای طبیعی	شستشو با آب دریا
[۷۱، ۷]	درصد حذف ۴۹٪ فسفات	فسفات	محلول سنتزی	
[۷۱]	ظرفیت جذب $55/72 \text{ mg/g}$	فسفات	اسید شوئی - حرارتی	فعال سازی باکسول
[۷۲]	خنثی سازی حالت قلیایی گل قرمز غیر محلول شدن فلزات سمی در این مقدار pH	سیانید	رسوب دهی با آمونیاک	
[۷۲]	کاهش نیروی دافعه بین جاذب باکسول و آلاینده‌های آنیونی	سیانید	سطح سازهای کاتیونی CTAB	
[۷]	خنثی سازی محلول گل قرمز در دسترس قرار گرفتن سایت‌های جذب اضافی	آرسنیک و وانادیوم	ژپیس	ترکیب با مواد افزودنی
[۷۵]	تشکیل Fe^{3+} موجود در Fe_3O_4 و فعالیت بالاتر در مقایسه با گل قرمز خام	متیلن	PET	
[۷۶]	ماکزیمم ظرفیت جذب $86/69 \text{ mg/g}$ افزایش حجم کلی منافذ از $0/0056 \text{ cm}^3/\text{g}$ به $0/0375 \text{ cm}^3/\text{g}$	فسفات	HPMC	
[۷۶]	سطح ویژه بالا، ساختار متخلخل و ظرفیت جذب بالا	سرب	کامپوزیت لوله‌های نانو کربنی	
[۵۱]	سطح ویژه از $16/4 \text{ m}^2/\text{g}$ به $25/7 \text{ m}^2/\text{g}$ ظرفیت جذب $22/2 \text{ mg/g}$	کروم	سطح سازهای کاتیونی	

از طرفی نیز گل قرمز در صنایع گوناگون کاربردهای فراوانی مانند انواع افزودنی‌ها در مواد ساختمانی و تولید سرامیک، رنگ‌ها و رنگدانه‌ها، کامپوزیت‌ها، بازیابی فلزات، تصفیه پساب‌ها و گازها، حذف مواد آلاینده از خاک و به عنوان کواگولانت و کاتالیست دارد [۳، ۴].

یکی از مهم‌ترین کاربردهای گل قرمز کاربرد آن به عنوان جاذب است. ساختار ژئولیتی، سطح ویژه بالا و وجود سایت‌های فعال جذب بر روی گل قرمز، کاربرد آنرا به عنوان یک جاذب بالقوه و ارزان مطرح می‌کند [۴، ۲۲]. آلاینده‌های آنیونی، فلزی و ارگانیک، انواع آلاینده‌های آبی جذب شده توسط گل قرمز هستند. بررسی‌ها نشان می‌دهند که مکانیسم جذب سطحی آلاینده‌های آنیونی توسط گل قرمز از نوع مکانیسم تبادل لیگاند و اندرکنش‌های الکترواستاتیک است [۳، ۳۱]. این امر موجب شده تا گل قرمز نسبت به سایر جاذب‌ها، نسبت به تغییرات pH حساسیت کمتری داشته باشد. در مورد آلاینده‌های آنیونی، عدم جذب سطحی در pHهای قلیایی می‌تواند به دلیل رقابت آنیون‌های هیدروکسید در این pHها برای جذب توسط گل قرمز باشد [۴۲]. در میان انواع آلاینده‌ها گل قرمز جاذب مؤثرتری برای جذب سطحی آلاینده‌های فلزی نسبت به انواع آنیونی است. دلیل این امر می‌تواند بار سطحی منفی گل قرمز باشد [۴۶، ۶۵]. البته تشکیل کمپلکس‌های سطحی با آزاد شدن

استفاده از لوله‌های نانوکربنی (CNT^۱) با سطح ویژه، ساختار متخلخل و ظرفیت جذب بالا با روش تهیه CVD^۲ با گل قرمز نیز مورد استفاده قرار گرفته است. این روش یک روش ساده و کم هزینه برای سنتز لوله‌های نانو کربنی در مقایسه با سایر روش‌ها است [۷۶]. استفاده از سطح سازهای کاتیونی نیز روش دیگری برای اصلاح سطح گل قرمز به خصوص در مورد جذب سطحی انواع آلاینده‌های آنیونی است. استفاده از ترکیب گل قرمز با CTAB موجب افزایش سطح ویژه گل قرمز از $16/4 \text{ m}^2/\text{g}$ به $25/7 \text{ m}^2/\text{g}$ شده است [۵۱]. در جدول ۷ مقایسه‌ای بین انواع روش‌های اصلاح سطح گل قرمز و تأثیر آن بر ظرفیت جذب انواع آلاینده‌های زیست محیطی انجام شده است.

نتیجه گیری

گل قرمز و آبی که در تماس با آن قرار می‌گیرد به علت قلیائیت بالا، ریز دانه بودن و قابلیت انحلال برای فلزات سمی اثرات زیست محیطی فراوانی به دنبال دارد [۴، ۶]. البته ساختار انواع گل قرمز متفاوت است و به عواملی همچون طول زمان ذخیره سازی و نوع فرآیند تولید گل قرمز وابسته است. نتایج نشان می‌دهند که با گذشت زمان، pH گل قرمز و قابلیت تبادل کاتیونی آن کاهش می‌یابد [۲، ۳].

(۱) Carbon Nanotubes

(۲) Chemical Vapor Deposition

انواع روش‌های اصلاح سطح از جمله روش اسید شوئی، شستشو با آب دریا، حرارت دهی و ترکیب با مواد افزودنی، برای کاهش pH و بهبود خواص جذبی گل قرمز مورد استفاده قرار می‌گیرند. روش اسید شوئی با افزایش سطح ویژه و کاهش pH گل قرمز منجر به افزایش ظرفیت جذب گل قرمز می‌شود [۳۵، ۷۲]. البته در این روش غلظت اسید، دما و زمان اسید شوئی بر روی میزان جذب بسیار مؤثرند [۶۴]. روش شستشو با آب دریا نیز با تشکیل فازهای هیدروکسید دولایه‌ای منجر به افزایش قدرت جذبی گل قرمز می‌شوند. همچنین با خنثی سازی pH گل قرمز، اثرات زیست محیطی آنرا کاهش می‌دهند [۷، ۲۵، ۷۰]. به علت بار سطحی منفی باکسول و ظرفیت جذب پایین آن، این روش در مورد آلاینده‌های آنیونی معمولاً به صورت ترکیبی با سایر روش‌های فعال سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷۱]. سایت‌های جذبی بیشتر بر روی سطح جذب شده و قدرت جذب آنرا بهبود می‌بخشند [۷۵، ۷۶].

پروتون از سطح گل قرمز، مکانیسم جذب سطحی غالب آلاینده‌های فلزی در سطح گل قرمز است [۵۳، ۵۷]. در شرایط بهینه جذب، گل قرمز توانسته موفق به حذف ۹۰-۱۰۰٪ فلزات سنگین از پساب‌های واقعی شود [۱، ۵۷].

در میان عوامل مؤثر بر جذب سطحی انواع آلاینده‌ها توسط گل قرمز، دما و pH محلول، غلظت جاذب، زمان جذب سطحی و ابعاد ذرات جاذب از جمله مهم‌ترین عوامل مؤثر بر میزان جذب سطحی بوده‌اند. در اکثر موارد افزایش دما منجر به افزایش نرخ نفوذ آلاینده‌ها در حفرات جاذب و تحرک گونه‌های گوناگون آن شده و به این ترتیب موجب افزایش میزان جذب ماده آلاینده شود [۶۳، ۶۴]. pH مهم‌ترین عامل در تعیین بار سطحی جاذب است، بنابراین نقش تعیین کننده‌ای در میزان جذب دارد اما از آنجا که گل قرمز ترکیبی از انواع اکسیدهای فلزی با PZCهای متفاوت است؛ در محدوده وسیعی از pH می‌تواند جاذب مناسبی برای انواع آلاینده‌ها باشد [۳۱، ۵۷]. با افزایش غلظت گل قرمز در محلول به علت افزایش سایت‌های در دسترس مانند گروه‌های هیدروکسیل، میزان جذب افزایش می‌یابد اما با افزایش بیشتر غلظت آن و خالی ماندن برخی از این سایت‌ها، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد [۴۷، ۶۶]. در مورد زمان جذب توسط گل قرمز باید گفت معمولاً فرآیند جذب سطحی در مراحل اولیه آن بسیار سریع اتفاق می‌افتد اما با گذشت زمان بیشتر تا رسیدن به تعادل جذب روندی آرام خواهد داشت [۳۱، ۳۷]. کاهش ابعاد ذرات گل قرمز نیز تا حدی منجر به افزایش سطح ویژه و ظرفیت جذب آن خواهد شد [۴۷، ۵۷].

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۱/۰۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۵/۲۹

مراجع

- [1] Lopez E., Soto B., Arias M., Nunez A., Rubinos D., Barral M. T., *Adsorbent Properties of Red Mud and Its Use for Wastewater Treatment*. *Wat. Res.* **32(4)**: 1314-1322 (1998).
- [2] Liu Y., Lin Ch., Wu Y., *Characterization of Red Mud Derived from a Combined Bayer Process and Bauxite Calcination Method*. *Journal of Hazardous Materials*. **146(1-2)**: 255-261 (2007).
- [3] Liu Y., Naidu R., Ming H., *Red Mud as an Amendment for Pollutants in Solid and Liquid Phases*. *Geoderma*. **163(1-2)**: 1-12 (2011)
- [4] Wang Sh., Ang H.M., Tade M.O., *Novel Applications of Red Mud as Coagulant, Adsorbent and Catalyst for Environmentally Benign Processes*. *Chemosphere*. **72(11)**: 1621-1635 (2008).
- [5] He J., Jie Y., Zhang J., Yu Y., Zhang G., *Synthesis and Characterization of Red Mud and Rice Husk Ash-Based Geopolymer Composites*. *Cement & Concrete Composites*. **37(1)**: 108-118 (2013).
- [6] Sushil S., Batra V. S., *Catalytic Applications of Red Mud, an Aluminum Industry Waste: A Review*, *Applied Catalysis B: Environmental*. **81(1-2)**: 64-77 (2008).

- [7] Burke I. T., Peacock C. L., Lockwood C. L., Stewart D. I., Mortimer R. J. G., Ward M. B., Renforth P., Gruiz K., Mayes W. M., [Behavior of Aluminum, Arsenic, and Vanadium During the Neutralization of Red Mud Leachate by HCl, Gypsum, or Seawater](#). *Environmental science & technology*. **47(12)**: 6527-6535 (2013).
- [8] Fuhrmana H. G., Bregnhøja H., McConchie D., [Arsenate Removal from Water using Sand-Red Mud Columns](#). *Water Research*. **39(13)**: 2944-2954 (2005).
- [9] Pradhan J., Das J., Das S., Thakur J., [Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution using Activated Red Mud](#). *J. Colloid Interf. Sci.* **204 (1)**: 169-172 (1998).
- [10] Cengeloglu Y., Kir E., Ersoz M., [Removal of Fluoride from Aqueous Solution by using Red Mud](#). *Separation and Purification Technology*. **28(1)**: 81-86 (2002).
- [11] Kazemi N. M., Asadi A., [Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution Using Zn₂\(Bdc\)₂\(Dabco\) Metal-Organic Framework and Its Polyurethane Nanocomposite](#). *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **41(12)**: 4026-4038 (2022).
- [11] Apak R., Gucl K., Turgut M.H., [Modeling of Copper\(II\), Cadmium\(II\), and Lead\(II\) Adsorption on Red Mud](#). *Journal of Colloid and Interface Science*. **203(1)**: 122-130 (1998).
- [12] Guclu K., Apak R., [Modeling of Copper \(II\), Cadmium \(II\), and Lead \(II\) Adsorption on Red Mud from Metal-EDTA Mixture Solutions](#). *Journal of Colloid and Interface Science*. **228(2)**: 238-252 (2000).
- [13] Gupta V.K., Gupta M. Sharma S., [Process Development for the Removal of Lead and Chromium from Aqueous Solutions using Red Mud—an Aluminum Industry Waste](#). *Water Res.* **35(5)**: 1125-1134 (2001).
- [14] Apak R., Tutem E., ugul M. H., Hizal J., [Heavy Metal Cation Retention by Unconventional Sorbents \(Red Muds and Fly Ashes\)](#). *Water Research*. **32(2)**: 430-440 (1997).
- [15] Cengeloglu Y., Tor A., Ersoz M., Arslan G., [Removal of Nitrate from Aqueous Phase by using Red Mud](#), *Separation and Purification Technology*. **51(3)**: 374-378 (2006).
- [16] Altundogan H.S., Altundogan S., Tumen F., Bildik M., [Arsenic Adsorption from Aqueous Solutions by Activated Red Mud](#). *Waste Management*. **22(3)**: 357-363 (2002).
- [17] Genc H., Tjell J.C., McConchie D., Schuiling R.D., [Adsorption of Arsenate from Water Using Neutralized Red Mud](#). *Journal of Colloid and Interface Science*. **264(2)**: 327-334 (2003).
- [18] Genc H., Tjell J.C., [Effects of Phosphate, Silicate, Sulphate, and Bicarbonate on Arsenate REMOVAL using Activated Seawater Neutralized Red Mud \(Bauxsol\)](#). *Journal de Physique IV*. **107(1)**: 537-540 (2003).
- [19] Deihimi N., Irannajad M., Rezai B., [Characterization Studies of red Mud Modification Processes as Adsorbent for Enhancing Ferricyanide Removal](#), *journal of Environmental Management*. **206**: 266-275 (2018).
- [20] Tor A., Cengeloglu Y., Aydin M.E., Ersoz M., [Removal of Phenol from Aqueous Phase by using Neutralized Red Mud](#), *Journal of Colloid and Interface Science*. **300(2)**: 498-503 (2006).

- [21] Motakef Kazemi N., Nassaj N., [Starch Nanocomposite Containing Hydroxyapatite and Eggshell for Absorbing Methylene Blue Dye from Aqueous Solution](#). *Anal. Methods Environ. Chem. J.* **6(3)**: 54-66 (2023).
- [22] Asadollahi T., Kazemi N. M., Halajian S., [Alginate–zein Composite Modified with Metal Organic Framework for Sulfasalazine Delivery](#). *Chemical paper.* **78**: 565-575 (2024).
- [23] Liu W., Yang J., Xiao B., [Application of Bayer Red Mud for Iron Recovery and Building Material Production from Alum Silicate Residues](#). *Journal of Hazardous Materials.* **161(1)**: 474-478 (2009).
- [24] Petropulu M.O., Lyberopulu Th., Ochsenkiihn K.M., Parissakis G., [Recovery of Lanthanides and Yttrium from Red Mud by Selective Leaching](#). *Analytica Chimica Acta.* **319(1-2)**: 249-254 (1996).
- [25] Brunori C., Cremisini C., Massanisso P., Pinto V., Torricelli L., [Reuse of a Treated Red Mud Bauxite Waste: Studies on Environmental Compatibility](#). *Journal of Hazardous Materials B.* **11(7)**: 55-63 (2005).
- [26] Salman M.S., [Removal of Sulfate from Wastewater by Activated Carbon](#). *Al-Khwarizmi Engineering Journal.* **5(3)**: 72-76 (2009).
- [27] Namasivayam Ch., Sureshkumar M. V., [Removal of Sulfate from Water and Wastewater by Surfactant Modified Coir Pith, an Agricultural Solid ‘Waste’ by Adsorption Methodology](#). *J. Environ. Eng. Manage.* **17(2)**: 129-135 (2007).
- [28] Turner L.J., Kramer J.R., [Sulfate Ion Binding on Goethite and Hematite](#). *Soil Science.* **152(3)**: 226-230 (1991).
- [29] Fukushi K., Aoyama K., Yang Ch., Kitadai N., Nakashima S., [Surface Complexation Modeling for Sulfate Adsorption on Ferrihydrite Consistent with in Situ Infrared Spectroscopic Observations](#). *Applied geochemistry.* **36**: 92-103 (2013).
- [30] Pradhan J., Das J., Das S. Thakur R. S., [Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution using Activated Red Mud](#). *Journal of colloid and interface science.* **204(1)**: 169-172 (1998).
- [31] Cengeloglu Y., Tor A., Ersoz M., Arslan G., [Removal of Nitrate from Aqueous Solution by using Red Mud](#). *Separation and Purification Technology.* **51(3)**: 374-378 (2006).
- [32] Zhao Y., Wang J., Luan Z., Peng X., Liang Z., Shi L., [Removal of Phosphate from Aqueous Solution by Red Mud using a Factorial Design](#). *Journal of Hazardous Materials.* **165(1-3)**: 1193-1199 (2009).
- [33] Li Y., Liu C., Luan Z., Peng X., Zhu C., Chen Z., Zhang Z., Fan J., Jia Z., [Phosphate Removal from Aqueous Solutions using Raw and Activated Red Mud and Fly Ash](#). *Journal of Hazardous Materials B1.* **37(1)**: 374-383 (2006).
- [34] Altundoğan H. S., Tümen F., [Removal of Phosphates from Aqueous Solutions by using Bauxite. I: Effect of PH on the Adsorption of Various Phosphates](#). *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* **77(1)**: 77-85 (2002).

- [35] Ye J., Cong X., Zhang P., Zeng G., Hoffmann E., Wu Y., Zhang H., Fang W., [Operational Parameter Impact and Back Propagation Artificial Neural Network Modeling for Phosphate Adsorption Onto Acid-Activated Neutralized Red Mud](#). *Journal of Molecular Liquids*. **216**: 35-41 (2016).
- [36] Ye J., Cong X., Zhang P., Hoffmann E., Zeng G., Liu Y., Fang W., Wu Y., Zhang H., [Interaction Between Phosphate and Acid-Activated Neutralized Red Mud During Adsorption Process](#). *Applied Surface Science*. **356**: 128-134 (2015).
- [37] Zhao Y., Yue Q., Li Q. Xu., X Yang., Z Wang., X Gao., B Yu., [Characterization of Red Mud Granular Adsorbent \(RMGA\) and Its Performance on Phosphate Removal from Aqueous Solution](#). *Chemical Engineering Journal*. **193**: 161-168 (2012).
- [38] Chang-jun L., Yan-zhong L., Zhao-kun L., Zhao-yang C., Zhong-guo Z., Zhi-ping J. [Adsorption Removal of Phosphate from Aqueous Solution by Active Red Mud](#). *Journal of Environmental Sciences*. **19(10)**: 1166-1170 (2007).
- [39] Engeloglua Y. C., Kir E., Ersoz M., [Removal of Fluoride from Aqueous Solution by using Red Mud](#). *Separation and Purification Technology*. **28(1)**: 81-86 (2002).
- [40] Tor A., Danaoglu N., Arslan G., Cengeloglu Y., [Removal of Fluoride from Water by using Granular Red Mud: Batch and Column Studies](#). *Journal of hazardous materials*. **164(1)**: 271-278 (2009).
- [41] Deihimi N., Irannajad M., Rezai B., [Prediction of Removal Percentage and Adsorption Capacity of Activated Red Mud for Removal of Cyanide by Artificial Neural Network](#). *Geosystem Engineering*. **21(5)**: 273-281 (2018).
- [42] Deihimi N., Irannajad M., Rezai B., [Removal of Ferricyanide Ions from Aqueous Solutions using Modified Red Mud with Cetyl Trimethylammonium Bromide](#). *Environmental earth sciences*. **78(6)**: 187-195 (2019).
- [43] Cengeloglu Y., Tor A., Arslan G., Ersoz M., Gezgin S., [Removal of Boron from Aqueous Solution by using Neutralized Red Mud](#). *Journal of Hazardous Materials*. **142(1-2)**: 412-417 (2007).
- [44] Ho G. E., Mathew K., Gibss R. A., [Nitrogen and Phosphorus Removal from Sewage Effluent in Amended Sand Columns](#). *Water Research*. **26(3)**: 295-300 (1992).
- [45] Yi Z., Shibin X., Dandan K., Dong X., Lingwei K., Feng H., Zhenbin W., [Phosphorus Removal from Domestic Sewage by Adsorption Combined Photocatalytic Reduction with Red Mud](#). *Desalination and Water Treatment*. **51(37-39)**: 7130-7136 (2013).
- [46] Fortin J., Karam A., [Phosphorus Sorption by Red Mud Residue as Affected by Concentration and Reaction Time \[Aluminium Production Residues-Canada\]](#). *Agrochimica (Italy)*. (2001).
- [47] Gupta V. K., Gupta M., Sharma S., [Process Development for the Removal of Lead and Chromium from Aqueous Solutions using Red Mud \(an Aluminum Industry Waste\)](#). *Water Research*. **35(5)**: 1125-1134 (2001).

- [48] Smiciklas I., Smiljanic S., Grujic A. P., Ivanovic M. S., Antonovic D., **The Influence of Citrate Anion on Ni (II) Removal by Raw Red Mud from Aluminum Industry**. *Chemical Engineering Journal*. **214**: 327-335 (2013).
- [49] Zouboulis A. I., Kydros K. A., **Use of Red Mud for Toxic Metals Removal: The Case of Nickel**. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. **58(1)**: 95-101 (1993).
- [50] Pradhan J., Das S. N., Thakur R. S., **Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by using Activated Red Mud**. *Journal of Colloid, and Interface Science*. **217(1)**: 137-141 (1999).
- [51] Ding Li D., Li Y., Chang L., Rao Z., Lu Z. L., **Removal of Hexavalent Chromium by using Red Mud Activated with Cetyltrimethylammonium Bromide**. *Environmental technology*. **36(9-12)**: 1084-1090 (2015).
- [52] Sahu M. K., Mandal S., Dash S. S., Badhai P., Patel R. K., **Removal of Pb (II) from Aqueous Solution by Acid Activated Red Mud**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **1(4)**: 1315-1324 (2013).
- [53] Gupta V. K., Ali I., Saini V. K., **Removal of Chlorophenols from Wastewater Using Red Mud: An Aluminum Industry Waste**. *Environ. Sci. Technol.* **38**: 4012-4018 (2004).
- [54] Fuhrman H. G., Tjell J. C., Conchie D. M., **Increasing the Arsenate Adsorption Capacity of Neutralized Red Mud (Bauxsol)**. *Journal of Colloid and Interface Science*. **271**: 313-320 (2004).
- [55] Akin I., Arslan G., Tor A., Ersoz M., Cengeloglu Y., **Arsenic(V) Removal from Underground Water by Magnetic Nanoparticles Synthesized from Waste Red Mud**. *Journal of Hazardous Materials*. **235-236**: 62-68 (2012).
- [56] Genç H., Tjell J. C., Conchie D. M., Schuiling O., **Adsorption of Arsenate from Water using Neutralized Red Mud**, *Journal of Colloid and Interface Science*. **264(2)**: 327-334 (2003).
- [57] Fuhrman H. G., Christiantje J., Mcconchie D., **Adsorption of Arsenic from Water Using Activated Neutralized Red Mud**, *Environ. Sci. Technol.* **38(3)**: 2428-2434 (2004).
- [58] Gupta V. K., Sharma S., **Removal of Cadmium and Zinc from Aqueous Solutions using Red Mud**, *Environ. Sci. Technol.* **36(16)**: 3612-3617 (2002).
- [59] Zhu C., Luan Z., Wang Y., Shan X., **Removal of Cadmium from Aqueous Solutions by Adsorption on Granular Red Mud (GRM)**. *Separation and Purification Technology*. **57(1)**: 161-169 (2007).
- [60] Namasivayam C., Arasi D. J. S. E., **Removal of Congo Red from Wastewater by Adsorption onto Waste Red Mud**. *Chemosphere*. **34(2)**: 401-417 (1997).
- [61] Gupta V. K., Ali S. I., Saini V. K., **Removal of Rhodamine B, Fast Green, and Methylene Blue from Wastewater Using Red Mud**. *an Aluminum Industry Waste, Ind. Eng. Chem. Res.* **43(7)**: 1740-1747 (2004).
- [62] Tor A., Cengeloglu Y., Aydin M. E., Ersoz M., **Removal of Phenol from Aqueous Phase by using Neutralized Red Mud**. *Journal of Colloid and Interface Science*. **300(2)**: 498-503 (2006).

- [63] Asgharinezhad A., A Esmailpour., M Afshar., M Gh., [Synthesis of Magnetic Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticles Decorated with Polyvinyl Alcohol for Cu \(II\) and Cd \(II\) Ions Removal from Aqueous solution](#). *Chemical Papers*. **30(1)**: 1-26 (2024).
- [64] Esmailpour M., Afshar M. Gh., [Magnetic Nanoadsorbent: Preparation, characterization, and Adsorption Properties for Removal of Copper \(II\) from Aqueous Solutions](#). *Applied Chemistry Today*. **18(1)**: 11-20 (2023).
- [63] Wang S., Boyjoo, Y., Choueib A., Zhu Z.H., [Removal of Dyes from Aqueous Solution using fly Ash and Red Mud](#), *Water Research*. **39(1)**: 129-138 (2005).
- [64] Nadaroglu H., Kalkan E., Demir N., [Removal of Copper from Aqueous Solution using Red Mud](#), *Desalination*, **25(1-3)**: 90-95 (2010).
- [65] Wang S., Ang H.M., Tade M.O., [Novel Applications of Red Mud as Coagulant, Adsorbent and Catalyst for Environmentally Benign Processes](#), *Chemosphere*. **72(11)**: 1621-1635 (2008).
- [66] Mehmandoust M. R., Motakef-Kazemi N. Ashouri F., [Nitrate Adsorption from Aqueous Solution by Metal–Organic Framework MOF-5](#), *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*. **43**: 443-449 (2018).
- [66] Gupta V. K., Ali I., Saini V. K., [Removal of Chlorophenols from Wastewater Using Red Mud: An Aluminum Industry Waste](#), *Environ. Sci. Technol*. **38**: 4012-4018 (2004).
- [67] Palmer S. J., Nothling M., Bakon K. H., Frost R. L., [Thermally Activated Seawater Neutralized Red Mud used for the Removal of Arsenate, Vanadate and Molybdate from Aqueous Solutions](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **342(1)**: 147-154 (2010).
- [68] Pradhan J., Das S. N., Thakur R. S., [Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by using Activated Red Mud](#). *Journal of Colloid and Interface Science*. **217(1)**: 137-141 (1999).
- [69] jun C., Yan-zhong L., Zhao-kun L., Zhao-yang C., Zhong Z., Zhi-ping J., [Adsorption Removal of Phosphate from Aqueous Solution by Active Red Mud](#), *Journal of Environmental Sciences*. **19(10)**: 1166-1170 (2007).
- [70] Hanahan C., McConchie D., Pohl J., Creelman R., Clark M., Stocksiek C., [Chemistry of Seawater Neutralization of Bauxite Refinery Residues \(Red Mud\)](#). *Environmental engineering science*. **21(2)**: 125-138 (2004).
- [71] Ye J.Zhang., Hoffmann P., Zeng E., Tang G., Dresely Y., Liu Y., [Comparison of Response Surface Methodology and Artificial Neural Network in Optimization and Prediction of Acid Activation of Bauxsol for Phosphorus Adsorption](#). *Water, Air, & Soil Pollution*. **225(12)**: 2225 (2014).
- [72] Fuhrman H. G., Tjell J. C., McConchie D., [Adsorption of Arsenic from Water using Activated Neutralized Red Mud](#). *Environmental science & technology*. **38(8)**: 2428-2434 (2004).
- [73] Fukushi K., Aoyama K., Yang C., Kitadai N., Nakashima S., [Surface Complexation Modeling for Sulfate Adsorption on Ferrihydrite Consistent with in Situ Infrared Spectroscopic Observations](#), *Applied geochemistry*. **36**: 92-103 (2013).

- [74] Ye J., Zhang P., Hoffmann E., Zeng G., Tang Y., Dresely J., Liu Y., [Comparison of Response Surface Methodology and Artificial Neural Network in Optimization and Prediction of Acid Activation of Bauxsol for Phosphorus Adsorption](#). *Water, Air, & Soil Pollution*. **225(12)**: 2225-2236 (2014).
- [75] Ye J., Cong X., Zhang P., Hoffmann E., Zeng G., Wu Y., Zhang H., Fang W., [Preparation of a New Granular Acid-Activated Neutralized Red Mud and Evaluation of Its Performance for Phosphate Adsorption](#). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **3(12)**: 3324-3331 (2015).
- [76] Abbasi S. M., [Synthesis, processing, Characterization, and Applications of Red Mud/Carbon Nanotube Composites](#). *Ceramics International*. **42(15)**: 16738-16743 (2016).