





دانشکده : معدن، نفت و ژئوفیزیک

رساله دکتری

بررسی حذف فلزات سنگین از پساب اسیدی معدن با استفاده از میرایی
طبیعی

هانیه جلایری

اساتید راهنما:

جناب آقای دکتر منصور ضیایی

جناب آقای دکتر محمد مهدی سالاری راد

شهریور ۱۳۹۴

مهر دانشکده

شماره: ۶۹۴۱۵۸۸
تاریخ: ۹۴/۱/۶
ویرایش:

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره ۱۲

صورت جلسه دفاع از رساله دکتری (Ph.D)

بدینوسیله گواهی می شود خانم هانیه جلایری دانشجوی دکتری رشته مهندسی معدن به شماره دانشجویی ۸۹۱۷۸۸۵ ورودی مهر ماه سال ۱۳۸۹ در تاریخ ۹۴/۶/۲۵ از رساله خود با عنوان: بررسی حذف فلزات سنگین از پساب اسیدی معدن با استفاده از میرایی طبیعی

دفاع و با اخذ نمره ۱۸/۲۰ به درجه: بسیار خوب نائل گردید.

<input checked="" type="checkbox"/> الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰	<input type="checkbox"/> ب) درجه بسیار خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۷
<input type="checkbox"/> ج) درجه خوب: نمره ۱۶/۹۹ - ۱۵	<input type="checkbox"/> د) غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد
<input type="checkbox"/> ه) رساله نیاز به اصلاحات دارد	

ردیف	هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
	دکتر منصور ضیایی	استاد راهنما	دانشیار	
	دکتر مهدی سالاری راد	استاد راهنما	استادیار	
	دکتر احمد خدادادی	استاد مدعو خارجی	دانشیار	
	دکتر بهرام بهرامیان	استاد مدعو داخلی	دانشیار	
	دکتر بهناز دهرزما	استاد مدعو داخلی	دانشیار	
	دکتر محمد کارآموزیان	استاد مدعو داخلی	دانشیار	
	دکتر امین روشندل کاهو	نماینده تحصیلات تکمیلی دانشکده	استادیار	

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه:

ضمن تأیید مراتب فوق مقرر فرمائید اقدامات لازم بعمل آید.

رئیس دانشکده و رئیس هیأت داوران:

تاریخ و امضاء: ۹۴/۱/۶



تقدیم بہ

دستان پر مہر پدرم، استوارترین تکیہ گاہ زندگیم

فروع زندگیم مادرم، دریای بی کران فداکاری و عشق کہ وجودم برایش ہمہ رنج بود و وجودش برایم ہمہ مہر

ہمسرم

نشان لطف الہی در زندگیم، اسوہ صبر و تحمل، پناہ حُمتکیم و امید بودنم.

خواہرانم کہ وجودشان شادی بخش و صفایشان مایہ آرامش من است.

و جناب آقای دکتر زنگویی بہ خاطر حمایت ہایشان

پاسکزاری

خداوند بزرگ را سپاس می‌گویم که دروازه علم و حکمتش را بر بنده کوچکش، اندکی کشود و از بیکران علمش، قطره‌ای نصیم ساخت تا این لطف و مرحمت، در قالب این رساله همیا گردد. در این راه دور، اسادی اساتید و معلمی معانی بس بزرگوار، همچون چراغی فروزان، روشنگر راه من بود که با شفقت و تدبیر، مرا قدم به قدم پیش برده و راه نمایانده اند. بیچ حرف و کلمه - ای اندازه و مقدار آن را نذر تا به رسم سپاس من به ایشان تقدیم شود. به همین الفاظ اندک و کوچک اکتفا می‌کنم تا نامی از ایشان در ابتدا برده باشم و سپاسی تقدیمشان بکند که "من لم یشکر المخلوق، لم یشکر الخالق". از استاد ارجمند جناب آقای دکتر منصور ضیایی که همواره با راهنمایی‌های ارزنده‌شان مرا یاری فرمودند، کمال تشکر را دارم. از استاد فاضل و اندیشمند جناب آقای دکتر محمد مهدی سالاری راد که همواره اینجانب را، همچون پدری دلسوز مورد لطف و محبت خود قرار داده اند، بسیار سپاسگزارم. از کلیه اساتید محترم دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک به ویژه ریاست محترم دانشکده جناب آقای دکتر عرب امیری که در تمامی مراحل تحصیل همواره از راهنمایی‌های ارزشمندشان بهره‌مند گردیدم، کمال تشکر و پاسکزاری را دارم. از کارکنان دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک، جناب آقای رجبی و به ویژه از حمایت‌های جناب آقای شاه حسینی در طول دوره تحصیل بسیار سپاسگزارم. از مجمع مس سرچشمه و کارکنان آن به دلیل حمایت‌های مادی و معنوی بسیار ممنون هستم. از تمامی اساتید، کارکنان، مسئولین آزمایشگاه و دوستانم در دانشکده معدن و متالورژی دانشگاه صنعتی امیرکبیر به دلیل تمامی حمایت‌هایشان در راستای فعالیت‌های آزمایشگاهی این پایان‌نامه بسیار سپاسگزارم. در پایان از دیگرانی که نام آنها از قلم افتاد، کمال تشکر را دارم.

تعهد نامه

اینجانب هانیه جلایری دانشجوی دوره دکتری رشته مهندسی اکتشاف معدن دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده رساله " بررسی حذف فلزات سنگین از پساب اسیدی معدن با استفاده از میرایی طبیعی " تحت راهنمایی دکتر منصور ضیایی و دکتر محمدمهدی سالاری راد متعهد می شوم.

- تحقیقات در این رساله توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در رساله تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « Shahrood University » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی رساله تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این رساله ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این رساله، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد

چکیده

خاک به عنوان مولفه اصلی طبیعت در میرایی طبیعی به شمار می‌رود. میرایی طبیعی به کلیه فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی که منجر به کاهش آلاینده‌ها و نگهداشت آن‌ها می‌شود، اطلاق می‌شود. میرایی طبیعی به عنوان شاخه‌ای از علم محیط زیست در دهه اخیر مورد توجه بسیاری از دانشمندان، صنعتگران و معدنکاران قرار گرفته است. در این مطالعه به بررسی کارایی خاک به عنوان یک عنصر اصلی میرا کننده طبیعت در سایت معدنی مس سرچشمه مورد پرداخته شده است. بررسی کارایی خاک در سیستم‌های پیوسته و ناپیوسته برای حذف یون‌های مس و روی که در پساب‌های اسیدی منطقه معدن مس سرچشمه غلظت بالایی دارند، مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان دادند که فازهای مختلف خاک در جهت میرایی یون‌های هدف از درجه اهمیت متفاوتی برخوردار بودند و مولفه‌های کربناته و تبادل‌پذیر از سایر مولفه‌ها فعالتر بودند. ماکزیم ظرفیت جذب برای نمونه‌های خاک برای مس و روی به ترتیب $4/02$ و $3/81$ میلی‌گرم بر گرم بودند. مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی برای مس و روی در خاک‌ها مورد مطالعه قرار گرفتند که مدل سینتیک مرتبه دوم و ایزوترم لانگمویر با داده‌های آزمایشگاهی تطابق خوبی نشان داد. همچنین نتایج حاصل از جذب رقابتی این دو یون در حضور یکدیگر نشان داد که جذب روی بسیار کاهش داشته است. به منظور افزایش قابلیت خاک برای جذب و نگهداشت یون‌های هدف و همچنین بهبود خصوصیات خاک استفاده از اصلاح‌کننده مد نظر قرار گرفت. آزمایش‌های آزمایشگاهی اولیه برای چندین ماده به عنوان اصلاح‌کننده انجام گرفت و با توجه به قابلیت آن‌ها و همچنین هزینه تولید، دو اصلاح‌کننده بیوچار و ورمی‌کمپوست مورد استفاده قرار گرفتند. آزمایش‌ها به صورت تک جزئی و دو جزئی مورد مطالعه قرار گرفتند. ظرفیت جذب بیوچار برای مس و روی $19/84$ و $13/26$ میلی‌گرم بر گرم است که نسبت به بیوچارهای تولید شده در شرایط مشابه از قابلیت بالایی برخوردار بود. در سیستم دو مولفه‌ای قابلیت جذب روی به میزان قابل ذکری

کاهش نشان داد به طوریکه در حضور مس هیچ مقداری از روی بر روی بیوچار جذب نشده بود. حداکثر ظرفیت جذب ورمی کمپوست برای جذب مس و روی برابر با ۴۶/۲ و ۳۶/۱ میلی گرم بر گرم بدست آمد. در فرآیند جذب دو مولفه‌ای برای ورمی کمپوست جذب مس و روی در حضور یکدیگر کاهش یافت. این نتایج نشان از انتخاب‌پذیری بالاتر مس نسبت به روی برای هر دو جاذب دارد. بررسی‌های نگهداشت مس و روی توسط بیوچار و ورمی کمپوست نشان داد که نگهداشت بیوچار نسبت به ورمی کمپوست بیشتر است. آزمایش‌های میرایی در ستون برای پساب مصنوعی و پساب اسیدی معدن انجام شد که قابلیت بالای خاک، خاک و بیوچار و خاک همراه با ورمی کمپوست را برای میرایی پساب مصنوعی نشان داد. همچنین بررسی‌ها کاهش ظرفیت جذب ستون خاک وسایر ستون‌ها را در میرایی پساب اسیدی نشان داد.

کلید واژه: میرایی طبیعی، خاک، بیوچار، ورمی کمپوست، فلزات سنگین، پساب اسیدی معدن

مقالات مستخرج از پایانامه:

- Behavior and mechanism of various components of soil in Cu (II) adsorption from aqueous solution, **Desalination and Water Treatment** (2015)
- Kinetic and isotherm modelling of Zn(II) ions adsorption onto mine Soils, **Physicochemical Problems of Mineral Processing** (2015)
- Zn (II) ion sorption study onto soils of Sarcheshmeh copper mine, **International Journal of Mining & Geoengineering** (2015)
- بررسی هیدروشیمی و ارزیابی میزان آلودگی فلزات سنگین پساب های مجتمع مس سرچشمه، پنجمین کنفرانس مهندسی معدن ایران، تهران، ۱۳۹۳
- ارزیابی جذب مس از پساب مصنوعی توسط خاک معدن مس سرچشمه، سی و سومین گردهمایی ملی علوم زمین، ۱۳۹۳

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست جدول‌ها	ع
فصل ۱- کلیات	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- پساب اسیدی معدن	۳
۳-۱- فلزات سنگین	۳
۴-۱- طبیعت خاک	۳
۵-۱- اجزای خاک	۴
۱-۵-۱- کانی‌های رسی	۵
۲-۵-۱- کربنات‌ها	۶
۳-۵-۱- مواد آلی خاک	۶
۴-۵-۱- اکسیدها، هیدروکسیدها و اکسی هیدروکسیدها	۷
۶-۱- فعل و انفعالات سیستم‌های خاک-آب	۷
۱-۶-۱- گروه‌های عاملی و بارهای الکتریکی	۷
۲-۶-۱- ذرات کانی‌های رسی	۸
۳-۶-۱- اکسیدها و مواد آلی خاک	۸
۴-۶-۱- بارهای مثبت و منفی	۹
۷-۱- میرایی طبیعی	۹
۱-۷-۱- تبادل کاتیونی	۱۰
۲-۷-۱- ترسیب	۱۱
۳-۷-۱- هم‌رسوبی	۱۱
۴-۷-۱- تشکیل کمپلکس	۱۱
۵-۷-۱- پدیده جذب	۱۲
۱-۵-۷-۱- ایزوترم‌های جذب	۱۳
۲-۵-۷-۱- مدل سازی ایزوترم‌های جذب	۱۴
۳-۵-۷-۱- ایزوترم جذب در سیستم تک جزئی	۱۴
۴-۵-۷-۱- ایزوترم جذب در سیستم چند جزئی (جذب رقابتی)	۲۰
۶-۷-۱- سینتیک جذب	۲۳

۲۴	۸-۱	انواع جاذب‌ها
۲۵	۹-۱	خاک و اجزاء آن
۲۵	۱۰-۱	کربن فعال
۲۶	۱۱-۱	بیوچار
۲۷	۱۲-۱	ورمی کمپوست
۲۸	۱۳-۱	کلیات روش استخراج ترتیبی
۲۸	۱۴-۱	استخراج ترتیبی به روش تسیر
۳۱	۱۵-۱	تعریف مسئله
۳۳	۱۶-۱	اهداف تحقیق
۳۴	۱۷-۱	نوآوری تحقیق
۳۴	۱۸-۱	سازماندهی رساله
۳۷	فصل ۲-	مطالعات پیشین
۳۸	۱-۲	مقدمه
۳۸	۲-۲	مطالعات انجام شده در مورد روش‌های تصفیه پساب‌های اسیدی معادن
۴۰	۳-۲	مختصری از سوابق تحقیق بر روی حذف فلزات سنگین از پساب‌های اسیدی معادن
۴۳	۴-۲	جمع‌بندی
۴۳	۵-۲	مروری بر مطالعات انجام شده در حذف فلزات سنگین توسط خاک
۴۸	۶-۲	مطالعات انجام شده در زمینه میرایی طبیعی عناصر سمی توسط خاک
	۷-۲	جمع‌بندی پیشینه مطالعات انجام شده در زمینه حذف و میرایی فلزات سنگین توسط خاک
۵۰		خاک
۵۱	۸-۲	مروری بر مطالعات انجام شده جذب فلزات با کربن فعال
۵۳	۹-۲	مروری بر مطالعات انجام شده جذب فلزات با بیوچار
۵۷	۱۰-۲	مروری بر مطالعات انجام شده جذب فلزات با ورمی کمپوست
۵۹	۱۱-۲	جمع بندی پیشینه مطالعات انجام شده
۶۱	فصل ۳-	منطقه مورد مطالعه
۶۲	۱-۳	مقدمه
۶۳	۲-۳	جغرافیا و اقلیم منطقه
۶۳	۳-۳	زمین‌شناسی عمومی معدن مس سرچشمه
۶۵	۴-۳	مروری بر مطالعات انجام شده در معدن سرچشمه بر روی زهاب معدن
۶۸	۵-۳	جمع‌بندی پیشینه مطالعات انجام شده
۶۹	فصل ۴-	مواد و روش‌ها
۷۰	۱-۴	مقدمه

- ۷۰-۴-۲- دستگاه‌ها
- ۷۱-۴-۳- معرفی مواد شیمیایی
- ۷۱-۴-۴- نمونه‌برداری
- ۷۲-۴-۴-۱- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه های آب
- ۷۴-۴-۵- هیدروشیمی پساب‌ها و بررسی میزان آلودگی آن‌ها
- ۷۴-۴-۵-۱- نمودار پایپر
- ۷۴-۴-۵-۲- نمودار دارف
- ۷۴-۴-۵-۳- ضریب کیفیت مجاز
- ۷۵-۴-۶- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌های خاک
- ۷۶-۴-۶-۱- اندازه‌گیری پارامترهای خاک
- ۷۶-۴-۶-۱-۱- تعیین توزیع اندازه ذرات به روش هیدرومتری (بافت خاک)
- ۷۷-۴-۶-۱-۲- تعیین pH نمونه‌های خاک
- ۷۷-۴-۶-۱-۳- اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)
- ۷۸-۴-۶-۱-۴- میزان کربنات‌ها
- ۷۸-۴-۶-۱-۵- اندازه‌گیری درصد ماده آلی خاک
- ۷۸-۴-۷- تهیه کربن فعال
- ۷۹-۴-۸- تهیه بیوچار
- ۷۹-۴-۹- جداکردن ناخالصی‌ها
- ۷۹-۴-۱۰- تعیین چگالی توده‌ای
- ۸۰-۴-۱۱- تعیین سطح ویژه
- ۸۰-۴-۱۲- آزمایش‌های جذب مس و روی توسط خاک
- ۸۱-۴-۱۲-۱- تاثیر مقدار خاک
- ۸۱-۴-۱۲-۲- آزمایش‌های تاثیر غلظت اولیه
- ۸۲-۴-۱۲-۳- آزمایش‌های تاثیر pH اولیه
- ۸۲-۴-۱۲-۴- آزمایش‌های تعیین سینتیک
- ۸۲-۴-۱۲-۵- آزمایش‌های ایزوترم‌های جذب
- ۸۳-۴-۱۲-۶- آزمایش‌های جذب در سیستم دو جزئی
- ۸۵-۴-۱۳- آزمایش‌های جذب مس و روی توسط بیوچار و ورمی کمپوست
- ۸۵-۴-۱۳-۱- تاثیر مقدار بیوچار و ورمی کمپوست
- ۸۵-۴-۱۳-۲- آزمایش‌های تاثیر غلظت اولیه
- ۸۶-۴-۱۳-۳- آزمایش‌های تاثیر pH اولیه
- ۸۶-۴-۱۳-۴- آزمایش‌های تعیین سینتیک جذب
- ۸۷-۴-۱۳-۵- آزمایش‌های ایزوترم‌های جذب

۸۷.....	۴-۱۳-۶- آزمایش‌های جذب سطحی در سیستم دو جزئی
۸۹.....	۴-۱۴- بررسی میرایی طبیعی در سیستم ستونی
۸۹-۴-۱-۱۴-۴	عملیات جذب در ستون حاوی خاک، خاک و بیوچار و خاک و ورمی‌کمپوست
۹۰.....	۴-۱۴-۲- عملیات میرایی طبیعی پساب اسیدی معدن در ستون حاوی خاک، خاک و بیوچار و خاک و ورمی‌کمپوست
۹۱.....	فصل ۵- نتایج
۹۲.....	۵-۱- مقدمه
۹۳.....	۵-۲- بررسی هیدروشیمی و میزان آلودگی فلزات سنگین پساب‌ها
۹۴.....	۵-۲-۱- نمودار پایپر
۹۴.....	۵-۲-۲- نمودار دارف
۹۵.....	۵-۲-۳- ضریب کیفیت مجاز
۹۷.....	۵-۳- ارزیابی مشخصات خاک
۹۷.....	۵-۳-۱- مشخصات کانی‌شناسی
۹۸.....	۵-۳-۲- مشخصات شیمیایی نمونه‌های خاک
۹۹.....	۵-۴- بررسی میرایی مس و روی بر روی نمونه‌های خاک منطقه در سیستم ناپیوسته
۹۹.....	۵-۴-۱- بررسی اثر فاکتورها
۹۹.....	۵-۴-۱-۱- تاثیر pH
۱۰۲.....	۵-۴-۱-۲- مقدار خاک
۱۰۳.....	۵-۴-۱-۳- تاثیر افزایش مقدار غلظت اولیه مس و روی
۱۰۴.....	۵-۴-۲- ایزوترم‌های جذب
۱۱۱.....	۵-۴-۳- سینتیک جذب
۱۱۸.....	۵-۴-۴- بررسی نگهداشت مس و روی در خاک
۱۲۰.....	۵-۵- بررسی مکانیزم میرایی طبیعی در خاک
۱۲۱.....	۵-۵-۱- بررسی مولفه‌های موثر خاک در میرایی
۱۲۳.....	۵-۵-۲- مطالعات SEM
۱۲۷.....	۵-۵-۳- آزمایش‌ها در سیستم دوجزئی
۱۲۷.....	۵-۵-۳-۱- مدل سازی ایزوترم‌های دو جزئی
۱۳۴.....	۵-۵-۳-۲- مکانیزم غالب در میرایی دوجزئی
۱۳۶.....	۵-۶- انتخاب اصلاح کننده برای خاک
۱۳۷.....	۵-۷- شناسایی نمونه بیوچار
۱۳۷.....	۵-۷-۱- مورفولوژی سطح
۱۳۸.....	۵-۷-۲- آنالیز FT-IR

۱۳۹.....	۸-۵- بررسی جذب مس و روی با بیوچار در سیستم ناپیوسته
۱۳۹.....	۵-۸-۱- بررسی تاثیر pH
۱۴۱.....	۵-۸-۲- مقدار بیوچار
۱۴۲.....	۵-۸-۳- تاثیر افزایش مقدار غلظت اولیه مس و روی
۱۴۳.....	۵-۸-۴- ایزوترم‌های جذب
۱۴۶.....	۵-۸-۵- سینتیک جذب مس و روی بر روی بیوچار
۱۴۹.....	۵-۸-۶- بررسی جذب با استفاده از آنالیز FT-IR
۱۵۱.....	۵-۸-۷- مطالعات SEM
۱۵۲.....	۵-۸-۸- بررسی نگهداشت مس و روی
۱۵۴.....	۵-۸-۹- آزمایش‌ها در سیستم دوجزئی
۱۵۴.....	۵-۸-۹-۱- مدل اصلاح شده لانگمیر
۱۵۵.....	۵-۸-۹-۲- مدل گسترش یافته لانگمیر
۱۵۶.....	۵-۸-۹-۳- مدل اصلاح شده فرندلیچ
۱۵۷.....	۵-۸-۹-۴- ایزوترم گسترش یافته فرندلیچ
۱۵۸.....	۵-۹- شناسایی ورمی کمپوست
۱۵۹.....	۵-۱۰- مورفولوژی سطح
۱۵۹.....	۵-۱۱- بررسی جذب مس و روی بر روی ورمی کمپوست در سیستم ناپیوسته
۱۵۹.....	۵-۱۱-۱- تاثیر pH
۱۶۰.....	۵-۱۱-۲- مقدار ورمی کمپوست
۱۶۱.....	۵-۱۱-۳- تاثیر افزایش مقدار غلظت اولیه مس و روی
۱۶۲.....	۵-۱۱-۴- ایزوترم‌های جذب مس و روی
۱۶۵.....	۵-۱۱-۵- سینتیک جذب سطحی مس بر روی ورمی کمپوست
۱۶۸.....	۵-۱۱-۶- بررسی جذب سطحی با استفاده از آنالیز FT-IR
۱۷۰.....	۵-۱۱-۷- بررسی نگهداشت مس و روی
۱۷۱.....	۵-۱۱-۸- آزمایش‌ها در سیستم دوجزئی
۱۷۲.....	۵-۱۱-۸-۱- مدل اصلاح شده لانگمیر
۱۷۳.....	۵-۱۱-۸-۲- مدل گسترش یافته لانگمیر
۱۷۵.....	۵-۱۱-۸-۳- مدل اصلاح شده فرندلیچ
۱۷۶.....	۵-۱۱-۸-۴- ایزوترم گسترش یافته فرندلیچ
۱۷۸.....	۵-۱۲- بررسی میرایی طبیعی درمقیاس ستونی
۱۸۱.....	۵-۱۳- بررسی میرایی طبیعی با استفاده از پساب طبیعی
۱۸۵.....	۶- نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۱۸۶.....	نتیجه گیری	۶-۱-
۱۸۹.....	پیشنهادها	۶-۲-
۱۹۱.....		مراجع

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱ بیان خطی معادله لانگمیر	۱۶
جدول ۲-۱ بیان خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم	۲۴
جدول ۱-۲ خلاصه‌ای از مطالعات قبلی انجام شده بر روی حذف فلزات سنگین توسط بیوجار ...	۵۷
جدول ۲-۲ خلاصه‌ای از مطالعات قبلی انجام شده بر روی حذف فلزات سنگین توسط ورمی کمپوست	۵۹
جدول ۱-۴ موقعیت نمونه‌های آب برداشت شده از محدوده مجتمع مس سرچشمه	۷۳
جدول ۲-۴ موقعیت نمونه‌های خاک برداشت شده از محدوده مجتمع مس سرچشمه	۷۵
جدول ۳-۴ آزمایش‌های انجام شده در سیستم دو جزئی در حضور خاک	۸۴
جدول ۴-۴ آزمایش‌های انجام شده در سیستم دو جزئی برای بیوجار و ورمی کمپوست	۸۸
جدول ۱-۵ آنالیز نمونه‌های پساب	۹۳
جدول ۲-۵ محاسبه ضریب کیفیت مجاز عناصر در نمونه‌های پساب	۹۶
جدول ۳-۵ کانی‌های موجود در دو نمونه خاک	۹۸
جدول ۴-۵ مشخصات شیمیایی نمونه‌های خاک	۹۸
جدول ۵-۵ مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترم جذب مس و روی بر روی نمونه خاک A	۱۰۷
جدول ۶-۵ مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترم جذب مس و روی بر روی نمونه خاک E	۱۱۱
جدول ۷-۵ مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های سینتیکی جذب مس و روی بر روی نمونه خاک A	۱۱۵
جدول ۸-۵ مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های سینتیکی جذب مس و روی بر روی نمونه خاک E	۱۱۸
جدول ۹-۵ پارامتر برهم کنش مدل اصلاح شده لانگمیر رقابتی و مقدار ARE برای هر سیستم جذب	۱۲۹
جدول ۱۰-۵ پارامترهای مدل رقابتی گسترش یافته لانگمیر و مقدار ARE برای هر سیستم جذب	۱۳۱
جدول ۱۱-۵ پارامترهای مدل رقابتی اصلاح شده فرندلیچ و مقدار ARE برای هر سیستم جذب	۱۳۲

جدول ۵-۱۲ پارامترهای مدل رقابتی گسترش یافته فرندلیچ و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.....	۱۳۴
جدول ۵-۱۳ قابلیت جاذب‌های مختلف برای جذب مس و روی.....	۱۳۷
جدول ۵-۱۴ ویژگی بیوچار تولید شده در این مطالعه.....	۱۳۷
جدول ۵-۱۵ مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترم جذب مس و روی بر روی بیوچار.....	۱۴۵
جدول ۵-۱۶ مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های سینتیکی جذب مس و روی بر روی بیوچار.....	۱۴۹
جدول ۵-۱۷ پارامتر برهم کنش مدل اصلاح شده لانگمیر رقابتی و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.....	۱۵۵
جدول ۵-۱۸ پارامترهای مدل رقابتی گسترش یافته لانگمیر و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.....	۱۵۶
جدول ۵-۱۹ پارامترهای مدل رقابتی اصلاح شده فرندلیچ و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.....	۱۵۷
جدول ۵-۲۰ پارامترهای مدل رقابتی گسترش یافته فرندلیچ و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.....	۱۵۸
جدول ۵-۲۱ ویژگی ورمی کمپوست در این مطالعه.....	۱۵۸
جدول ۵-۲۲ مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترم جذب مس و روی بر روی ورمی کمپوست.....	۱۶۵
جدول ۵-۲۳ مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های سینتیکی جذب مس و روی بر روی بیوچار.....	۱۶۸
جدول ۵-۲۴ پارامتر برهم کنش مدل اصلاح شده لانگمیر رقابتی و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.....	۱۷۳
جدول ۵-۲۵ پارامترهای مدل رقابتی گسترش یافته لانگمیر و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.....	۱۷۵
جدول ۵-۲۶ پارامترهای مدل رقابتی اصلاح شده فرندلیچ و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.....	۱۷۶
جدول ۵-۲۷ پارامترهای مدل رقابتی گسترش یافته فرندلیچ و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.....	۱۷۸
جدول ۵-۲۸ آنالیز پساب نمونه برداری شده.....	۱۸۱
جدول ۵-۲۹ غلظت عناصر در طی فرآیند جذب در ستون حاوی خاک.....	۱۸۲
جدول ۵-۳۰ غلظت عناصر در طی فرآیند جذب در ستون حاوی خاک و بیوچار.....	۱۸۳
جدول ۵-۳۱ غلظت عناصر در طی فرآیند جذب در ستون حاوی خاک و ورمی کمپوست.....	۱۸۴

فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

- شکل ۱-۱ جریانی از یک آلاینده در حال عبور از یک واحد ۵
- شکل ۲-۱ حالت دفع سطحی در فرآیند جذب ۱۳
- شکل ۳-۱ چهار نوع ایزوترم‌های اصلی ۱۴
- شکل ۴-۱ ایزوترم‌های لانگمویر، فرنرلیچ و خطی ۱۸
- شکل ۱-۲ منحنی رخنه Cu پیش بینی شده و آزمایشگاهی با استفاده از مدل توماس در حالت تک فلزی و چند فلزی ۴۶
- شکل ۲-۲ منحنی رخنه Cd, Cu, Pb پیش بینی شده و آزمایشگاهی ۴۷
- شکل ۳-۲ تصویر SEM بیوچار تولید شده از چوب درخت کاج ۵۶
- شکل ۱-۳ A ناحیه معدن مس سرچشمه در کمربند ولکانیکی در مرکز ایران B نقشه زمین شناسی منطقه ۶۵
- شکل ۱-۴ نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌های آب ۷۳
- شکل ۲-۴ نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه خاک ۷۶
- شکل ۳-۴ ستون‌های طراحی شده برای عملیات جذب در سیستم پیوسته ۹۰
- شکل ۱-۵ نمودار پایپر ۹۴
- شکل ۲-۵ نمودار دراو ۹۵
- شکل ۳-۵ نمودارهای ضریب کیفیت مجاز عناصر در نمونه‌های پساب ۹۷
- شکل ۴-۵ آنالیز XRD نمونه خاک‌های A و E ۹۸
- شکل ۵-۵ منحنی انحلال فلزات در مقابل pH ۱۰۰
- شکل ۶-۵ بررسی تغییرات pH اولیه بر درصد جذب مس و روی بر روی خاک A ۱۰۱
- شکل ۷-۵ بررسی تغییرات pH اولیه بر درصد جذب مس و روی بر روی خاک E ۱۰۲
- شکل ۸-۵ تاثیر مقدار خاک A بر درصد جذب مس و روی ۱۰۲
- شکل ۹-۵ تاثیر مقدار خاک E بر درصد جذب مس و روی ۱۰۳
- شکل ۱۰-۵ بررسی تاثیر غلظت اولیه بر درصد جذب مس و روی بر روی خاک A ۱۰۳
- شکل ۱۱-۵ بررسی تاثیر غلظت اولیه بر درصد جذب مس و روی بر روی خاک E ۱۰۴
- شکل ۱۲-۵ ایزوترم‌های جذب مس برای نمونه خاک A ۱۰۵
- شکل ۱۳-۵ ایزوترم‌های جذب روی برای نمونه خاک A ۱۰۶
- شکل ۱۴-۵ ایزوترم‌های جذب مس برای نمونه خاک E ۱۰۹
- شکل ۱۵-۵ ایزوترم‌های جذب روی برای نمونه خاک E ۱۱۰
- شکل ۱۶-۵ اثر زمان بر جذب مس با نمونه خاک A ۱۱۲

- شکل ۵-۱۷ اثر زمان بر جذب روی با نمونه خاک A ۱۱۳
- شکل ۵-۱۸ تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با سینتیک‌های جذب مس بر روی نمونه خاک A ۱۱۴
- شکل ۵-۱۹ تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با سینتیک‌های جذب روی برای نمونه خاک A ۱۱۵
- شکل ۵-۲۰ اثر زمان بر جذب مس بر روی نمونه خاک E ۱۱۵
- شکل ۵-۲۱ اثر زمان بر جذب روی بر روی نمونه خاک E ۱۱۶
- شکل ۵-۲۲ تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با سینتیک‌های جذب مس بر روی نمونه خاک E ۱۱۷
- شکل ۵-۲۳ تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با سینتیک‌های جذب روی برای نمونه خاک E ۱۱۸
- شکل ۵-۲۴ درصد نگهداشت مس در خاک A در pHهای مختلف ۲، ۳ و ۴ در زمان‌های متفاوت ۱۱۹
- شکل ۵-۲۵ درصد نگهداشت روی در خاک A در pHهای مختلف ۲، ۳ و ۴ در زمان‌های متفاوت ۱۱۹
- شکل ۵-۲۶ درصد نگهداشت مس در خاک E در pHهای مختلف ۲، ۳ و ۴ در زمان‌های متفاوت ۱۲۰
- شکل ۵-۲۷ درصد نگهداشت روی در خاک E در pHهای مختلف ۲، ۳ و ۴ در زمان‌های متفاوت ۱۲۰
- شکل ۵-۲۸ غلظت مس و روی در فازهای Ex: فاز تبادل پذیر، Ca: کربناته، I & M: اکسیدهای آهن و منگنز، OM: مواد آلی، R: مواد باقیمانده خاک A ۱۲۲
- شکل ۵-۲۹ درصد مشارکت فازهای Ex: فاز تبادل پذیر، Ca: کربناته، I & M: اکسیدهای آهن و منگنز، OM: مواد آلی، R: مواد باقیمانده خاک A در جذب مس و روی در سیستم تک جزئی ۱۲۲
- شکل ۵-۳۰ غلظت مس و روی در فازهای Ex: فاز تبادل پذیر، Ca: کربناته، I & M: اکسیدهای آهن و منگنز، OM: مواد آلی، R: مواد باقیمانده خاک E ۱۲۳
- شکل ۵-۳۱ درصد مشارکت فازهای Ex: فاز تبادل پذیر، Ca: کربناته، I & M: اکسیدهای آهن و منگنز، OM: مواد آلی، R: مواد باقیمانده خاک E در جذب مس و روی در سیستم تک جزئی ۱۲۳
- شکل ۵-۳۲ مورفولوژی سطح خاک A، a قبل و c بعد از فرآیند جذب مس، b و d نقشه توزیع مس قبل و بعد از جذب، e و f نقشه توزیع آلومینیوم و سیلیس بعد از جذب ۱۲۴
- شکل ۵-۳۳ مورفولوژی سطح خاک A، a قبل و b بعد از فرآیند جذب روی، c و d نقشه توزیع روی قبل و بعد از جذب ۱۲۵
- شکل ۵-۳۴ مورفولوژی سطح خاک E، a قبل و b بعد از فرآیند جذب مس، c و d نقشه توزیع مس قبل و بعد از جذب ۱۲۶
- شکل ۵-۳۵ مورفولوژی سطح خاک E، a قبل و b بعد از فرآیند جذب روی، c و d نقشه توزیع روی قبل و بعد از جذب ۱۲۷
- شکل ۵-۳۶ مدل ایزوترم جذب دو جزئی (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش‌بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده لانگمیر) ۱۲۸

- شکل ۳۷-۵ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش‌بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده لانگمیر)..... ۱۲۸
- شکل ۳۸-۵ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش‌بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته لانگمیر)..... ۱۳۰
- شکل ۳۹-۵ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش‌بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته لانگمویر)..... ۱۳۰
- شکل ۴۰-۵ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش‌بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده فرندلیچ)..... ۱۳۱
- شکل ۴۱-۵ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش‌بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده فرندلیچ)..... ۱۳۲
- شکل ۴۲-۵ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش‌بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته فرندلیچ)..... ۱۳۳
- شکل ۴۳-۵ مدل ایزوترم جذب دو جزئی (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش‌بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته فرندلیچ)..... ۱۳۳
- شکل ۴۴-۵ غلظت مس و روی در فازهای مختلف خاک A..... ۱۳۵
- شکل ۴۵-۵ درصد مشارکت فازهای مختلف خاک A در جذب مس و روی در سیستم دوجزئی..... ۱۳۵
- شکل ۴۶-۵ غلظت مس و روی در فازهای مختلف خاک E..... ۱۳۶
- شکل ۴۷-۵ درصد مشارکت فازهای مختلف خاک E در جذب مس و روی در سیستم دو جزئی..... ۱۳۶
- شکل ۴۸-۵ تصاویر SEM از مورفولوژی سطح بیوپچار..... ۱۳۸
- شکل ۴۹-۵ آنالیز FT-IR: a پوست پسته و b: بیوپچار..... ۱۳۹
- شکل ۵۰-۵ درصد جذب مس بر روی بیوپچار در pH های مختلف..... ۱۴۰
- شکل ۵۱-۵ درصد جذب روی بر روی بیوپچار در pH های مختلف..... ۱۴۰
- شکل ۵۲-۵ درصد جذب مس بر روی بیوپچار در مقادیرهای مختلف از بیوپچار..... ۱۴۱
- شکل ۵۳-۵ درصد جذب روی بر روی بیوپچار در مقادیرهای مختلف از بیوپچار..... ۱۴۱
- شکل ۵۴-۵ درصد جذب مس بر روی بیوپچار در غلظت‌های اولیه مختلف مس..... ۱۴۲
- شکل ۵۵-۵ درصد جذب روی بر روی بیوپچار در غلظت‌های اولیه مختلف روی..... ۱۴۲
- شکل ۵۶-۵ ایزوترم‌های جذب مس بر روی بیوپچار..... ۱۴۴
- شکل ۵۷-۵ ایزوترم‌های جذب روی بر روی بیوپچار..... ۱۴۵
- شکل ۵۸-۵ اثر زمان بر جذب مس با بیوپچار..... ۱۴۶
- شکل ۵۹-۵ اثر زمان بر جذب روی با بیوپچار..... ۱۴۷
- شکل ۶۰-۵ تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با سینتیک‌های جذب مس بر بیوپچار..... ۱۴۸
- شکل ۶۱-۵ تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با سینتیک‌های جذب روی بر بیوپچار..... ۱۴۹

شکل ۵-۶۲ آنالیز FT-IR بیوپچار قبل a و بعد از جذب مس b و روی c ۱۵۰

شکل ۵-۶۳ مورفولوژی سطح بیوپچار و نقشه توزیع مس بعد از جذب در روی سطح خارجی و مقطع بیوپچار ۱۵۱

شکل ۵-۶۴ مورفولوژی سطح بیوپچار و نقشه توزیع روی بعد از جذب در روی سطح خارجی و مقطع بیوپچار ۱۵۲

شکل ۵-۶۵ درصد نگهداشت مس بر روی بیوپچار در pH های مختلف ۲، ۳ و ۴ در زمان‌های متفاوت ۱۵۳

شکل ۵-۶۶ درصد نگهداشت روی بر روی بیوپچار در pH های مختلف ۲، ۳ و ۴ در زمان‌های متفاوت ۱۵۳

شکل ۵-۶۷ مدل ایزوترم جذب دو مولفه‌ای برای مس (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده لانگمیر) ۱۵۴

شکل ۵-۶۸ مدل ایزوترم جذب دو مولفه‌ای برای مس (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته لانگمیر) ۱۵۵

شکل ۵-۶۹ مدل ایزوترم جذب دو مولفه‌ای برای مس (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده لانگمویر) ۱۵۶

شکل ۵-۷۰ مدل ایزوترم جذب دو مولفه‌ای برای مس (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته فرنرلیچ) ۱۵۷

شکل ۵-۷۱ مورفولوژی سطح ورمی کمپوست ۱۵۹

شکل ۵-۷۲ درصد جذب مس به وسیله ورمی کمپوست در pH های مختلف ۱۶۰

شکل ۵-۷۳ درصد جذب روی به وسیله ورمی کمپوست در pH های مختلف ۱۶۰

شکل ۵-۷۴ تاثیر مقدار ورمی کمپوست بر درصد جذب مس و روی ۱۶۱

شکل ۵-۷۵ تاثیر مقدار ورمی کمپوست بر درصد جذب مس و روی ۱۶۱

شکل ۵-۷۶ تاثیر غلظت اولیه مس بر درصد جذب مس بر روی ورمی کمپوست ۱۶۲

شکل ۵-۷۷ تاثیر غلظت اولیه روی بر درصد جذب روی بر روی ورمی کمپوست ۱۶۲

شکل ۵-۷۸ ایزوترم‌های جذب مس بر روی ورمی کمپوست ۱۶۳

شکل ۵-۷۹ ایزوترم‌های جذب روی بر روی ورمی کمپوست ۱۶۴

شکل ۵-۸۰ اثر زمان بر جذب مس با ورمی کمپوست ۱۶۶

شکل ۵-۸۱ اثر زمان بر جذب روی با ورمی کمپوست ۱۶۶

شکل ۵-۸۲ سینتیک جذب سطحی مس بر روی ورمی کمپوست ۱۶۷

شکل ۵-۸۳ سینتیک جذب سطحی روی بر روی ورمی کمپوست ۱۶۸

شکل ۵-۸۴ آنالیز FT-IR ورمی کمپوست قبل a و بعد از جذب مس b و روی c ۱۷۰

شکل ۵-۸۵ درصد نگهداشت مس بر روی ورمی کمپوست در pH های مختلف ۲، ۳ و ۴ در زمان های متفاوت ۱۷۱

شکل ۵-۸۶ درصد نگهداشت روی بر روی ورمی کمپوست در pH های مختلف ۲، ۳ و ۴ در زمان های متفاوت ۱۷۱

شکل ۵-۸۷ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده لانگمیر) ۱۷۲

شکل ۵-۸۸ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده لانگمیر) ۱۷۳

شکل ۵-۸۹ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته لانگمیر) ۱۷۴

شکل ۵-۹۰ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته لانگمویر) ۱۷۴

شکل ۵-۹۱ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده فرندلیچ) ۱۷۵

شکل ۵-۹۲ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده فرندلیچ) ۱۷۶

شکل ۵-۹۳ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته فرندلیچ) ۱۷۷

شکل ۵-۹۴ مدل ایزوترم جذب دو مولفه‌ای (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته فرندلیچ) ۱۷۷

شکل ۵-۹۵ منحنی رخنه جذب یون مس و روی بر روی خاک ۱۷۹

شکل ۵-۹۶ منحنی رخنه جذب یون مس و روی بر روی خاک اصلاح شده با بیوچار ۱۸۰

شکل ۵-۹۷ منحنی رخنه جذب یون مس و روی بر روی خاک اصلاح شده با ورمی کمپوست ۱۸۰

شکل ۵-۹۸ منحنی رخنه جذب یون مس و روی پساب اسیدی معدن بر روی خاک ۱۸۱

شکل ۵-۹۹ منحنی رخنه جذب یون مس و روی بر روی خاک اصلاح شده با بیوچار ۱۸۲

شکل ۵-۱۰۰ منحنی رخنه جذب یون مس و روی بر روی خاک اصلاح شده با ورمی کمپوست ۱۸۳

فصل ۱- کلیات

۱-۱- مقدمه

طبیعت آب‌های معدنی به طور قابل ملاحظه‌ای از منطقه‌ای به منطقه دیگر متفاوت است. در مناطق مختلف معدنی، آب‌های معدنی از نظر کیفی به دسته‌های قلیایی، اسیدی، آب‌های حاوی آهن یا شامل سایر فلزات محلول تقسیم می‌شوند بنابراین اثرات این آبها می‌تواند متفاوت باشد. بدیهی است که بررسی طبیعت چنین آب‌هایی یک مسئله مهم و اساسی در کنترل پساب‌های معادن در مناطق مختلف می‌باشد.

در معادن بسیاری آب با کانی‌های مختلف در تماس است و آن‌ها را در خود حل می‌نماید. هنگامی که این آب حاوی مواد مختلف به سفره‌ها برسد، باعث تغییرات ناخواسته در کدورت، دما و ترکیبات شیمیایی آن شده و مسمومیت‌هایی را در گیاهان و جانوران ایجاد می‌کند (Lottermoser, 2007).

۱-۲- پساب اسیدی معدن

آلوده‌ترین آبی که از معادن خارج می‌شود و تاثیرات بسیار مخربی بر محیط زیست دارد، پساب اسیدی معدن است که بیشتر حاصل اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی است. اکسیداسیون سولفیدها واکنشی خود کاتالیزگر است از این رو به مجرد آغاز تولید شدن زهاب اسیدی معدن، متوقف کردن آن کاری بس دشوار می‌باشد. پساب‌های اسیدی معادن نه تنها از طریق فعالیت‌های انسانی به وجود می‌آیند بلکه در اثر هوازدگی و اکسیداسیون توده‌های سولفیدی که رخنمون دارند نیز ایجاد می‌شوند (Furniss et al., 1999). آب‌های اسیدی تولید شده با عبور از سنگ‌ها و کانی‌های مختلف مقادیر بالایی از فلزات را در خود حل کرده و کیفیت استاندارد خود را از دست داده و باعث مسمومیت آبزیان می‌شوند (Lottermoser, 2007).

۱-۳- فلزات سنگین

فلزات سنگین زیر مجموعه‌ای از فلزات هستند که تعاریف زیادی برای آنها پیشنهاد شده است. این تعاریف براساس چگالی، عدد اتمی، وزن اتمی، برخی خصوصیات شیمیایی و همچنین سمی بودن آنها ارائه شده است. اما آنچه بسیاری از تعاریف بر روی آن توافق دارند، چگالی بالای این گروه از فلزات می‌باشد. عناصر با عدد اتمی بیشتر از ۲۰ به عنوان فلزات سنگین شناخته شدند. آهن، مس، روی، قلع، نیکل، کبالت، مولیبدن، تنگستن، جیوه، کادمیم، ایندیوم و تلوریم از جمله فلزات سنگین هستند (Thornton et al., 1995).

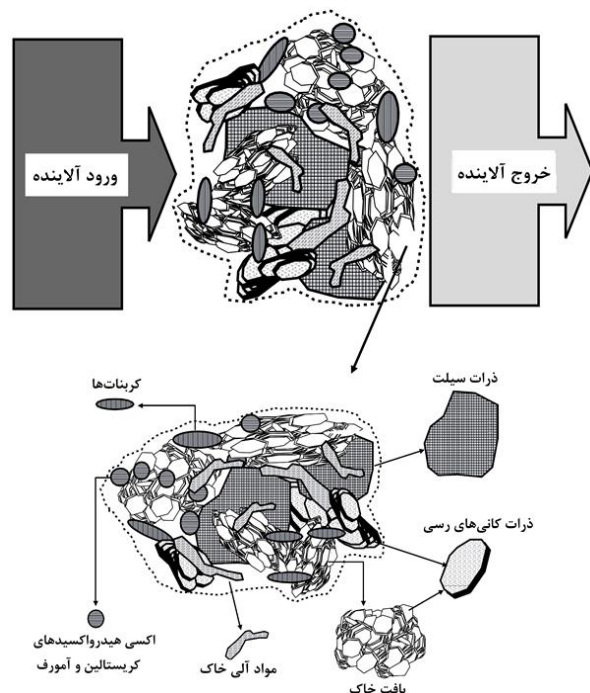
۱-۴- طبیعت خاک

منابع اصلی خاک‌ها شامل سنگ و مواد آلی تجزیه شده هستند. خاک‌ها از طریق فرآیندهای طبیعی شامل هوازدگی فیزیکی و شیمیایی سنگ‌ها تولید می‌شوند. هوازدگی فیزیکی سنگ‌ها، شامل فرآیندهایی است که منجر به تولید ترک‌هایی در نتیجه‌ی گرم و سرد شدن در سنگ می

شوند. از دیگر فرآیندهای هوازدگی فیزیکی می‌توان به انبساط آب در ریز شکاف‌ها (درزه‌ها) در نتیجه یخ زدن و سایش ناشی از حرکت آب و یخ اشاره کرد. همچنین در نتیجه شکست سنگ‌ها و کانسارها ذرات ریزتر ایجاد می‌شوند. از طرف دیگر، هوازدگی شیمیایی شامل حذف بعضی از اجزای خاک، اضافه شدن پروتون‌ها و تبدیل اجزا به مواد جدید می‌شود. نرخ هر کدام از این فرآیندها به دما، رطوبت، ترکیب، پتانسیل خاک برای لیچینگ و ترکیب محلول لیچینگ بستگی دارد. فرآیندهای شیمیایی شامل هیدرولیز، هیدراته شدن، اکسیداسیون، کاهش و انحلال می‌باشد. پروتون‌ها در محلول لیچینگ از دی اکسید کربن در هوا و یا از گیاهان متلاشی شده و یا همچنین از دیگر اسیدهای اضافه شده به سیستم ناشی می‌شوند (Sposito, 2008).

۱-۵- اجزای خاک

پیش از بررسی دقیق فرآیندهای درگیر در میرایی و مکانیزم‌های واکنشی بین خاک و آلاینده‌ها، لازم است تا اجزای اصلی و خصوصیات اولیه خاک‌ها که نقش کلیدی در فرآیندهای مرتبط با میرایی آلاینده‌ها را دارند، بررسی شود. در بررسی‌های آزمایشگاهی و میدانی اثبات شده است که خاک‌های رسی بهترین نوع خاک‌ها برای میرایی آلاینده‌ها می‌باشند. تعیین این که چه مجموعه‌ای از خصوصیات و مشخصه‌های خاک‌ها در فرآیندهای مرتبط با میرایی سهمیم بوده و چگونه این فرآیندها با ترکیب و ساختار تشکیل دهنده خاک ارتباط پیدا می‌کنند، در این مطالعه مورد توجه قرار گرفته است. شکل ۱-۱ جریانی از یک آلاینده در حال عبور از یک واحد خاکی مشخص را نشان می‌دهد. این تصویر نشان می‌دهد که در عبور از یک توده‌ی خاکی، غلظت آلاینده در جریان لیچینگ به شدت کاهش می‌یابد که این خود نشان می‌دهد که بخش اعظمی از آلاینده در توده‌ی خاک مورد نظر برجای مانده است و توده خاک به عنوان یک عامل موثر در میرایی طبیعی آلاینده نشان داده شده است (Yong & Mulligan, 2004).



شکل ۱-۱ جریانی از یک آلاینده در حال عبور از یک واحد خاکی (Yong & Mulligan, 2004)

۱-۵-۱ - کانی‌های رسی

بسیاری از خاک‌ها حاوی مقدار زیادی کانی‌های رسی می‌باشند. کانی‌های رسی بسیار با اهمیت هستند چرا که قابلیت واکنش‌پذیری سطح بالایی دارند. کانی‌های رسی دارای بار سطحی منفی هستند. بنابراین به دلیل حضور بار سطح، مساحت سطح بالا و حضور رس‌ها در محیط‌های طبیعی، آن‌ها نقش بسیار مهمی در جذب گونه‌های کاتیونی ایفا می‌کنند. کانی‌های رسی متشکل از اکسیدهای آلومینیوم و سیلیس با مقادیر کمتری یون‌های فلزی موجود در ساختار کریستالی این کانی‌ها می‌باشند. ترکیب‌های آلومینیوم-اکسیژن و سیلیس-اکسیژن واحدهای ساختاری مولکولی پایه را تشکیل داده، که به گونه‌های مختلف با هم ترکیب شده و انواع متفاوتی از کانی‌های رسی را در این خاک‌ها به وجود می‌آورند. در نتیجه، کانی‌های رسی حاصل عموماً کانی‌های آلومینوسیلیکاتی یا سیلیکات‌های لایه‌دار (فیلوسیلیکات‌ها) می‌باشند (Bhattacharyya & Gupta, 2008).

۱-۵-۲- کربنات‌ها

انواع مختلفی از کانی‌های کربنات در خاک‌ها دیده می‌شوند که شامل کلسیت ($CaCO_3$)، مگنزیت ($MgCO_3$)، سیدریت ($FeCO_3$)، دولومیت ($CaMg(CO_3)_2$)، ترونا ($Na_3CO_3.HCO_3.H_2O$)، ناهکولیت $NaHCO_3$ و سود ($Na_2CO_3.10H_2O$) می‌باشند. کلسیت احتمالاً معمولترین فرم کانی‌های کربنات در خاک‌ها می‌باشد. به خاطر تأثیرش بر روی pH خاک، حضور و توزیع آن در خاک‌ها بسیار مهم است چرا که اکثر فرآیندهای شیمیایی و واکنش‌های موجود در خاک به شدت به pH حساس هستند. به نظر می‌رسد کانی‌های کربنات جاذب‌های خوبی برای فلزات سنگین و فسفات‌ها باشند (Yong & Mulligan, 2004).

۱-۵-۳- مواد آلی خاک

اگرچه مواد آلی موجود در خاک بین ۰/۵ تا ۵ درصد وزنی یک توده خاک مشخص را تشکیل می‌دهند، اما اهمیت آن‌ها در توسعه پایداری خاک و فرآیندهای مرتبط با میرایی آلاینده‌ها حتی در صورت وجود مقادیر کمی از آن‌ها غیر قابل چشم‌پوشی است. از میان اثرات سودمند آن‌ها می‌توان به تشکیل و حفظ ساختار خاک و جذب آب اشاره کرد. مواد آلی موجود در خاک می‌توانند از منابع گیاهی و یا جانوری نشأت گرفته باشند و عموماً بر اساس نوع دگرسانی آن‌ها به مواد آلی دگرگون نشده و مواد آلی دگرگون شده تقسیم‌بندی می‌شوند. مواد آلی دگرگون نشده مواد آلی تازه یا نسبتاً تازه می‌باشند که تحت فرآیندهای دگرگونی واقع نشده‌اند. مواد آلی دگرگون شده هیچگونه شباهت مورفولوژیکی به مواد اولیه خود نداشته و خصوصیات و مشخصه‌های آن‌ها را نشان نمی‌دهند. مواد آلی آمورف خاک‌ها، پلیمرهای بسیار آروماتیکی بوده که از گروه‌های عاملی غنی هستند. آن‌ها از اسیدهای هومیک، اسیدهای فولیک، هومین‌ها و مواد کندکننده مانند پلی ساکاریدها، لیگنین‌ها و پلی پتیدها تشکیل شده‌اند (Hayes and Swift 1985).

مواد آلی خاک بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک تاثیر مهمی دارند اگرچه آن‌ها درصد کمی از خاک را اشغال می‌کنند. همچنین مواد آلی خاک نقش بسیار مهمی را در میرایی فلزات سنگین ایفا می‌کنند (Alloway 1995; Sparks 1996).

۱-۵-۴ - اکسیدها، هیدروکسیدها و اکسی هیدروکسیدها

اکسیدها، هیدروکسیدها و اکسی هیدروکسیدها محصولات هوازدگی سنگ منشا هستند. اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن از جمله این مواد هستند که در نتیجه‌ی هوازدگی سیلیکات‌های حاوی آهن ایجاد می‌شوند. اکسیدها، هیدرواکسیدها و اکسی هیدرواکسیدها از مولفه‌های مهم خاک به دلیل قابلیت میرایی‌شان محسوب می‌شوند. این قابلیت اکسیدها، هیدرواکسیدها و اکسی هیدرواکسیدها به دلیل مساحت ویژه سطح و واکنش‌پذیری بالا آن‌ها است. اکسیدهای آهن و منگنز بیشترین تاثیر را بر روی غلظت فلزات در سیستم پساب اسیدی معدن نسبت به سایر اکسیدها نشان می‌دهند (Sparks 1995).

۱-۶-۱ - فعل و انفعالات سیستم‌های خاک-آب

یک سیستم خاک-آب را به صورت یک توده خاک که از یک سری ذرات جامد و آب منفذی موجود در فضاهای خالی تشکیل شده، تعریف می‌شود. به منظور فهم مکانیزم‌های مختلف موجود در فعل و انفعال بین ذرات جامد خاک و محلول‌ها عواملی که منجر به فعل و انفعالات خاک و آب می‌شوند، بیان شده است.

۱-۶-۱ - گروه‌های عاملی و بارهای الکتریکی

یکی از جنبه‌های اصلی خاک در ارتباط با میرایی آلاینده‌ها، قابلیت خاک در فعل و انفعال بین آلاینده‌ها و اجزای تشکیل‌دهنده خاک می‌باشد. فعل و انفعال بین آلاینده‌ها و اجزای خاک که به

جذب فیزیکی آلاینده‌ها توسط اجزای مختلف منجر می‌شود، ماهیت الکترواستاتیکی دارد (جذب بین بارهای مثبت و منفی). دیگر فعل و انفعالات شامل پیوند یونی و کووالانسی که منجر به انتقال جرم آلاینده‌ها می‌شوند، به عنوان جذب شیمیایی در نظر گرفته می‌شوند (Yong & Mulligan, 2004).

۱-۶-۲- ذرات کانی‌های رسی

بحث بر روی سطوح واکنش‌پذیر شبکه لایه‌ای ذرات رسی مانند کائولینیت، ایلیت، کلریت و غیره نشان داده است، که جایگزینی ایزومورف یون‌ها در لایه‌های تتراهدرال و اکتاهدرال با یون‌های با ظرفیت پایین‌تر منجر به ایجاد شارژ الکتریکی روی سطوح سیلوکسان‌ها می‌شود. همچنین این شارژهای الکتریکی می‌توانند بر روی وجوه لبه‌های ذرات رسی به خاطر پیوندهای شکسته شده در لبه‌ی ذرات ایجاد شوند. این امر منجر به تولید انواع مختلفی از اکسیدهای آبدار بر روی لبه سطوح می‌شود. به عنوان مثال، ورقه‌های اکتاهدرالی شکسته شده در یک ذره کائولینیت سطوحی را فراهم می‌کنند که بتواند با گروه‌های OH در یک جهت پیوند برقرار کند (Bhattacharyya & Gupta, 2008).

۱-۶-۳- اکسیدها و مواد آلی خاک

ماهیت و اندازه شارژها برای اکسیدهای آبدار و اکسیدها به ساختار اولیه‌ی آن‌ها و pH سیستم بستگی دارد. هم بارهای مثبت و هم بارهای منفی بر روی سطوح اکسیدهای آبدار، اکسی هیدروکسیدها و اکسیدهای موجود می‌باشند که بیشتر بودن هر کدام از آن‌ها نسبت به دیگری به pH سیستم وابسته می‌باشد. زمانی که مجموع بارهای مثبت و منفی برابر می‌شوند نقطه بار صفر

حاصل می‌شود. این بدین معنی است که می‌توان با تغییر pH سیستم از مقادیر زیر PZC^1 تا مقادیر بالای آن از وضعیت بار خالص مثبت به بار خالص منفی تغییر کرد (MacGregor, 2002).

۱-۶-۴ - بارهای مثبت و منفی

بارهای منفی موجود در ارتباط با سطوح ذرات جامد دو نوع هستند: بار منفی ثابت یا دائمی و بار منفی وابسته به pH. بارهای ثابت و دائمی منفی به جانشینی‌های ایزومورف و یا مکان‌های خالی در ساختار شبکه‌ای لایه‌ای کانی‌های رسی و اکسیدهای آبدار غیر کریستالین نسبت داده می‌شوند. در مورد بارهای منفی وابسته به pH، نکته‌ی مهم تشخیص بین اجزای آلی و غیر آلی مشارکت کننده در این بارها می‌باشد. گروه‌های عاملی مواد آلی مانند کربوکسیل‌ها و گروه‌های فنولیکی به طور قابل ملاحظه‌ای در بارهای وابسته به pH مشارکت دارند. برای بخش‌های غیر آلی، هم انواع بارهای غیر هیدرولیز شدن و هم قابل هیدرولیز شدن وجود دارند. بارهای منفی وابسته به pH غیرهیدرولیزی به پوشش‌های هیدرواکسیدی روی ذرات کانی‌های رسی ارتباط دارند. از سطوح مرتبط با این بارها که وابسته به pH هستند به نام، "سطوح بار متغیر" یاد می‌شود. خاک‌هایی که چنین خصایصی را نشان می‌دهند به عنوان خاک‌های بار متغیر در نظر گرفته می‌شوند (Yong & Mulligan, 2004).

۱-۷- میرایی طبیعی

فرآیندهای طبیعی که منجر به کاهش آلاینده‌ها در محیط‌های طبیعی مختلف می‌شوند این کاهش آلاینده‌ها را میرایی طبیعی می‌نامند. بعضی فرآیندهایی که در طول میرایی طبیعی رخ می‌دهند می‌توانند آلاینده‌ها را به صورت گونه‌های با میزان ضرر کمتر تبدیل کنند و یا حرکت آن‌ها

¹ Point of Zero Charge

را متوقف سازند. این فرآیندهای تبدیل و غیر محرک‌سازی، از فعل و انفعالات بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی نتیجه می‌شوند که در زیر زمین رخ می‌دهند. این فعل و انفعالات شامل تجزیه بیولوژیکی توسط میکروب‌های زیر سطحی، ترکیبات شیمیایی طبیعی و جذب سطحی می‌شود. دیگر فرآیندهای طبیعی آلاینده‌ها را ترقیق کرده و یا آن‌ها را از آب به هوا انتقال می‌دهند. میرایی طبیعی به بیان معمولی، شامل تمام انواع فرآیندهایی می‌شود که می‌توانند غلظت آلاینده را در آب، خاک و هوا کاهش دهند (Paul Epp, 2000; MacGregor, 2002). اکنون به بررسی مکانیزم‌های غالب در فرآیند میرایی طبیعی در خاک‌ها پرداخته می‌شود.

۱-۷-۱ - تبادل کاتیونی

تبادل کاتیونی وقتی کاتیون‌ها در محلول جایگزین کاتیون‌های موجود در روی سطح ذرات خاک می‌شوند، اتفاق می‌افتد. تبادل کاتیونی پدیده سریع و برگشت پذیر است (Sparks 1995). تبادل کاتیون‌های موجود در خاک با کاتیون‌های حل شده در محلول به بار دائم و متغییر سطح مرتبط است که مقدار آن با اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی به دست می‌آید. در خاک‌های طبیعی، سایت‌های تبدالی در روی سطح کانی‌های رسی به وسیله مقدار زیادی پروتون و یون‌های Na^+ ، Ca^+ ، K^+ و Mg^+ اشغال شدند (Krauskopf & Bird, 1995). وقتی محلول حاوی غلظتی از فلزات سنگین باشد تبادل یونی ممکن است، اتفاق بیفتد. مقدار جایگزینی فلزات سنگین با یون‌های دارای بار مثبت به غلظت فلزات سنگین در محلول، pH محلول و خصوصیات کانی‌های رسی مرتبط است. برای یون‌ها با خصوصیات مشابه، یون‌ها با کمترین شعاع هیدراته قویتر جذب خواهند شد به طوریکه هسته مثبت یون قادر خواهد بود که به سطح منفی کانی رسی نزدیکتر شود (Yariv & Cross, 1979).

حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده از طریق تبادل کاتیونی منجر به تجمع فلزات در خاک می‌شود. در بلند مدت فلزات جذب شده نیازمند شرایط محیطی نسبتاً پایدار هستند. به ویژه کاهش

pH به طور معمول منجر به کاهش تبادل کاتیونی سطح ذرات و بنابراین باعث آزاد سازی فلزات سنگین می‌شود. کاهش در ظرفیت تبادل کاتیونی منجر به کاهش در مقدار بار منفی در روی سطح ذرات می‌شود. یک pH ویژه در سطح ذرات وجود دارد که در آن pH خنثی است که به آن نقطه بار صفر گویند (Yariv & Cross, 1979). اگر اسیدیته محلول به سمت نقطه بار صفر کاهش یابد، واجدبی یون‌های تبادل پذیر اتفاق خواهد افتاد و فلزات در محیط آزاد خواهند شد.

۱-۷-۲- ترسیب

ترسیب به عنوان یکی از مکانیزم‌های حذف به شمار می‌رود که از گونه‌های اصلی که منجر به ترسیب می‌شوند، می‌توان به کربنات‌ها، سولفات‌ها، سولفیدها و اکسی‌هیدرواکسیدها اشاره کرد (Kimball et al., 1994).

۱-۷-۳- هم‌رسوبی

هم‌رسوبی به حذف فلزات از آب در طول رسوب اکسیدها هیدرواکسیدها و اکسی‌هیدرواکسیدهای آهن و منگنز اشاره دارد. در pH خنثی هیدرواکسیدها و اکسی‌هیدرواکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز همراه با هم‌رسوبی عناصری مانند Cu، Zn، Pb و Cd است (Karlsson et al., 1987).

۱-۷-۴- تشکیل کمپلکس

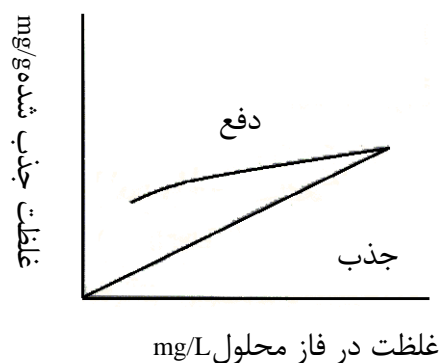
فلزات می‌توانند با لیگاندهای آلی و غیر آلی کمپلکس تشکیل دهند. کمپلکس می‌تواند به دلیل حذف پروتون از گروه‌های عاملی در مولکول‌های آلی و همچنین انحلال آنیون‌های غیر آلی در محلول به وجود آید (Yong & Mulligan, 2004).

۱-۷-۵- پدیده جذب

پدیده جذب سطحی جذب مولکول‌های جذب شونده (یک جزء گازی یا مایع) بر روی سطح جاذب (یک جامد متخلخل) می‌باشد. برهم کنش بین جذب‌شونده و جاذب از نیروهای مولکولی یا به عبارت دیگر نیروهای واندروالس ایجاد می‌شود (Dung, 1998).

معمولا جذب سطحی به دو دسته اصلی تقسیم می‌شوند: جذب فیزیکی و جذب شیمیایی. جذب فیزیکی معمولا بسیار سریع رخ می‌دهد. خاصیت مهم دیگر جذب فیزیکی، برگشت پذیر بودن آن است. در این نوع جذب سطحی هیچ‌گونه انتقال الکترون و یا همپوشانی اوربیتالی بین جذب‌شونده و جاذب ایجاد نمی‌شود. جذب شیمیایی ممکن است سریع یا آهسته باشد. در این نوع نیروهای بین مولکولی حالت گزینشی بیشتری دارند و انرژی جذب در حدی است که می‌توان گفت پیوند شیمیایی ایجاد شده است. یعنی انتقال الکترون و همپوشانی اوربیتال‌ها بین جذب‌شونده و جاذب رخ داده است. در این نوع جذب سطحی برگشت‌پذیری در جذب ممکن است وجود نداشته باشد یا اینکه واجذب سخت‌تر از جذب باشد (Adamson & Gast, 1997).

واکنش برگشت پذیر در جذب وقتی اتفاق می‌افتد که مقدار ماده جذب شده توسط جامد بسیار بالا باشد در این صورت آلاینده‌های جذب شده مجدداً به فاز محلول برگشت می‌شوند. برای این حالت اصطلاح واجذبی به کار برده می‌شود. شکل ۱-۲ حالت برگشت‌پذیری را در فرآیند جذب نشان می‌دهد.



شکل ۱-۲ حالت دفع سطحی در فرآیند جذب (LaGrega et al., 1994)

۱-۷-۵-۱ - ایزوترم‌های جذب

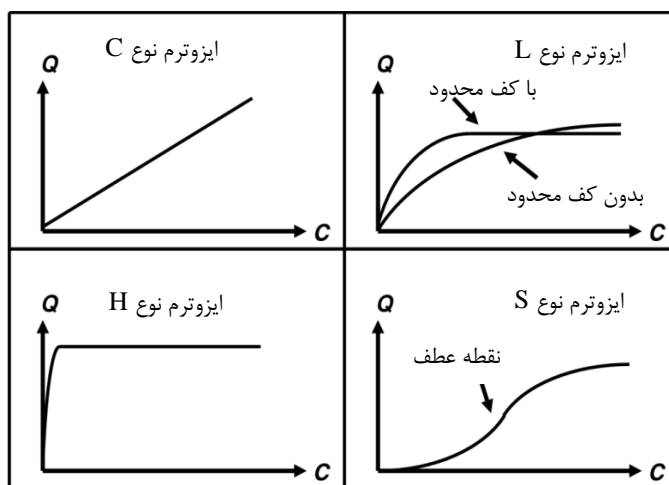
ایزوترم‌های جذب برای یک آلاینده رابطه بین غلظت جذب شده روی سطح جامد و غلظت آلاینده در فاز محلول را در حالت تعادل و درجه حرارت ثابت بیان می‌دارند. ایزوترم‌های جذب به صورت چهار شکل اصلی هستند که عبارتند از ایزوترم C، ایزوترم L، ایزوترم H و ایزوترم S (Limousin et al., 2007).

ایزوترم C: منحنی آن به صورت خطی است که از مبدا مختصات می‌گذرد. این بدین معنی است که نرخ بین غلظت مولفه‌های باقیمانده در محلول و جذب شده در روی جامد در هر غلظت مشابه است که این نرخ ضریب توزیع نامیده می‌شود. این نوع ایزوترم ساده ترین شکل آن است (شکل ۱-۳).

ایزوترم L: نرخ بین غلظت مولفه‌های باقیمانده در محلول و جذب شده در روی جامد با افزایش غلظت جسم حل شونده، کاهش می‌یابد. این ایزوترم از دو زیر گروه تشکیل شده است: منحنی دارای کف محدود (مجانب) که در این حالت جامد توانایی جذب محدودی دارد. منحنی بدون کف که در این حالت جامد توانایی جذب محدودی ندارد.

ایزوترم H: این ایزوترم نوع خاصی از ایزوترم L است که شیب اولیه آن خیلی زیاد است.

ایزوترم S: منحنی آن به شکل حلالی است و بنابراین یک نقطه انعطاف دارد.



شکل ۱-۳ چهار نوع ایزوترم‌های اصلی (Giles et al, 1974)

۱-۷-۵-۲- مدل سازی ایزوترم‌های جذب

مدل‌های ریاضی مختلفی برای توصیف داده‌های آزمایشگاهی ایزوترم جذب سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این کار داده‌های تعادلی با مدل‌های مختلفی مورد بررسی قرار گرفته و پارامترهای مدل تعیین می‌شوند و مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرند. در نهایت رابطه بین داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های مختلف جذب مطابقت داده می‌شوند. اهداف این کار پیدا کردن مدل‌هایی است که بتوانند با دقت، نتایج آزمایشگاهی ایزوترم‌های جذب سطحی را توصیف کنند (Biozot & Jowitt, 1983).

۱-۷-۵-۳- ایزوترم جذب در سیستم تک جزئی

متداول‌ترین مدل‌های تجربی موجود برای سیستم‌های تک جزئی در ادامه ارائه شده است.

ایزوترم لانگمیر

ایزوترم لانگمیر، ایزوترمی تجربی است که فرضیاتی از قرار زیر دارد :

- انرژی در سرتاسر سطح یکسان است.
- مولکول‌های جذب شده هیچ اندرکنشی ندارند.
- در نقطه‌ی حداکثر جذب، تنها یک تک لایه تشکیل می‌شود.
- مولکول‌های جذب‌شونده تنها روی سطح آزاد جاذب نهشته می‌شوند.

این شرایط به ندرت پیش می‌آید زیرا همواره نقایصی در سطح موجود است و مولکول‌های جذب‌شده لزوماً بی اندرکنش نبوده و مکانیزم جذب برای تک تک مولکول‌ها یکسان نیست. شرط چهارم مشکل‌سازترین است چرا که اغلب مولکول‌های بیشتری روی تک لایه جذب می‌شوند. این مشکل در ایزوترم‌های دیگر حل شده‌است. با این حال ایزوترم لانگمیر می‌تواند جذب دو لایه‌ای را نیز توصیف کند .

اگرچه این ایزوترم که توسط لانگمیر (۱۹۱۸) ارائه شد (Langmuir, 1918)، بیشتر برای شرح جذب شیمیایی (زمانی که یک پیوند شیمیایی کووالانسی یا یونی بین جذب شونده و جاذب تشکیل شد) مناسب است. اما این معادله تنها در موارد محدودی حاکم بوده و به علاوه می‌تواند رفتار سیستم‌های دارای دو جذب شونده را شرح دهد. معادله‌ی ایزوترم لانگمیر بر اساس تعادل دینامیکی بین فاز جذب شده و فاز محلول تعریف شده است (Thomas and Crittenden, 1998). معادله (۱-۱) معرف این ایزوترم است:

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C}{1 + K_L C} \quad (1-1)$$

که در آن q_e مقدار فلز سنگین جذب شده به ازای واحد جرم جاذب (بر حسب mg/g)، Q_0 ، ماکزیم ظرفیت جذب، K_L ثابت تعادل و C غلظت تعادلی محلول (بر حسب mg/l) است (Behnamfard & Salarirad, 2009; El Nemr, 2009).

و بر و چاکراوورتی یک ثابت بی بعد به نام فاکتور جدایش به صورت زیر تعریف نموده‌اند (Webber & Chakravorti, 1974):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2-1)$$

که در آن K_L ثابت لانگمیر بر حسب L/mg و C_0 غلظت اولیه جذب شونده در محول بر حسب mg/g می‌باشد. مقادیر کمتر R_L نشان می‌دهد که جذب مطلوب‌تر بوده است. در واقع مقدار R_L می‌تواند نشانگر جذب نامطلوب ($R_L > 1$) خطی ($R_L \rightarrow 0$) و مطلوب ($R_L < 1$) باشد. ایزوترم لانگمیر به پنج صورت مختلف خطی می‌شوند که در جدول ۱-۱ مشاهده می‌شود.

جدول ۱-۱ بیان خطی معادله لانگمیر

معادله	بیان خطی	رسم نمودار
$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Type (I) $C_e / q_e = (1 / K_L q_m) + (C_e / q_m)$	C_e / q_e vs. C_e
	Type (II) $1 / q_e = (1 / K_L q_m C_e) + (1 / q_m)$	$1 / q_e$ vs. $1 / C_e$
	Type (III) $q_e = q_m - (1 / K_L)(q_e / C_e)$	q_e vs. $1 / C_e$
	Type (IV) $q_e / C_e = K_L q_m + K_L q_e$	q_e / C_e vs. q_e
	Type (V) $1 / C_e = K_L q_m (1 / q_e) + K_L$	$1 / C_e$ vs. $1 / q_e$

ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ یکی از نخستین معادلات تجربی به کار رفته برای توصیف داده‌های تعادلی است. این ایزوترم برای مدلسازی جذب غیر ایده‌آل بر روی سطوح ناهمگن استفاده می‌شود که نشان دهنده‌ی جذب اولیه روی سطح و به دنبال آن تجمع مواد جذب شده در نتیجه‌ی اندرکش‌های قوی جذب شونده - جاذب است. این ایزوترم را می‌توان توسط معادله‌ی زیر تعریف کرد) ;
(Freundlich, 1906):

معادله (۳-۱) که در آن K_F ثابت فروندلیچ (mg/l) و $1/n$ شدت جذب می‌باشد؛ فرم خطی معادله را نیز می‌توان این گونه نوشت :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3-1)$$

که شکل خطی معادله فروندلیچ به صورت زیر است.

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (4-1)$$

اگر داده‌های آزمایشگاهی جذب سطحی از مدل فروندلیچ تبعیت کنند، با رسم نمودار $\ln q_e$ برحسب $\ln C_e$ خط راستی به دست می‌آید که از شیب و عرض از مبدا نمودار به ترتیب $1/n$ و K_F به دست خواهد آمد.

معادله فروندلیچ تمامی نقاط سطح جذب را به طور مساوی در نظر نمی‌گیرد. به علاوه، چنین فرض می‌شود که زمانی که سطح جذب پوشیده شد. باز هم گونه‌های بیشتری قابل جذب هستند، به عبارت دیگر، این معادله جذب چند لایه‌ای را پیش‌بینی می‌کند.

امروزه، ایزوترم فروندلیچ به طور گسترده، در سیستم‌های ناهمگن به خصوص در مورد ترکیبات آلی یا گونه‌های بسیار بر روی کربن فعال یا صافی‌های مولکولی به کار می‌رود. شیب نمودار فروندلیچ بین صفر تا یک تغییر می‌کند که این معیاری برای شدت یا ناهمگونی سطح است. هرچه این مقدار به صفر نزدیکتر شود، سطح جذب ناهمگن‌تر است. در حالی که $1/n$ بیشتر از یک نشانه‌ای از جذب یا تشکیل پیوند اشتراکی است.

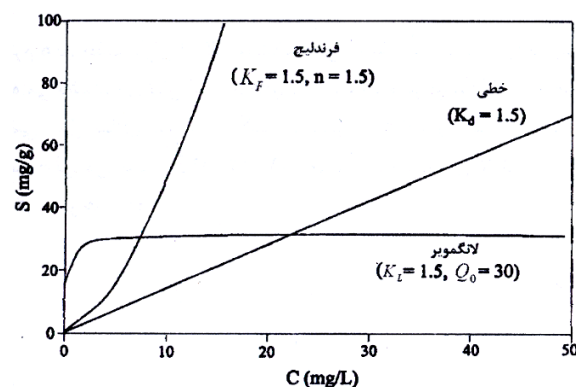
در معادلات بالا q_e مقدار جرم جذب‌شده در سطح جامد در حالت تعادل (mg/g)، C_e غلظت تعادلی Q_0 ، mg/L ماکزیم ظرفیت جذب، K_L ثابت لانگمویر، K_F ضریبی است که ظرفیت جذب را مشخص می‌سازد و $1/n$ نمای شدت جذب که مقدارش متغیر است، می‌باشند.

یک حالت خاص از ایزوترم فروندلیچ با $n=1$ ، ایزوترم خطی نامیده می‌شود. معادله ریاضی این ایزوترم به صورت زیر است:

$$q_e = K_d C_e \quad (5-1)$$

که در معادله بالا K_d = شیب ایزوترم جذب خطی بوده و به ضریب توزیع معروف است (mg/L)

شکل (۴-۱) ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و خطی با ضرایب داده شده را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱ ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و خطی (Reddi & Inyang, 2000; دولتی و همکاران، ۱۳۸۴)

ایزوترم تمکین

ایزوترم تمکین نخستین مدلی است که برای شرح جذب هیدروژن بر الکترودهای پلاتین در محلول‌های اسیدی به کار رفته است. معادله غیرخطی این مدل به صورت زیر است:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad (6-1)$$

در معادله بالا b_T و A_T پارامتر مجهول هستند. حال اگر فرض شود:

$$q_m = \frac{RT}{b_T} \quad (7-1)$$

آنگاه معادله بالا به صورت خطی قابل بازنویسی خواهد بود:

$$q_e = q_m \ln A_T + q_m \ln C_e \quad (8-1)$$

واضح است که با رسم نمودار تغییرات q_e در مقابل $\ln C_0$ دو پارامتر مجهول این ایزوترم به صورت گرافیکی قابل محاسبه خواهد بود. این ایزوترم حاوی فاکتوری است که به صراحت اندرکنش‌های جاذب و جذب‌شونده را به حساب می‌آورد. با صرفنظر از غلظت‌های به شدت کم و زیاد، این مدل فرض می‌کند که گرمای واکنش برای همه مولکول‌ها ضمن پیشروی لایه، بیشتر به صورت خطی کاهش می‌یابد تا لگاریتمی (Tempkin & Pyzhev, 1940).

ایزوترم دوپینین-رادوش کویچ (D-R)

ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ برای شرح خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جذب کافی نیست. ایزوترم R-D معمولاً برای توصیف ایزوترم‌های جذب سیستم‌های تک حل‌شونده کاربرد دارد. این ایزوترم جدای از شباهتش به لانگمیر از آنجا که تنها برای سطوح همگن یا پتانسیل‌های ثابت جذب تعریف نمی‌شود، کلی‌تر از آن است. این ایزوترم چنین تعریف می‌شود.

$$q_e = q_m \cdot \exp(-D \cdot \varepsilon^2) \quad (9-1)$$

که در آن q_e میزان فلز سنگین جذب شده به ازای واحد جرم جاذب (mg/g) ، q_m ظرفیت جذب D-R (mg/g) ، D ثابت مربوط به انرژی جذب $(mol^2 k / j^2)$ و ϵ پتانسیل پولانی می باشد (Sharma & Goyan, 2009)

پتانسیل پولانی اینگونه محاسبه می شود :

$$\epsilon = R.T.\ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (10-1)$$

که در آن R ثابت گازها $(kJk^1 mol^{-1})$ و T دما $(^{\circ}K)$ است. انرژی اصلی جذب از رابطه زیر محاسبه می شود :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (11-1)$$

که در آن E اطلاعاتی درباره خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جذب می دهند. اگر انرژی جذب کمتر از ۸ باشد ($E < 8$) جذب به صورت فیزیکی انجام گرفته است و اگر $8 < E < 16$ ، فرآیند جذب به صورت شیمیایی و یا تبادل یونی بوده است و در حالتی که $E > 16$ باشد واکنش جذب به صورت درون نفوذ ذره‌ای است (Dang et al., 2009). برای مدل کردن نیز نتایج آزمایش با استفاده از این ایزوترم، باید نمودار $\ln q_e$ در مقابل ϵ^2 رسم شود. در ایزوترم D-R ظرفیت جذب q_m ثابت انرژی جذب (D) و انرژی اصلی جذب (E) هستند (Veli & Alyuz, 2007) یکی از ویژگی‌های منحصر به فرد این ایزوترم، مستقل بودن از زمان است که موجب می شود وقتی داده‌های جذب در دماهای مختلف به صورت تابعی از لگاریتم مقادیر جذب شده در مقابل مجذور انرژی پتانسیل رسم شود. تمامی داده‌ها روی یک منحنی قرار گیرند (Foo & Hameed, 2010).

۱-۷-۴- ایزوترم جذب در سیستم چند جزئی (جذب رقابتی)

مهمترین مدل‌های ارائه شده برای ایزوترم‌ها در سیستم‌های چندجزئی عبارتند از :

أ. مدل‌های لانگمیر (رقابت بین دو و چند یون)

ب. مدل‌های فرنلیچ (رقابت بین دو و چند یون)

در ادامه این مدل‌ها توضیح داده می‌شوند.

أ. مدل‌های لانگمیر (برای جذب چند مکانی و یا رقابت بین دو و چند یون)

ایزوترم ساده لانگمیر برای توصیف سیستم‌های چند جزئی مناسب نمی‌باشد، دلیل این امر می‌تواند ناشی از وجود انواع مختلف مکان جذب باشد. برای این چنین سیستم‌های مدل لانگمیر را به p کوپل^۱ تبدیل می‌کنند ($Q_{\max,i}-L_i$) که هر یک از این کوپل‌ها مربوط به یک نوع مکان جذب می‌باشند. برای این حالت رابطه زیر ارائه شده است:

$$q = \sum_{i=1}^P Q_{\max,i} \cdot \frac{L_i \cdot C_e}{1 + L_i C_e} \quad (12-1)$$

که $Q_{\max,i}$ و L_i ثوابت ایزوترم لانگمیر برای جزء i در سیستم تک می‌باشند. C_e غلظت تعادلی جزء i می‌باشد. اما نتایج نشان داده‌اند که این سیستم برای همه سیستم‌ها جوابگو نیست. توضیح دیگر به این صورت است که بین نمونه‌ها برای جذب، رقابت وجود دارد و بر این اساس روابط زیر ارائه شدند:

• مدل اصلاح نشده لانگمیر رقابتی

رابطه این ایزوترم به صورت زیر است که مدل اصلاح نشده لانگمیر رقابتی گفته می‌شود:

^۱. Couple

$$q_i = Q_{\max,i} \cdot \frac{L_i \cdot C_i}{1 + \sum_{j=1}^q L_j \cdot C_j} \quad (13-1)$$

که L_i و $Q_{\max,i}$ ثوابت ایزوترم لانگمیر برای جزء i در سیستم تک هستند. در مواقعی که این اثر رقابتی تبادل یون باشد این مدل جوابگو نیست و باید از ایزوترم تبادل یون استفاده کرد (Wang & Chen, 2009; Srivastava et al., 2008)

• مدل اصلاح شده لانگمیر رقابتی^۱

ثوابت ایزوترم درسیستم تک جزئی ممکن است نتوانند برهم کنش بین اجزاء درسیستم چند جزئی را توصیف کنند. اثر برهم کنش اجزاء را می‌توان با افزودن یک ترم برهم کنش به این ثوابت ایزوترم درسیستم تک جزئی مرتبط کرد. η_i ترم برهم کنش می‌باشد و وابسته به غلظت دیگر اجزاء در محیط است. می‌توان آن را با استفاده از اطلاعات جذب رقابتی به دست آورد. رابطه اصلاح شده لانگمیر به صورت زیر است:

$$q_i = Q_{\max,i} \cdot \frac{L_i (C_{e,i} / \eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^q L_j (C_{e,j} / \eta_j)} \quad (14-1)$$

که L_i و $Q_{\max,i}$ ثوابت ایزوترم لانگمیر برای جزئی i در سیستم تک هستند و تنها پارامتر مدل همین ترم برهم کنش می‌باشد (Li et al., 2011).

• مدل گسترش یافته لانگمیر^۲

این رابطه به صورت زیر است (Li et al., 2011):

$$q_{e,i} = \frac{q_{\max,i} \cdot K_{EL,i} \cdot C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{EL,j} \cdot C_{e,j}} \quad (15-1)$$

¹. Modified competitive Langmuir isotherm

². Extended Langmuir isotherm

در این رابطه $q_{max,i}$ و $K_{EL,i}$ بیانگر حداکثر ظرفیت جذب جاذب در در حضور دیگر اجزاء و ثابت مدل لانگمیر رقابتی برای جزء i می‌باشند.

ب. مدل‌های فرندلیچ (رقابت بین دو و چند یون)

مدل فرندلیچ یکی از مدل‌های رایج در توصیف فرآیند جذب سطحی است. هنگامی که مدل ساده فرندلیچ برای بررسی سیستم‌های چند جزئی بکار می‌رود، نتایج حاصل نشان از عدم تطبیق داده‌های تجربی با مدل دارند و این عدم تطبیق حاکی از این امر است که این مدل برهم کنش اجزاء مورد نظر را در نظر نمی‌گیرد. بر این اساس و بر پایه مدل ساده فرندلیچ، مدل‌های مختلفی برای بیان سیستم‌های چند جزئی بیان شده‌است که مهمترین آنها در ادامه توضیح داده می‌شوند.

▪ مدل اصلاح شده فرندلیچ^۱ (رقابت بین دو و چند یون) (Limousin et al., 2007).

در زمینه جذب رقابتی مدل اصلاح شده فرندلیچ به صورت کاملاً تجربی و بدون هیچ پایه فیزیکی ارائه شد. رابطه این ایزوترم برای جذب رقابتی بین m جزء به صورت زیر است:

$$q_i = F_i \cdot C_{ei} \left(\sum_{j=1}^m a_{ij} \cdot C_{ej} \right)^{n_i - 1} \quad (16-1)$$

a_{ij} ضریب رقابتی بدون بعد نمونه i در حضور نمونه j است. F_i و n_i ضرایب فرندلیچ برای جزء i می‌باشند. این مدل به خوبی برای توصیف جذب آنیون و کاتیون‌های فلزی بر روی خاک و جذب ترکیبات آلی روی کربن فعال به کار می‌رود.

▪ ایزوترم گسترش یافته فرندلیچ^۲

^۱ . Modified Freundlich model

^۲ . Extended Freundlich isotherm

این معادله برای سیستم‌های دوجزئی به کار می‌رود و به صورت زیر ارائه شده است (Liu & Gao, 2015):

$$q_{e,1} = \frac{K_{F,1} \cdot C_{e,1}^{n_1+x_1}}{C_{e,1}^{x_1} + y_1 \cdot C_{e,2}^{z_1}} \quad (17-1)$$

$$q_{e,2} = \frac{K_{F,2} \cdot C_{e,2}^{n_2+x_2}}{C_{e,2}^{x_2} + y_2 \cdot C_{e,1}^{z_2}} \quad (18-1)$$

در این معادلات n_1 ، n_2 ، $K_{F,1}$ و $K_{F,2}$ ثوابت به دست آمده از ایزوترم فرنرندلیچ برای سیستم شامل جزءهای ۱ و ۲ هستند و پارامترهای x_1 ، x_2 ، y_1 ، y_2 ، z_1 و z_2 مختص سیستم دوجزئی می‌باشند. برای تشخیص اینکه کدام ایزوترم مناسبتر است پارامتر ARE^1 برای هر مدل محاسبه می‌شود و مدلی که کمترین ARE را داشته باشد، مناسبتر است:

۱-۷-۶- سینتیک جذب

بررسی سینتیک جذب و بدست آوردن معادلات حاکم بر فرآیند جذب سطحی برای پیش‌بینی نرخ حذف آلاینده‌ها از فاز محلول به منظور طراحی یک سیستم تصفیه مناسب بر پایه فرآیند جذب ضروری است. سینتیک‌های جذب می‌توانند با استفاده از معادله شبه درجه اول و معادله شبه درجه دوم توصیف شوند (Behnamfard & Salarirad 2009). معادله شبه درجه اول به صورت زیر است (Ho & McKay 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{S1}(q_e - q_t) \quad (19-1)$$

¹ Average relative error

که در معادله فوق q_e (mg/g) مقدار ماده جذب شده روی سطح جاذب در حالت تعادل ، (mg/g) ،
 q_t مقدار ماده جذب شده روی سطح جاذب در زمان t (min) ، k_{S1} (min⁻¹) ثابت سرعت معادله شبه
 درجه اول، هستند.

فرم خطی مدل شبه درجه اول به صورت زیر است:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_{S1}}{2.303} t \quad (20-1)$$

معادله شبه درجه دوم به صورت زیر است (Ho & McKay 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (21-1)$$

که در رابطه بالا k (g/mg.min) ثابت سرعت معادله شبه درجه دوم است. مدل شبه مرتبه دوم به
 چهار صورت مختلف خطی می شود که در جدول ۱-۲ مشاهده می شود.

جدول ۱-۲ بیان خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

ترسیم	بیان خطی	سنتیک شبه مرتبه دوم
t/q_t vs. t	Type(I) $t / q_t = 1 / k_{2p} q_e^2 + t / q_e$	$q_t = k_{2p} q_e^2 t / (1 + q_e k_{2p} t)$
$1/q_t$ vs. $1/t$	Type(II) $1 / q_t = (1 / k_{2p} q_e^2)(1 / t) + (1 / q_e)$	
q_t vs. q_t/t	Type(III) $q_t = q_e - (1 / k_{2p} q_e) q_t / t$	
q_t/t vs. q_t	Type(IV) $q_t / t = k_{2p} q_e^2 - k_{2p} q_e q_t$	

۸-۱- انواع جاذبها

کاربرد جاذبهای ارزان قیمت به عنوان یک جایگزین برای روشهای پر هزینه فعلی مورد بررسی
 قرار گرفته است. مواد طبیعی یا محصولات باطله با قابلیت بالا برای جذب فلزات سنگین به کار
 برده می شوند. از جمله جاذبهایی که گزارش شده اند: پوست درخت، پوست موز، پوست پرتقال،
 پوست بادام، پوست بادام زمینی، خاک اره، زئولیت طبیعی، رس و کربن فعال تهیه شده از باطله-

های کشاورزی یا صنعتی می‌باشند (Taha et al., 2011; Babel & Kurniawan, 2003; Yasemin & Zeki., 2007).

۹-۱- خاک و اجزاء آن

خاک یک مخلوط طبیعی متشکل از جامدات (مواد معدنی و آلی) و سیالات (هوا و آب) است. نسبت حجمی این اجزا در خاک‌های مختلف و حتی در یک خاک در اوقات مختلف، متفاوت است و در حالت ایده‌آل، از ۴۵ درصد مواد معدنی، ۵ درصد مواد آلی، ۲۵ درصد آب و ۲۵ درصد هوا تشکیل شده است. بنابراین، حدود نیمی از حجم خاک ایده‌آل از جامدات و نیم دیگر از منافذ تشکیل شده است. مقدار نسبی هوا و آب که منافذ را اشغال می‌کنند نسبت به زمان تغییر می‌کند.

۱۰-۱- کربن فعال

کربن فعال در اثر انجام عملیات حرارتی بر روی موادی که بنیان اصلی آنها کربن است تشکیل می‌شود و در سطح آن میلیون‌ها منفذ، شکاف و حفره وجود دارد. این خلل و فرج روی سطح کربن فعال باعث می‌شوند که سطح تماس فیلتر کربن با آب بیشتر شود. این منافذ میکروسکوپی مانند تله‌ای برای مولکول‌های آلی بزرگ عمل خواهد کرد و همچنین مولکول‌های آلی کوچک و آلاینده‌های فلزی نیز جذب سطح کربن خواهند شد. کربن فعال به سبب نفوذپذیری بالا، مساحت سطح بسیار زیاد (که می‌تواند به $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ برسد)، خصوصیات متغیر شیمی سطح و درجه بالای واکنش‌پذیری سطح به عنوان یک جاذب بسیار موثر شناخته شده است (Dias et al., 2007). این خصوصیات منحصر به فرد کربن فعال منجر به مطالعه در مورد آن نه فقط به عنوان یک جاذب بلکه به عنوان کاتالیزور و حامی کاتالیزور برای اهداف مختلف همچون حذف آلاینده‌ها از فاز گازی و یا فاز آبی و تصفیه یا بازیافت مواد شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند (Derbyshire et al., 2001).

۱-۱۱- بیوچار

بیوچار به وسیله تخریب حرارتی بیومس تحت شرایط اکسیژن محدود تولید می‌شود و در سال‌های اخیر برای تصفیه خاک و دفع زباله مورد توجه قرار گرفته است. خصوصیات بیوچار متاثر از نوع بیومس و دمای تولید است. دمای بالای پیرولیز منجر به افزایش مساحت سطح و جزء کربنیزه بیوچار که منجر به افزایش قابلیت جذب می‌شود. بیوچارهای مختلف از مواد با منشاءهای مختلف مساحت سطح، تخلخل و مقدار گروه‌های عاملی متفاوتی خواهند داشت که بر روی اثر بیوچار به عنوان جاذب تاثیرگذار هستند. بیوچار در بهبود خصوصیات خاک و افزایش محصول می‌تواند موثر باشد. بیوچار برای تصفیه آلاینده‌های فلزی و آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. مکانیزم برای فلزات سنگین واکنش الکتروستاتیک و رسوب است و برای آلاینده آلی جذب سطحی، تفکیک و جداسازی مرحله‌ای است. اگرچه کاربرد بیوچار در خاک کاهش تاثیر آفت‌کش را نشان می‌دهد. در سال‌های اخیر بیوچار به عنوان یک روش دوست‌دار محیط زیست برای حذف آلاینده‌ها مورد توجه قرار گرفته است.

بیوچار نه تنها خصوصیات خاک را بهبود می‌دهد و حاصلخیزی خاک به دلیل رطوبت و نگهداری مواد مغزی را افزایش می‌دهد بلکه آب و هوا را به وسیله استخراج متوالی کربن از اتمسفر به خاک تغییر می‌دهد و همچنین فعالیت‌های میکروبی در خاک و محصولات افزایش می‌یابد. چندین نوع بیومس به عنوان منشاء بیوچار به عنوان مثال خرده چوب، کود حیوانی و باقیمانده‌های محصولات کشاورزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. افزایش بازیابی باطله‌های کشاورزی و جنگلی یک مزیت قابل توجه در زمینه تولید بیوچار است. این فواید بالقوه با این واقعیت که بیوچار تولید شده از رنج وسیعی از بیومس‌ها که نسبتاً مقرون به صرفه و ابزار مفیدی برای بازسازی محیط زیست هستند،

در ارتباط است. بیوچار می‌تواند خصوصیات خاک به عنون مثال افزایش pH خاک،^۱ CEC و بافرشدن خاک را تغییر دهد.

اگر آلاینده‌ها از طریق خاک حرکت کنند و به محصولات و آب‌های زیرزمینی انتقال یابند، می‌توانند اثرات سمی بر اکوسیستم داشته باشند. بیوچار به دلیل مساحت سطح ویژه بالا و ساختار ویژه به عنوان یک جاذب مناسب برای آلاینده‌های آلی و غیر آلی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

۱-۱۲-ورمی کمپوست

ورمی کمپوست حاصل تخریب بیولوژیکی نوعی کرم‌خاکی می‌باشد این کرم با تغذیه از مواد آلی موجود در طبیعت آن را به کود آلی مغذی تبدیل می‌کند به گونه‌ای که در حال حاضر این کود به عنوان یکی از غنی‌ترین کودهای آلی بیولوژیک شناخته شده در دنیا می‌باشد. گونه‌های مختلف کرم خاکی که در فرآیند تولید ورمی کمپوست مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل ایسینیا فوتتیا^۲، لومبریکوس ترستریس^۳ و لومبریکوس روبلوس^۴ هستند (Jordao et al., 2010). کاربرد ورمی کمپوست در خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک تأثیر بسزایی دارد. ورمی کمپوست قابلیت جذب بالای فلزات، به دلیل حضور گروه‌های عاملی دارای بار منفی مانند کربوکسیل، فنولیک و هیدروکسیل دارد (Matos & Arruda, 2003).

^۱ Cation Exchange Capacity

^۲ Eisenia foetida

^۳ Lumbricus terrestris

^۴ Lumbricus rubellus

۱-۱۳- کلیات روش استخراج ترتیبی

روش استخراج شیمیایی ترتیبی، بهترین و مناسبترین روش برای ارزیابی گونه‌پذیری عناصر در بخش جامد خاک و رسوب است. در سال‌های اخیر، ارزیابی بخش متحرک فلزات سنگین در خاک به عنوان یک شاخص پتانسیل خطر ورود گونه‌های سمی عناصر به زیست‌کره و تأثیر منفی احتمالی بر کیفیت آب زیرزمینی و دسترس‌پذیری آن‌ها برای گیاهان به موضوعی مهم در تحقیقات تبدیل شده است که با روند افزایشی مناطق آلوده شده همخوانی دارد. با توجه به مطالب ذکر شده می‌توان دریافت که چرا نتایج آزمایش استخراج ترتیبی همواره مورد توجه دانشمندان علم زیست محیطی قرار گرفته است، به ویژه زمانی که سرنوشت عناصر آلاینده مهم‌ترین سوال در ذهن محقق باشد. استخراج ترتیبی در موارد زیر نیز کاربرد دارد:

- آشکار شدن شیمی خاک

- ارزیابی ساختار و ترکیب خاک

- بهبود اطلاعات درباره سرنوشت مواد فلزی و عناصر سمی

- پی بردن به سازوکار انتقال این مواد (Rao et al, 2008).

۱-۱۴- استخراج ترتیبی به روش تسیر

یکی از روش‌هایی که به طور گسترده تر از سایر روش‌ها به کار برده شده است، به وسیله تسیر و همکاران طراحی شده است (Tessier et al, 1979). در این روش تفکیک عناصر را در ۵ مرحله به

شرح زیر صورت می‌گیرد:

۱- بخش تبادل پذیر

۲- پیوند یافته با کربنات‌ها

۳- پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز

۴- پیوند یافته با مواد آلی

۵- بخش باقی مانده صورت می گیرد.

تمام روش های استخراج ترتیبی در جدایش فلزات از خاک و رسوب مشابه روش تسیر و همکاران هستند، اما در هر روش استفاده از استخراج گره های مختلف، زمان استخراج، تجزیه و تفکیک هر کدام از فلزات اندکی متفاوت است. به طور معمول فلزات انسان زاد، تمایل پیدا می کنند که در ۴ بخش اول تجمع یابند و فلزات یافت شده در بخش باقیمانده به طور طبیعی حاصل از سنگ مادر می باشند (Zimmerman, and Weindorf, 2010). در اینجا لازم است اشاره ای به بخش های مختلفی که عناصر می توانند در آن حضور یابند، شود:

۱- بخش تبادل پذیر، بخشی است که گونه های فلزی جذب شده به طور ضعیف، به ویژه آن هایی که روی سطح جامد به وسیله واکنش های الکترواستاتیک ضعیف نسبی نگه داشته شده اند و آنهایی که می توانند به وسیله فرآیندهای تبادل یون رها شوند، را در بر می گیرد (Zimmerman, and Weindorf, 2010). کاتیون هایی نظیر K ، Ca ، Mg و NH_4 در واکنش با خاک قادرند فلزات بخش تبادل پذیر را آزاد کنند. این کاتیون ها با غلظت های زیاد به منظور استخراج عناصر از بخش تبادل پذیر به کار گرفته می شوند (Rao, et al., 2008).

۲- فاز کربناتی

کربنات ها می توانند یک جاذب مهم برای بسیاری از فلزات باشند. در صورتی که میزان ماده آلی و اکسیدهای Fe و Mn کم باشد، کربنات ها یک فاز با پیوندهای سست را تشکیل می دهند. بخش متصل به کربنات ها به تغییرات pH و دما حساس می باشد و رهایی فلز به واسطه تجزیه یک بخش از ماده جامد (خاک یا رسوب) در pH نزدیک به ۵ حاصل می شود (Zimmerman, and Weindorf, 2010). زمان مورد نیاز برای انحلال کامل کربنات ها در نمونه به عواملی مثل اندازه ذرات جامد و نوع و مقدار کربنات در نمونه بستگی دارد.

محلول استات سدیم ۱ مولار / استات اسید بافری شده، معرف های رایج برای استخراج فلزات جزئی از فازهای کربناتی ماده جامد می باشد. به نظر می رسد در این شرایط فلزاتی که با کانی های کربناته پیوند یافته اند، استخراج شوند.

۳- بخش مرتبط با اکسی- هیدروکسیدهای آهن و منگنز: اکسیدهای آهن و منگنز در رسوبات به صورت سیمان، ندول و کنکرسیون یا صرفا به صورت پوشش ذرات وجود دارند و تحت شرایط کاهش از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار هستند. این بخش اغلب در معرض تغییرات Eh قرار دارد و بنابراین فلزات متصل به اکسیدهای آهن و منگنز به طور ویژه ای حساس به شرایط کاهش هستند و تحت شرایط کاهش زیست دسترس پذیری بیولوژیکی دارند (Tessier, et al., 1979 ; Patrick, et al., 1977).

هیدروکسیل آمین هیدروکلرید ۰/۱ مولار اسیدی، فلزات را از فازهای پیوندی با اکسید منگنز آزاد می کند و این آزادسازی با هجوم کوچکی به فازهای اکسید آهن پایان می یابد. افزایش هیدروکسیل آمین هیدروکلراید به ۰/۵ مولار و کاهش pH از ۲ به ۱/۵ تأثیر مهمی بر فازهای اکسید آهن دارد.

۴- بخش فلزات کمپلکس شده آلی

عناصر کمیاب ممکن است در تعدادی اشکال ماده آلی از قبیل موجودات زنده، پوشش های آلی، روی ذرات غیرآلی، و ذرات زنده جای گیرند. در رسوبات و خاک ها، محتوای ماده آلی عمدتا شامل ماده پلیمری پیچیده که تحت عنوان مواد هومیک شناخته شده اند، و با یک درجه کمتری محصولات دیگر مثل: کربوهیدرات ها، پروتئین ها، پپتیدها، آمینواسیدها، چربی ها، مومها و صمغ ها می شود (Pickering, 1986; Gleyzes, et al., 2002). تحت شرایط اکسایشی این ماده آلی تمایل پیدا می کند نابود شود که این منجر به رهایی فلزات جذب شده روی سطح ماده آلی می شود. در فاز ماده آلی، آلایندگی ها کمترین زیست دسترس پذیری زیست شناختی را دارند (Tessier et al., 1979; Zimmerman and Weindorf, 2010).

در این مرحله، از اکسایش ماده آلی بوسیله هیدروژن پراکسید و استخراج در مراحل بعدی بوسیله آمونیوم استات برای جلوگیری از جذب‌شدگی سطحی مجدد و تهنشین شدن فلزات آزاد شده استفاده می‌شود (Rao et al, 2008).

۵- بخش استخراج پذیر با اسیدهای قوی (باقیمانده)

این بخش فلزات وارد شده در داخل ساختارهای بلورین کانی‌های اولیه و ثانویه را در برمی‌گیرد. استخراج این بخش سخت است و مستلزم استفاده از اسیدهای بسیار قوی مانند فلوریدریک اسید برای شکست ساختارهای سیلیکاته می‌باشد (Zimmerman and Weindorf, 2010). هضم در اسیدهای قوی نظیر نیتریک اسید یا هیدروکلریک اسید و یا مخلوط آن‌ها که تیزاب سطلانی است، می‌تواند کارایی لازم را داشته باشد. بنابراین این مرحله از استخراج، ابزار کارآمدی را در ارزیابی پتانسیل خطر دراز مدت فلزات بالقوه سمی ورودی به زیست کره در اختیار قرار می‌دهد.

۱-۱۵- تعریف مسئله

از مشکلات مرتبط با عملیات معدنی، پساب‌های اسیدی معادن اهمیت اساسی داشته و چنانچه این پساب‌های اسیدی که حاوی غلظت‌های بالای آهن، سولفات، اسیدیته و سایر عناصر می‌باشند به داخل آب‌های سطحی و زیر زمینی راه پیدا کنند سبب آلودگی این آب‌ها می‌شوند. این پساب‌ها با توجه به اسیدیته بالا حیات جانوران و گیاهان آبرزی محیط اطراف را در معرض خطر قرار می‌دهد و با حل کردن فلزات سنگین و سمی در خود و مهاجرت این فلزات به مکان‌های دیگر، موجبات آلودگی زیست محیطی را فراهم می‌آورد. مسأله پساب‌های معدنی از مهمترین نگرانی‌های انسان است زیرا فلزات موجود در آن محیط زیست را تهدید می‌کنند. بسیاری از این عناصر دارای خاصیت تجمع پذیری و در بافت موجودات زنده ذخیره می‌شوند، زیرا غلظت‌های پایین این عناصر را آنها در طی زمان‌های طولانی جذب می‌کنند تا سرانجام غلظت آنها در بافت‌ها به حدی بالا می‌رود که اختلالات زیادی از جمله سرطان زایی، تاثیر بر سیستم اعصاب، پوست، سیستم قلبی و

عروقی را ایجاد خواهد کرد. اثرات مخرب پسابهای اسیدی معدن ممکن است مدت‌های زیادی پس از اتمام کارهای معدنی باقی بماند بنابراین مدیریت زیست محیطی یک وظیفه مهم در حین انجام عملیات معدنی بوده تا از بروز چنین مشکلاتی جلوگیری به عمل آید. همچنین در دهه‌های اخیر تلاش‌هایی برای تولید و به کار بردن مواد ارزان قیمت برای حذف آلاینده‌های موجود در پساب‌های معدنی صورت گرفته است.

شماری از فرآیندهای طبیعی برای محدود کردن حرکت فلزات سنگین از منشاء کانی زایی وجود دارند. این فرآیندها شامل جذب، ترسیب و هم‌رسوبی که مجموعاً فرآیند میرایی گفته می‌شود، هستند. در بعضی از مکان‌های معدنی کیفیت پذیرفته شده آب خروجی از معدن از طریق بهره‌برداری از مکانیزم‌های میرایی طبیعی به تنهایی و یا همراه با یک سیستم تصفیه آب مورد استفاده قرار می‌گیرند (Macgregor 2002). فرآیند میرایی طبیعی می‌تواند از طریق جذب بر روی کانی‌ها و مولفه‌های آلی خاک یا از طریق تشکیل کانی‌ها (ترسیب) و با از طریق واکنش هم‌رسوبی رخ دهند. هر یک از این مکانیزم‌های میرایی طبیعی مفهوم متفاوتی در ارتباط با زیست دسترس پذیری، قابلیت میرایی و پتانسیل تحرک در آینده دارند. بنابراین تنها کیفیت میرایی طبیعی اتفاق افتاده در مکان‌های معدنی مهم نیست بلکه بررسی عوامل موثر و بررسی مکانیزم‌های فرآیندهای میراکننده از اهمیت خاصی برخوردار است. میرایی طبیعی آب‌های آلوده ناشی از فعالیت‌های معدن کاری تاکنون کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. بخصوص فرآیند میرایی طبیعی در سایت معدنی مس سرچشمه تاکنون مورد بررسی و ارزیابی قرار نگرفته است و به همین منظور از اهمیت بسیاری برخوردار می‌باشد.

ارائه روش‌های کنترل‌کننده پساب‌های اسیدی معدن به منظور جلوگیری از انتشار آنها به داخل آب‌های سطحی و زیرزمینی و استفاده از روش‌های تصفیه مناسب نقش تعیین‌کننده‌ای در حفاظت محیط زیست معادن دارد. برای انجام این مهم تصفیه پساب‌های اسیدی معادن از فلزات سنگین با استفاده از میرایی طبیعی در خاک و کاربرد اصلاح‌کننده در خاک مورد بررسی قرار می‌گیرد و

همچنین با توجه به هزینه بر بودن فرآیندهای تصفیه کاربرد روش میرایی طبیعی فلزات سنگین که می‌تواند کم هزینه و مفید باشد، مورد توجه قرار گرفته است.

۱-۱۶- اهداف تحقیق

تحقیق پیش رو، فرآیندهای میرایی طبیعی در حال وقوع در معدن مس سرچشمه با هدف درک درست از فرآیندهای میرایی و به دست آوردن بینش دقیق از تحرک زیست محیطی فلزات میرا شده را مورد بررسی قرار می‌دهد. همچنین کاربرد یک سری اصلاح‌کننده به منظور افزایش قابلیت میرایی طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد. تحقیق حاضر دارای دو فاز مختلف است. فاز اول: بررسی سایت معدن مس سرچشمه به منظور جمع‌آوری نمونه‌های خاک و همچنین پساب و ارزیابی غلظت فلزات سنگین موجود در پساب و انتخاب دو عنصر هدف به منظور ادامه بررسی‌ها. فاز دوم: شامل بررسی خاک منطقه و ارزیابی فرآیندهای میراکننده فلزات سنگین هدف و همچنین کاربرد اصلاح‌کننده‌ها برای خاک به منظور افزایش قابلیت خاک. اهداف هر یک از دو فاز در زیر شرح داده شده است:

فاز اول

- نمونه‌برداری از پساب‌ها و آنالیز فلزات سنگین و کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی
- ارزیابی خصوصیات شیمیایی و هیدروشیمیایی نمونه‌های پساب جمع‌آوری شده از منطقه
- انتخاب دو عنصر هدف با توجه به غلظت فلزات سنگین در پساب‌ها
- نمونه‌برداری از خاک در محدوده نزدیک به پساب‌ها و ارزیابی خصوصیات خاک

فاز دوم

- بررسی میرایی عناصر هدف با نمونه‌های خاک منطقه در سیستم ناپیوسته
- بررسی نگهداشت عناصر هدف در خاک جذب شده
- انتخاب اصلاح‌کننده برای خاک

- بررسی جذب عناصر هدف با بیوچار در سیستم ناپیوسته
- بررسی نگهداشت عناصر هدف در بیوچار جذب شده
- بررسی جذب عناصر هدف با ورمی کمپوست در سیستم ناپیوسته
- بررسی نگهداشت عناصر هدف در کمپوست جذب شده
- مدل سازی ایزوترم‌های چند مولفه‌ای در حضور دو یون مس و روی
- انجام آزمایش‌های در سیستم ستونی
- انجام آزمایش‌های ستونی بر روی پساب طبیعی معدن مس سرچشمه

۱-۱۷- نوآوری تحقیق

۱. ارزیابی قابلیت میرایی عناصر هدف در خاک منطقه معدن مس سرچشمه در آزمایشگاه به صورت پیوسته و ناپیوسته
۲. ارزیابی ظرفیت جذب و نگهداری عناصر هدف در خاک منطقه معدن سرچشمه همراه با اصلاح کننده
 - بررسی ظرفیت جذب خاک به صورت چند مولفه‌ای و مدل سازی ایزوترم‌های جذب به صورت چند مولفه‌ای
 - تولید بیوچار در آزمایشگاه و بررسی قابلیت جذب و نگهداشت عناصر هدف توسط آن

۱-۱۸- سازماندهی رساله

رساله حاضر شامل ۶ فصل می‌باشد که در فصل اول کلیاتی در مورد فرآیندهای میرایی طبیعی، پدیده جذب، انواع جاذب‌ها، تعریف مسئله، اهداف تحقیق و نوآوری‌های تحقیق بحث شد. در فصل دوم مرور بر مطالعات پیشین انجام شده مورد ارزیابی قرار گرفت. در فصل سوم مشخصات منطقه مورد مطالعه از قبیل جغرافیایی، زمین‌شناسی و مطالعات زیست محیطی انجام شده در زمینه

حذف فلزات سنگین در این منطقه ارزیابی می‌شوند. در ادامه، در فصل چهارم مواد و روش‌های مورد استفاده در تحقیق عنوان خواهند شد. فصل پنجم شامل نتایج حاصل از تمامی تست‌های آزمایشگاهی انجام شده در راستای اهداف تحقیق می‌باشد. در فصل ششم نتایج کلی تحقیق و پیشنهادها برای توسعه مطالعات آینده بحث خواهد شد.

فصل ۲ - مطالعات پیشین

۱-۲- مقدمه

در این فصل در ابتدا به بررسی مطالعات پیشین انجام شده در مورد روش‌های تصفیه پساب‌های اسیدی معدن پرداخته شد. در مرحله بعد مختصری از مطالعات انجام شده در زمینه حذف فلزات سنگین از پساب اسیدی معدن و همچنین حذف فلزات سنگین توسط خاک مورد بررسی قرار گرفت. در فاز بعدی این فصل مطالعات انجام شده در زمینه میرایی طبیعی بیان شد. در نهایت مروری بر مطالعات انجام شده در زمینه حذف فلزات سنگین توسط کربن فعال، بیوچار و ورمی کمپوست انجام گرفت و در انتهای فصل به جمع بندی حاصل از مطالعات پیشین صورت گرفته، اشاره شد.

۲-۲- مطالعات انجام شده در مورد روش‌های تصفیه پساب‌های اسیدی معادن

روش‌های بسیاری برای تصفیه پساب‌های اسیدی معادن وجود دارد که آن‌ها به دو بخش روش‌های غیر زنده و روش‌های بیولوژیکی تقسیم شده‌اند.

سیستم‌های غیر زنده شامل روش‌های فعال و غیر فعال هستند. در روش‌های فعال یک سری مواد شیمیایی قلیایی به پساب‌های اسیدی معدن اضافه شده و منجر به افزایش pH و همچنین کاهش

فلزات سنگین (به دلیل تشکیل هیدرواکسید فلزات و همچنین کربنات آن‌ها) می‌شوند. اگرچه روش‌های تصفیه فعال می‌توانند در تصفیه پساب‌های اسیدی معدن بسیار موثر باشند اما این روش‌ها دارای معایبی هستند. از جمله معایب این روش‌ها می‌توان به هزینه عملیاتی بالای آن و مشکل دفع حجم وسیعی از لجن تولید شده، اشاره کرد. در روش غیر فعال از زهکش‌های آهکی غیر هوازی استفاده می‌شود (Kleinmann et al., 1998). هدف از این سیستم‌ها اضافه کردن ماده قلیایی تا زمان حفظ آهن به فرم کاهشی به منظور اجتناب از اکسیداسیون Fe^{+2} و ترسیب هیدرواکسید آهن بر روی آهک است. در غیر اینصورت اثر ماده خنثی کننده به شدت کاهش می‌یابد. اگرچه این روش کم هزینه‌تر به نظر می‌رسد اما این روش برای تصفیه تمامی پساب‌های اسیدی معدن مناسب نیست به عنوان مثال این روش برای پساب‌هایی که حاوی غلظت بالایی از Fe^{+2} و یا آلومینیوم هستند، کاربردی نیست چراکه ترسیب هیدرواکسیدها به تدریج منجر به کاهش نفوذپذیری زهکش می‌شود. غلظت اکسیژن حل شده باید از یک سطحی کمتر باشد تا از اکسیداسیون آهن جلوگیری کند که این مسئله یکی دیگر از مشکلات این روش است. یکی دیگر از نقاط ضعف آن تشکیل ژل‌های کربنات منگنز و آهن که منجر به انحلال نامناسب گراول‌های آهک می‌شود (Evangelou, 1998).

سیستم‌های بیولوژیکی تصفیه پساب‌های اسیدی معدن خود به دو نوع فعال و غیر فعال طبقه‌بندی می‌شوند. روش‌های تصفیه بیولوژیکی زهاب‌ها بر مبنای قابلیت بعضی از میکروارگانیسم‌ها در ایجاد قلیائیت و عدم تحرک فلزات است. از مزایای روش‌های تصفیه غیر فعال بیولوژیکی می‌توان به هزینه نگهداری نسبتاً پایین و این واقعیت که فازهای جامد تولید شده از تصفیه آب در داخل رسوبات تالاب باقی می‌مانند، اشاره کرد. از طرف دیگر هزینه نصب و راه اندازی بسیار بالایی دارند و همچنین راه اندازی آن‌ها نیازمند زمین‌های وسیع در دسترس و مناسب است. عملکردشان نسبت به سیستم‌های تصفیه شیمیایی قابل پیش بینی نیست و سرنوشت و پایداری جامدات جمع شده در تالاب‌ها در بلند مدت نامشخص است (Johnson and Hallberg, 2002).

سیستم‌های بیولوژیکی فعال نسبت به تصفیه بیولوژی غیر فعال دارای مزیت‌های بالقوه هستند که شامل موارد ذیل می‌باشند: ۱- عملکرد بسیار قابل پیش بینی و قابل کنترلی دارند ۲- در این روش فلزات موجود در ذهاب اسیدی همچون مس و روی به طور انتخابی قابل بازیابی هستند و ۳- غلظت سولفات‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابند. در مقابل هزینه‌های عملیاتی و ساخت این سیستم‌ها بسیار بالا می‌باشد (Johnson & Hallberg 2005).

۳-۲- مختصری از سوابق تحقیق بر روی حذف فلزات سنگین از پساب‌های اسیدی معادن

حذف فلزات از پساب اسیدی معدن دالسونگ^۱ در کره جنوبی توسط چونگ^۲ و همکاران در سال ۱۹۹۸ مورد مطالعه قرار گرفت. یک سیستم راکتور در مقیاس پایلوت برای تصفیه پساب اسیدی معدن در معدن دالسونگ طراحی شد. پارامترهای مورد بررسی در این مطالعه Eh و pH و فلزات Cd, Pb, As, Zn, Cu, Fe, Al و Mn بودند. راکتور طراحی شده حاوی مخلوطی از ساقه برنج، کود گاوی و سنگ آهک بود. در شرایطی که پساب داخل راکتور pH ۶ و Eh حدود ۳۰۰ داشت درصد حذف برای مس، روی، آهن، کادمیم، آلومینیوم، منگنز و سرب به ترتیب ۹۸، ۱۰۰، ۹۹، ۱۰۰، ۹۷، ۶۱، ۱۰۰٪ بدست آمد (Cheong et al., 1998).

وان هیل و همکاران در سال ۱۹۹۹ طی یک فرآیند پیوسته به تصفیه بیولوژیکی فلزات سنگین موجود در پساب اسیدی معدن پرداختند. ته نشینی با استفاده از مواد قلیایی یک روش بسیار مشهور برای تصفیه پساب‌های اسیدی است اما زمانی که با حجم وسیعی از این پساب‌ها روبرو هستیم بسیار هزینه بر است. فرآیندی که در این مطالعه به منظور تصفیه بررسی شد به این صورت بود که در یک سیستم پیوسته خاصیت قلیایی توسط یک نوع جلبک به نام اسپیرولینا

^۱Dalsung

^۲Cheong

اسپی^۱ ایجاد شده و سبب ته نشینی فلزات سنگین شد. فرآیند تصفیه اولیه بیش از ۹۹٪ از آهن (۹۸/۹ میلی‌گرم بر لیتر) و بین ۸۰ تا ۹۵٪ از روی (۷/۱۶ میلی‌گرم بر لیتر) را حذف نمود. در طی فرآیند تصفیه pH از ۱/۸ به سمت ۷ افزایش یافت (Van Hille et al., 1999).

فنگ و همکاران در سال ۲۰۰۰ تصفیه پساب اسیدی معدن به وسیله رسوب فلزات سنگین و تبادل یونی را بررسی کردند. پساب اسیدی معدن از یک معدن طلای آفریقای جنوبی با استفاده از رسوب فلزات سنگین با آهک و سولفیدها تصفیه شد. نوآوری این تحقیق به دلیل استفاده از مواد مغناطیسی حامل برای جدایش موثرتر آب و جامدات به خوبی فرآیند پیش تصفیه اکسایش که به منظور ضد عفونی کردن آب استفاده می‌شد، بود. نتایج بررسی‌ها نشان داد که کاربرد آهک و سولفیدهای ثانویه و جداسازی مغناطیسی به نظر رسید که بسیار مناسب برای حذف فلزات سنگین از پساب معدن بودند (Feng et al., 2000).

ریوس و همکاران در سال ۲۰۰۸ حذف فلزات سنگین را از زهاب اسیدی معدن با استفاده از خاکستر زغال سنگ، آجر جوش طبیعی (تفاله کوره ذوب آهن) و زئولیت طبیعی مورد بررسی قرار دادند. مواد جاذب ارزان قیمت، برای تصفیه پساب اسیدی معدن و همچنین حذف فلزات سنگین پساب معدن مس-سرب-روی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج بررسی‌ها نشان داد که استفاده از این مواد منجر به بهبود روش‌های تصفیه پساب اسیدی معدن خواهد شد (Rios et al., 2008).

مکالی و همکاران در سال ۲۰۱۲ حذف فلزات و سولفات را در یک بیوراکتور تصفیه پساب اسیدی معدن مورد بررسی قرار دادند. شش بیوراکتور بی‌هوای به طور پیوسته به منظور بررسی حذف فلزات و سولفات مورد تحقیق قرار گرفتند. پساب اسیدی معدن حاوی ۶۵/۸ میلی‌گرم بر لیتر آهن، ۴۶/۵ میلی‌گرم بر لیتر آلومینیوم و ۶۰۸ میلی‌گرم بر لیتر سولفات بود. نتایج آزمایش‌ها نشان

^۱*Spirulina* sp.

داد که بیورآکتور طراحی شده و عملیات آن وابسته به اهداف تصفیه پساب اسیدی معدن می‌باشد.

بررسی‌ها ۹۴٪ حذف سولفات و ۹۹٪ حذف فلزات را نشان داد (McCauley et al., 2012).

مردنی و همکاران در سال ۱۳۸۹ تصفیه پساب‌های اسیدی معدن مس سرچشمه را بر پایه عملکرد رآکتورهای ناپیوسته با عملیات متوالی (SBR^۱) مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش پس از آنالیز زهاب اسیدی معدن، حذف فلزات سنگین (آهن، مس، و منگنز) توسط لجن فاضلاب شهری با استفاده از سه رآکتور ناپیوسته با عملیات متوالی انجام پذیرفت. درصد حذف فلزات در دبی‌های مختلف متفاوت بوده است. درصد حذف فلزات (آهن، مس، و منگنز) در دبی ۵ ml/min به ترتیب ۱۰۰٪، ۹۹/۱۸٪ و ۹۰/۸۸٪ بدست آمده است (مردنی و همکاران، ۱۳۸۹).

موتسی و همکاران در سال ۲۰۱۱ سینتیک حذف فلزات سنگین را از پساب اسیدی معدن با استفاده از زئولیت طبیعی بررسی کردند. حذف کاتیون‌های Fe^{3+} ، Cu^{2+} ، Mn^{2+} و Zn^{2+} با زئولیت طبیعی مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر عواملی همچون سرعت هم زدن (۱۹۰، ۳۹۰ و ۶۴۵) و اندازه ذرات (قطر کمتر از ۱۸۰ μm ، ۱-۳ و ۶/۶-۵/۷) مطالعه شد (Motsi et al., 2011).

مینگان و همکاران در سال ۲۰۱۲ یک سیستم پیوسته در مقیاس پایلوت با استفاده از لجن پساب معدن زغال به منظور تصفیه پساب اسیدی معدن دارای غلظت‌های بالایی از سرب، روی و سایر فلزات سنگین مورد استفاده قرار دادند. آزمایش‌ها در مقیاس پایلوت نشان داد که کاربرد لجن پساب معدن زغال می‌تواند در خنثی کردن اسیدیته پساب بسیار موثر باشد. این سیستم پیوسته حذف بالایی از فلزات سنگین را بین ۹۷/۲ تا ۹۹/۸ نشان داد (Mingcan et al., 2012).

گلدانی و همکاران در سال ۲۰۱۳ یکی از روش‌های تصفیه کم هزینه غیر فعال برای حذف فلزات سنگین از محلول استفاده از رس‌ها ارائه کردند. قابلیت سه جاذب مختلف (مونتموریونیت k-10، بنتونیت NT-25 و هیدروتالکیت (HT) برای حذف Fe و Mn از فاز محلول و ذهاب اسیدی معدن

^۱ Sequencing Batch Reactors

در شرایط بهینه همچون pH، مقدار جاذب و زمان تماس مورد مطالعه قرار گرفت. دستگاه جذب اتمی برای اندازه‌گیری غلظت Fe و Mn استفاده شد. ایزوترم‌های لانگمویر و فرن‌دلیچ مورد بررسی قرار گرفتند (Goldani et al., 2013).

۲-۴- جمع بندی

با توجه به مزایا و معایب روش‌های ذکر شده ضرورت کاربرد روشی با قابلیت اجرای بالا، همچنین کم هزینه و دوستدار محیط زیست بسیار احساس می‌شود. از آنجایی میرایی طبیعی به عنوان یک مولفه حیاتی در طبیعت به شمار می‌رود و ارزیابی و بررسی فرآیندهای غالب آن در محیط‌های مستعد آلودگی (از جمله سایت‌های فعال صنعتی و معدنی) می‌تواند کمک شایانی در کاهش آلودگی‌های زیست محیطی به خصوص فلزات سنگین داشته باشد. همچنین توجه ویژه به میرایی طبیعی می‌تواند در مدیریت، نگهداشت و عدم تحرک آلاینده‌ها با صرف کمترین هزینه‌ها کمک بسزایی داشته باشد. خاک به عنوان یکی از عناصر کلیدی موجود در طبیعت می‌تواند نقش قابل ملاحظه‌ای را در فرآیند میرایی طبیعی ایفا کند. بنابراین ضرورت توجه به خاک به عنوان یکی از عوامل میرایی در سایت‌های معدنی و صنعتی قابل بحث و ارزیابی می‌باشد. مجتمع مس سرچشمه که یکی از بزرگترین سایت‌های فعال صنعتی و معدنی در کشور می‌باشد نیز مستثنی نمی‌باشد.

۲-۵- مروری بر مطالعات انجام شده در حذف فلزات سنگین توسط خاک

کولو و همکاران در سال ۲۰۰۴ جذب روی را با استفاده از یک نوع خاک در اسپانیا مورد بررسی قرار دادند و سهم هریک از بخش‌های مواد آلی، اکسیدها و رس‌ها را مورد مطالعه قرار دادند. برای این منظور ایزوترم‌های جذب روی برای نمونه‌های خاک، نمونه‌هایی که مواد آلی آن‌ها حذف شدند و نمونه‌هایی که مواد آلی و اکسیدهای آن‌ها حذف شدند، مورد ارزیابی قرار گرفتند. قابلیت جذب روی در هر سه خاک بررسی شد. نتایج نشان داد که مواد آلی خاک زمانی که pH خاک نزدیک به

خنثی است مولفه اصلی در جذب روی هستند. در pH های اسیدی، اکسیدها مولفه کلیدی در جذب روی هستند (Covelo et al., 2004).

مارکویز پاتکوسکو و همکاران در سال ۲۰۰۵ جذب فلزات را با خاک شهری به صورت ناپیوسته و پیوسته مورد بررسی قرار دادند. حدود ۲۰ کیلوگرم نمونه خشک به وسیله جمع‌آوری ۱ تا ۲ کیلوگرم خاک سطحی سست (۰-۲۰ cm) با حفر به کمک دست در ۱۵ نقطه منطقه آماده شد. این خاک‌ها هموژن شد و در هوا خشک شد و از الک ۲ میلی‌متر عبور داده شد و در آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش‌ها جذب در سیستم ناپیوسته قابلیت جذب فلزات به وسیله ۰/۵ گرم نمونه خاک و ۲۵۰ mL محلول در هر آزمایش بررسی شد. ستون شامل ۵ لیتر مخزن پلاستیکی پر شده از آب شیر، پمپ پریستالیک، ستون شیشه‌ای ۴۰ cm (قطر داخلی ۴ cm) و یک شیر نمونه‌برداری هستند. یک لایه ۵ cm شن کوارتزی بسیار خالص (۳۰ گرم) در داخل ستون فشرده شد و ۲۵۰ گرم خاک به ارتفاع ۳۰ cm در داخل ستون فشرده شد. گلوله‌های شیشه‌ای با خاک به منظور اطمینان از توزیع برابر محلول مخلوط شدند.

نتایج نشان داد که در pH خنثی، انحلال کاتیون‌های فلزی به شدت، هم به وسیله رسوب‌گذاری و هم هم‌رسوبی با اکسید، هیدرواکسید، کربنات یا کانی فسفات یا بوسیله جذب توسط اکسیدهای فلزی آبدار، رس‌ها یا مواد آلی محدود شدند. همانطور که انتظار می‌رفت از فلزی به فلز دیگر رفتارهای متفاوتی مشاهده شد. کروم و روی دارای تحرک بالایی بودند و تحرک آن‌ها به شدت با pH مرتبط بود. جذب فلزات سنگین به صورت تک‌عنصری (غیر رقابتی) و به صورت چند‌عنصری (رقابتی) در تعیین قابلیت خاک برای کاهش آلاینده‌ها از سیستم بسیار مهم است. جذب فلزات سنگین در حضور سایر فلزات کاهش یافت (Markiewicz-Patkowska et al., 2005).

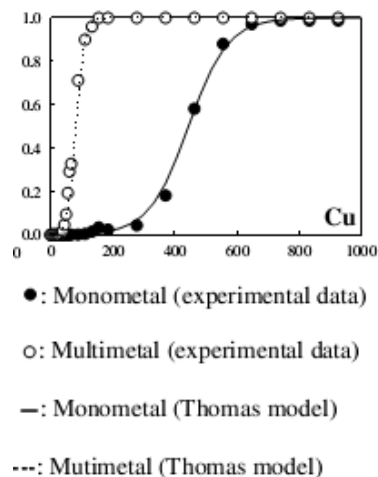
وگا و همکاران در سال ۲۰۰۶ جذب و واجذب رقابتی فلزات سنگین را در خاک با نگرشی بر تاثیر خصوصیات خاک را مورد بررسی قرار دادند. قابلیت خاک برای جذب و نگهداشت فلزات سنگین به وسیله ضریب توزیع و توالی انتخابی تعیین شد. منحنی‌های جذب و واجذب بسیار نامنظم بودند

که احتمالاً به دلیل تاثیرات پیچیده رقابت برای سایت‌های اتصال و واکنش بین یون‌ها است. جذب و نگهداشت تا غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر افزایش پیدا کرد و در غلظت‌های بالاتر کاهش داشت. برای بررسی تاثیر خصوصیات خاک بر روی جذب و نگهداشت از آنالیز همبستگی بین خصوصیات خاک و K_d (جذب و نگهداشت) استفاده شد. K_d جذب برای Cd, Cu, Zn و Pb همبستگی مثبتی با مواد آلی خاک و مقدار اکسیدها و CEC و گسیست و کلریت نشان داد. K_d نگهداشت Cd, Cu و Pb همبستگی مثبتی با مقدار مواد آلی نشان می‌دهد. در این مطالعه مقدار گیبست، ژئوتیت و میکا همبستگی مثبتی با نگهداشت Cr نشان داد. نگهداشت Zn با مقدار میکا و اکسید آهن همبستگی مثبت نشان داد (Vega et al., 2006).

سئو و همکاران در سال ۲۰۰۸ جذب تک فلزی و چند فلزی را با استفاده از رسوبات تالاب به صورت ناپیوسته و ستون مورد بررسی قرار دادند. ضریب توزیع برای تمامی فلزات در حالت تک فلزی و چند فلزی تعیین شد. ضریب توزیع برای تمامی فلزات در حالت تک فلزی و چند فلزی تعیین شد. ضریب توزیع برای آزمایش‌ها در حالت تک فلزی به صورت: $Pb \gg Hg > Cr > Cd \approx Cu > Zn > As$ و برای آزمایش‌ها در حالت چند فلزی به صورت $Hg > Cr > Pb \approx Cu > Cd \gg Zn \approx As$ بود (Seo et al., 2008).

ایزوترم‌های فرن‌دلیچ و لانگمویر مورد بررسی قرار گرفتند. قابلیت جذب ماکزیمم در حالت چند فلزی کمتر از حالت تک فلزی بود. حضور چند فلز قابلیت جذب برای هر فلز را به دلیل رقابت برای مکان‌های جذب در فاز جامد را کاهش داد.

قابلیت جذب ماکزیمم در حالت چند فلزی و تک فلزی در ستون مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از مدل توماس ماکزیمم قابلیت جذب و ثابت توماس بدست آمد (شکل ۱-۲). در این مطالعه ماکزیمم مقدار جذب Cr, Hg و Pb در حالت تک فلزی بیشتر از سایر فلزات است و مقدار ماکزیمم جذب برای Cr و Hg در جذب چند فلزی بیشتر از دیگر فلزات است.



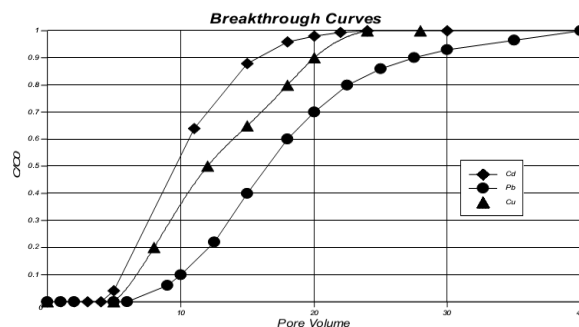
شکل ۱-۲ منحنی رخنه Cu پیش بینی شده و آزمایشگاهی با استفاده از مدل توماس در حالت تک فلزی و چند فلزی (Seo et al., 2008)

نتایج نشان داد که ماکزیمم قابلیت جذب برای هر دو حالت تک فلزی و چند فلزی در آزمایش‌های ستون بیشتر از آزمایش‌های ناپیوسته بود. این ممکن است به این دلیل باشد که فلزات به وسیله رسوبات تنها توسط مکانیزم جذب در مطالعه ناپیوسته نگه داشته می‌شوند. اما در مطالعه ستون علاوه بر جذب مکانیزم دیگری همچون رسوب سطحی وجود دارد (Seo et al., 2008).

مونی و همکاران در سال ۲۰۰۹ مطالعات ناپیوسته برای ارزیابی جذب فلزات سنگین Zn و Pb بر روی خاک آمیزور^۱ را مورد بررسی قرار دادند. فرآیند استخراج ترتیبی برای خاک قبل و بعد از آزمایش‌های جذب در pH های ۲ و ۷، بررسی شد. در pH ۷ دو فاز تبادل پذیر و کربنات‌ها نقش مهمی در طول فرآیند جذب Zn بازی کردند. قبل از جذب Zn در فاز اکسیدهای آهن و منگنز حفظ شده بود. Pb به شدت در خاک مطالعه شده در ارتباط با فاز کربنات‌ها و اکسیدهای آهن و منگنز و مقدار کمی با مواد آلی و سهم قابل چشم‌پوشی با فاز تبادل پذیر است (Mouni et al., 2009).

¹ Amizour

سینگ در سال ۲۰۰۹ به مطالعه و بررسی رفتار جذب و مهاجرت سه فلز سنگین (Cd, Cu, Pb) در خاک چسبنده با نفوذپذیری کم در سیستم ناپیوسته و ستون لیچینگ پرداخته شد. خاک مورد مطالعه از یک گودال روباز در منطقه جمع‌آوری شد و تا ۴/۷۵ میلی‌متر، خورد شد. خاک با ۱۰ درصد بنتونیت کلسیم تجاری مخلوط شد (به منظور ایجاد نفوذپذیری بیشتر). آزمایش‌های ناپیوسته بر پایه راهنمای ASTM D4319 انجام شدند. در یک بازه زمانی ۲۴ ساعته محلول در یک بالن ۲۵۰ mL در داخل یک شیکر چرخشی قرار داده شد. فاز جامد و مایع به وسیله فیلتراسیون جدا شدند. غلظت در فاز مایع به وسیله جذب اتمی آنالیز شد. تجهیز آزمایشگاهی شامل یک ستون استوانه‌ای با قطر داخلی ۷/۷۳ سانتی‌متر و ارتفاع آن ۱۰ سانتی‌متر است. منتشر-کننده‌های نهایی تهیه شده از صفحات PVC سوراخ‌دار، با ضخامت ۱/۵ سانتی‌متر در بالا و پایین نمونه خاک فشرده شده در ستون برای تخلیه یکنواخت از ستون خاک قرار گرفته‌اند. ارتفاع ستون خاک در سلول PVC ۷ سانتی‌متر بود. منحنی رخنه در حالت ستونی با استفاده از حجم فضای خالی رسم شد (شکل ۲-۲).



شکل ۲-۲ منحنی رخنه Cd, Cu, Pb پیش بینی شده و آزمایشگاهی (Singh, 2009)

جذب فلزات سنگین توسط خاک با استفاده از ایزوترم فرندلیچ به خوبی توصیف شد. نتایج حاصل از آزمایش‌های ستون و ناپیوسته تطابق خوبی برای تعیین مهاجرت و حفظ فلزات سنگین با استفاده از خاک داشتند. تحرک نسبی فلزات به صورت $Cd > Cu > Pb$ بود. ارزیابی قابلیت حفظ و نگهداری آلاینده‌ها در طراحی آسترها می‌تواند بسیار مورد استفاده قرار گیرد (Singh, 2009).

کالونو و همکاران در سال ۲۰۱۰ جذب و واجذب روی در خاک‌های اسیدی در حضور مس و بدون حضور آن مورد بررسی قرار دادند که ماکزیمم قابلیت جذب روی از ۱/۲۹ تا ۴/۳۶ mmol/kg تغییر داشت. در این مطالعه بیش از ۷۵٪ جذب روی به دلیل واکنش سریع جذب (نیروهای الکتروستاتیک غالب هستند) اتفاق افتادند. واجذبی روی در آزمایش‌های در سیستم نا پیوسته از ۱۲ تا ۳۲٪ افزایش یافت. در این تحقیق فرآیند واجذب روی بسیار کندتر از فرآیند جذب آن بود. حضور مس منجر به کاهش جذب روی به مقدار ۲۸ تا ۵۸٪ شد (Calvino et al., 2010).

شیخ حسینی و همکاران در سال ۲۰۱۳ جذب رقابتی نیکل، کادمیم، روی و مس را بر روی کانی‌های رسی سیلیکاته مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که سرنوشت و انتقال فلزات سنگین به وسیله واکنش‌های جذب کنترل می‌شوند. همچنین نتایج نشان داد که الگوی جذب رقابتی فلزات در روی کانی‌های مختلف بسیار مرتبط به نوع کانی‌ها و غلظت فلزات محلول می‌باشند (Sheikhhosseini et al., 2013).

هانگ و همکاران در سال ۲۰۱۴ جذب مس و روی را بر روی خاک قرمز برنج مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که مدل شبه مرتبه دوم به خوبی با داده‌های آزمایشگاهی فرآیند جذب تطبیق داشت. همچنین مدل فرندلیچ با داده‌های آزمایشگاهی حاصل از آزمایش‌های تعادلی تطابق خوبی داشتند. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب خاک یا به عبارتی قابلیت جذب خاک به دلیل مقادیر بالای مواد آلی، CEC و اکسیدهای آهن در بخش کمتر از ۰/۰۰۲ میلی‌متر بالا است (Huang et al., 2014).

۲-۶- مطالعات انجام شده در زمینه میرایی طبیعی عناصر سمی توسط خاک

دراهو تو و همکاران در سال ۲۰۱۲ میرایی طبیعی آرسنیک در خاکی در نزدیکی دمپ باطله یک معدن قدیمی آلوده مورد بررسی قرار دادند. این آلودگی آرسنیک در نتیجه نشت آب منفذی موجود در باطله‌های معدنی ایجاد شده است. در این مطالعه سهم آرسنیک بین فازهای جام خاک

و آب منفذی مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیزهای ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی نشان داد که آرسنیک به طور انحصاری در ارتباط با اکسی هیدرواکسیدهای آمورف آهن، به طور ضعیف با گوتیت کریستالین و هماتیت است که به صورت گونه‌های جذب شده و هم‌رسوبی دیده می‌شود. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که جذب آرسنیک توسط اکسی هیدرواکسیدهای آهن کنترل‌کننده اصلی مهاجرت آرسنیک از آب منفذی به خاک است. مدل‌سازی ژئوشیمیایی توسط نرم افزار فریک سی^۱ نیز کارایی جذب آرسنیک توسط اکسی هیدرواکسیدهای آهن را نشان داد. در پایان پیشنهاد شد که اکسی هیدرواکسیدهای فعال آهن دارای ظرفیت میرایی قوی در خاک است که به طور موثر می‌توانند آرسنیک را از نشت‌های باطله به طور مداوم به دام بیندازند (Drahota et al., 2012).

گوتیرز رویز و همکاران در سال ۲۰۱۲ میرایی طبیعی آرسنیک از طریق ترسیب آرسنات فلزی در خاک‌های آلوده شده با باطله‌های متالورژی را مورد بررسی قرار دادند. هدف از انجام این مطالعه بررسی ارتباط رفتار ژئوشیمیایی آرسنیک در خاک آلوده کارخانه ذوب سرب در مکزیک است. آرسنیک به عنوان یک عنصر ناچیز بسیار متحرک در باطله‌های کارخانه ذوب تعریف شده است. انحلال آرسنیک در خاک به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از انحلال آن در باطله‌ها می‌باشد که نشان دهنده میرایی طبیعی این عنصر بود. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که انحلال آرسنیک به وسیله آرسنات مس و سرب کنترل شده است. شواهد میکروسکوپی حضور آرسنات‌های فلزی را در بخش‌های مختلف خاک در نمونه‌های مختلف نشان داد. تمامی نتایج نشان داد که تشکیل آرسنات‌های سرب با انحلال پذیری بسیار کم کنترل‌کننده تحرک آرسنیک در نمونه‌های مورد مطالعه بوده است و همچنین جذب آرسنیک توسط اکسی هیدرواکسیدهای آهن مکانیزم قالب میرایی طبیعی نبوده است (Gutiérrez-Ruiz et al., 2012).

^۱ PHREEQC

وانگ و همکاران در سال ۲۰۱۵ به بررسی قابلیت میرایی طبیعی خاک شهری در منطقه بینجینگ چین را در زمین‌های مختلف مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه روشی را برای محاسبه قابلیت میرایی طبیعی آلاینده‌ها توسط خاک شهری بر پایه فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی ارائه نمودند. قابلیت میرایی طبیعی با توجه به تغییرات سریع شهرسازی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که قابلیت میرایی طبیعی به طور فزاینده‌ای تحت تاثیر زمین‌های به ترتیب پارک‌ها، مدارس، جنگل‌ها، مناطق مسکونی و مناطق ترافیکی قرار می‌گیرد (Wang et al., 2015).

۷-۲- جمع‌بندی پیشینه مطالعات انجام شده در زمینه حذف و میرایی فلزات سنگین توسط خاک

از مطالب مطرح شده در پیشینه مطالعات انجام شده در جذب فلزات سنگین توسط خاک می‌توان نکات بسیاری را مورد توجه قرار داد. تحقیقات پیشین اهمیت خاک را به عنوان یکی از عناصر طبیعت که قابلیت بالایی در میرایی آلاینده‌ها دارد، نشان می‌دهد. ضرورت بررسی فرآیند میرایی طبیعی در خاک به عنوان یکی از عناصر کلیدی میرایی در سایت‌های معدنی با توجه به حضور آلودگی فلزات سنگین و همچنین ریسک بالا آلودگی بسیار احساس می‌شود. معدن مس سرچشمه که یکی از بزرگترین معدن مس پرفیری به شمار می‌آید و تحقیقات انجام شده در سال‌های اخیر خطر آلودگی فلزات سنگین را در این منطقه و مناطق اطراف نشان می‌دهد. بنابراین آنچه که می‌تواند به کاهش و کنترل آلودگی فلزات سنگین کمک کند بررسی فرآیندهای طبیعی در میرایی این فلزات است. همچنین میرایی طبیعی می‌تواند به عنوان عاملی در جهت مدیریت پسماندهای معدنی به منظور کاهش و کنترل آلودگی مورد استفاده قرار گیرد.

با توجه به قابلیت محدود خاک منطقه برای نگهداشت و کنترل فلزات سنگین، استفاده از یک سری اصلاح‌کننده به منظور اصلاح خاک و همچنین بهبود خصوصیات خاک در فرآیند میرایی طبیعی احساس می‌شود. خصوصیات اولیه که اصلاح‌کننده‌های مورد استفاده برای خاک باید دارا

باشند هزینه تولید پایین، میزان دسترسی زیاد و همچنین سازگاری آن ها بامحیط زیست است. هرچند که توجه به خصوصیات خاک منطقه و میزان کارایی هر یک از مولفه های خاک به منظور میرایی، خود در انتخاب اصلاح کننده مناسب بسیار موثر است. در ادامه بحث مروری بر چندین اصلاح کننده مختلف برای بهبود قابلیت خاک خواهد شد.

۸-۲- مروری بر مطالعات انجام شده جذب فلزات با کربن فعال

کاردیولو^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۴ جذب جیوه دو ظرفیتی به وسیله کربن فعال تولید شده از باطله درخت نخل ساگو مورد بررسی قرار گرفت. قابلیت جذب جیوه دو ظرفیتی با استفاده از ایزوترم لانگمویر در pH ۵ (برای اندازه ذرات ۱۲۵ تا ۲۵۰ μm) ۵۵/۶ میلی گرم بر گرم بدست آمد. درصد جذب با افزایش pH از ۲ به سمت ۱۰، افزایش یافت. نتایج بررسی ها نشان داد که جذب فوق، بسیار موثر و اقتصادی بوده است (Kadirvelu et al., 2004).

جذب یون های فلزی سنگین از فاز محلول با استفاده از کربن فعال تهیه شده از هسته زردآلو توسط کوبیا و همکاران در سال ۲۰۰۵ مطالعه شد. قابلیت کربن فعال برای حذف نیکل، کبالت، مس، سرب دو ظرفیتی، کروم سه ظرفیتی و کروم شش ظرفیتی از فاز محلول مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش های جذب در سیستم پیوسته انجام شد. بررسی ها نشان داد که فرآیند جذب وابسته به pH محلول است. قابلیت جذب یون های فلزی توسط کربن فعال تهیه شده از هسته زردآلو به ترتیب زیر کاهش یافت: $\text{Cr(VI)} > \text{Cd(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cr(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cu(II)}$ (Koby et al., 2005) Pb(II) .

^۱Kadirvelu

در سال ۲۰۰۶ ماده‌ها را^۱ و همکاران کادمیم و مس را از محلول آبی با استفاده از کربن فعال تهیه شده از پوست سیبا پنتاندر^۲ حذف کردند. نتایج نشان داد که جاذب پتانسیل خوبی برای حذف کادمیم و کروم در pH ۶ داشت. ماکزیمم توانایی جذب مس و کادمیم از ایزوترم لانگمویر محاسبه شد که به ترتیب ۲۰/۸ و ۱۹/۵ میلی‌گرم بر گرم بود. مطالعه واجذب با استفاده از اسید کلریدیک مورد بررسی قرار گرفت. ماکزیمم واجذب برای مس ۹۰٪ و برای کادمیم در ۸۸٪ رخ داد (Madhava Rao et al, 2006).

کالاواتی و همکاران در سال ۲۰۱۰ حذف و بازیابی نیکل و روی را از محلول آبی با استفاده از کربن فعال تولید شده از هویا برازیلینز^۳ در سیستم‌های پیوسته و ناپیوسته مورد بررسی قرار دادند. داده‌های آزمایش‌های با مدل‌های ایزوترم مختلفی تطبیق داده شده‌اند. قابلیت جذب ماکزیمم نیکل و سرب در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد بر طبق مدل لانگمویر به ترتیب ۱۷/۲۱ و ۲۳/۰۳ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد. منحنی رخنه برای جذب یون‌های فلزی در ستونی با جریان پیوسته رسم شد و پارامترهای مختلفی مانند ارتفاع بستر، سرعت جریان، غلظت اولیه یون فلزی و دما مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعات بازیابی ستون نیز انجام گرفت که برای احیاء جاذب، از اسید سولفوریک ۰/۱ مولار استفاده شد. نتایج این مطالعه نشان داد که کربن فعال تولیدشده می‌تواند به عنوان یک جاذب کارا و اقتصادی برای حذف یون‌های فلزی از پساب مورد استفاده قرار گیرد (Kalavathy et al., 2010).

آنیرودهان^۴ و سریکوماری^۵ در سال ۲۰۱۱ حذف یون‌های فلزی سنگین را از پساب‌های صنعتی با استفاده از کربن فعال مشتق شده از باطله نارگیل مطالعه کردند. کربن فعال مشتق شده از باطله

¹MadhavaRao

²Ceibapentandra

³Heveabrasiliensis

⁴Anirudhan

⁵Sreekumari

نارگیل به عنوان یک جاذب مناسب برای حذف یون‌های فلزی سنگین همچون Pb(II)، Hg(II) و Cu(II) از پساب‌های صنعتی در فرآیند جذب ناپیوسته به کار برده شد. خصوصیات کربن فعال تعیین شد که مساحت سطح ویژه آن ۴۷۹ m²/g بود. تاثیرات غلظت اولیه فلز، زمان تماس، pH محلول و دوز جاذب بر روی فرآیند جذب مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش‌های جذب بالایی از سرب و مس دو ظرفیتی در pH ۶ و جذب بالایی از جیوه دو ظرفیتی در pH ۷ نشان دادند. مدل ایزوترم جذب فرندلیچ تطابق بهتری با داده‌های جذب نسبت به ایزوترم لانگمویر داشت. قابلیت جذب کربن فعال به ترتیب زیر کاهش یافت: Cu(II) < Hg(II) < Pb(II) (Sreekmari, 2011) & Anirudhan).

لو^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۲ قابلیت جذب و حذف موثر یون‌های فلزات سنگین را به وسیله کربن‌های فعال تولید شده از بامبو ما^۲ و بامبو موسو^۳ مورد مطالعه و بررسی قرار دادند. پارامترهای مختلفی در این مطالعه مورد ارزیابی قرار گرفت. مقدار بهینه pH برای قابلیت جذب و حذف یون‌های فلزی سنگین برای کربن فعال تهیه شده از بامبو موسو و بامبو ما به ترتیب ۷/۸۶-۵/۸۱ و ۷/۱۰-۹/۸۲ بود. قابلیت حذف یون‌های فلزی سنگین با کربن‌های فعال تولید شده از بامبوهای مختلف به ترتیب زیر کاهش یافتند: Cd⁺² < Cr⁺³ < Cu⁺² < pb⁺² (Lo et al., 2012).

۹-۲- مروری بر مطالعات انجام شده جذب فلزات با بیوچار

ماهان و همکاران در سال ۲۰۰۷ از پوست درخت و چوب چار تولید کردند و برای تصفیه آرسنیک، سرب و کادمیم از آن استفاده کردند. نتایج حاصل از فرآیندهای جذب نشان داد که قابلیت جذب بالایی برای یون‌های فوق داشتند. این چارها دارای مساحت سطح بسیار پایینی در مقابل کربن

¹Lo

²Ma bamboo

³Moso bamboo

فعال تجاری بودند اما قابلیت جذب بالایی داشتند. نتایج نشان داد که تبادل یونی در جذب فلزات نقش بسیار تاثیرگذاری داشت (Mohan et al., 2007).

چن و همکاران در سال ۲۰۱۱ جذب مس و روی به وسیله بیوچار تولید شده از پیرولیز چوب سخت و نی ذرت را در فاز آبی مورد بررسی قرار دادند. داده‌های جذب با مدل ایزوترم لانگمویر به خوبی توصیف شدند. ماکزیمم قابلیت جذب مس و روی به ترتیب ۱۲/۵۲ و ۱۱ میلی گرم بر گرم بودند. همچنین جذب مس مقداری تحت تاثیر یون روی قرار داشت و این دو برای اشغال مکان-های مناسب جذب با یکدیگر رقابت داشتند. نتایج نشان داد که بیوچار مشتق شده از باطله کشاورزی و باقیمانده گیاهان می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر عمل کند (Chen et al., 2011).

کلودینسکا و همکاران در سال ۲۰۱۲ جذب یون‌های فلزی مانند Cu(II), Zn(II), Cd(II) Pb(II) بر روی بیوچار مورد ارزیابی قرار دادند. تاثیر پارامترهای مختلف آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. حذف یون‌های فوق با افزایش غلظت اولیه بیوچار و غلظت یون‌ها و همچنین با افزایش زمان تماس افزایش یافت. ماکزیمم ظرفیت جذب بین pH ۵-۶ پیدا شد. داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های ایزوترم فرنرندلیچ و لانگمویر بررسی شدند. نتایج آزمایشگاهی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تطابق خوبی داشت (Kołodynska et al., 2012).

لو و همکاران در سال ۲۰۱۲ مکانیزم و قابلیت جذب سرب به وسیله بیوچار مشتق شده از لجن را مطالعه کردند. نتایج نشان داد بیوچار تولید شده از لجن فاضلاب می‌تواند در حذف سرب از محلول اسیدی بسیار موثر باشد. ماکزیمم مقدار جذب در pH های مختلف ۲، ۳، ۴ و ۵ به ترتیب برابر با ۱۶/۱۱، ۲۰/۱۱، ۲۴/۸۰ و ۳۰/۸۸ بود. فرایند جذب سرب سینتیک شبه مرتبه دوم و در pH های بالاتر بسیار سریعتر بود. نتایج نشان داد که گروه‌های عاملی بر روی سطح بیوچار و همچنین ترکیبات معدنی موجود در روی سطح بیوچار در حذف سرب نقش داشتند. نتایج حاصل از این

مطالعه، کارایی بالای این بیوچار را برای حذف آلاینده‌ها از محلول‌های اسیدی پیشنهاد می‌کند (Lu et al., 2012).

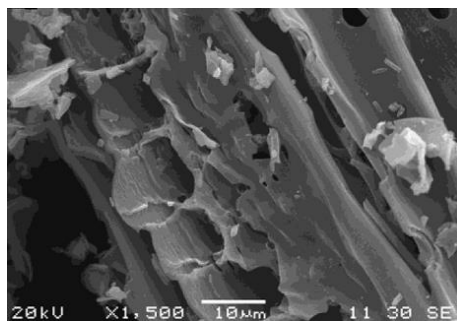
بتس و همکاران در سال ۲۰۱۳ مکانیزم جذب روی دو ظرفیتی را بر روی بیوچار تولید شده از پودر استخوان و گوشت مورد بررسی قرار دادند. بیوچار تولید شده حاوی مقدار زیادی فسفات کلسیم بود که قابلیت جذب رو برای تصفیه فلزات افزایش داد. آزمایش‌های جذب در مقادیر مختلف pH، زمان و غلظت روی انجام شد. ماکزیمم ظرفیت جذب روی توسط بیوچار تولید شده ۰/۶۵ mmol/g بود (Betts et al., 2013).

لیا و همکاران در سال ۲۰۱۳ حذف مس را از فاز آبی به وسیله بیوچار مشتق شده از سپارتینا مورد مطالعه قرار دادند. بیوچار در دمای کمتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تولید شد. داده‌های آزمایشگاهی حاصل از جذب با مدل ایزوترم لانگمویر و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به خوبی تطابق داشتند. نتایج حاصل از جذب نشان داد که نقش تبادل یونی در فرآیند جذب قابل چشم‌پوشی است و سایر مکانیزم‌های ممکن در فرآیند جذب مکانیزم ترسیب و تشکیل کمپلکس هستند (Lia et al., 2013).

تراکال و همکاران در سال ۲۰۱۴ حذف مس از فاز محلول با استفاده از بیوچار مورد مطالعه قرار دادند. بیوچار به کمک فرآیند پیرولیز به دست آمد. علاوه بر این، بیوچار آماده شده با استفاده از KOH دو مولار فعال شد تا قابلیت جذب مس از هر دو محلول افزایش یابد. ناپیوسته و ستون به منظور ارزیابی بازدهی بیوچار و بیوچار فعال شده در حذف مس از محلول‌ها انجام شد. نتایج نشان داد که هر دو نمونه بیوچار کربن آمورف خالص هستند و جذب مس اساساً ناشی از جذب فیزیکی روی سطح بیوچار می‌باشد. همچنین فعال‌سازی شیمیایی توسط KOH به طور قابل ملاحظه‌ای حجم کلی فضاهای خالی در بیوچار را افزایش داد. از طرف دیگر سطح ویژه برای هر دوی این

جاذب‌ها یکسان بود. نتایج همچنین افزایش بازدهی جذب را در حالت بیوچار فعال شده در مقایسه با بیوچار نشان داد (Trakal et al., 2014).

عبدالفتاح و همکاران در سال ۲۰۱۴ بیوچار تولید با روش پیرولیز آهسته از چوب درخت کاج را برای بررسی قابلیت جذب کلسیم، منیزیم، کروم و سرب مورد مطالعه قرار دادند. خصوصیات بیوچار با استفاده از SEM، FT-IR، BET و XRF مورد آنالیز قرار گرفت. شکل ۲-۳ تصویر SEM گرفته شده از بیوچار را نشان می‌دهد. همچنین مقدار سطح ویژه اندازه‌گیری شده بیوچار توسط BET برابر با $4,587 \text{ m}^2/\text{g}$ بود. جذب فلزات بر روی بیوچار در حضور پارامترهای کنترلی مختلف همچون pH، زمان تماس، مقدار جاذب و گونه‌های مزاحم مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج قابلیت بالای جذب منیزیم، کلسیم، کروم و سرب بر روی بیوچار را نشان داد که ظرفیت جذب به ترتیب ۴۴۰، ۱۲۰، ۶۸۰ و $520 \mu\text{mol/g}$ بود. کارایی این بیوچار برای حذف این چهار یون در نمونه آب طبیعی مورد مطالعه قرار گرفت (Abdel-Fattah et al., 2014).



شکل ۲-۳ تصویر SEM بیوچار تولید شده از چوب درخت کاج (Abdel-Fattah et al., 2014)

در سال ۲۰۱۵ شن و همکاران خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بیوچار تولید شده از چوب سخت پهن برگ بریتانیایی و همچنین قابلیت جذب سرب توسط این بیوچار را مورد مطالعه قرار دادند. داده‌های آزمایشگاهی با مدل شبه مرتبه دوم تطابق خوبی داشتند. افزایش دوز بیوچار منجر به افزایش درصد حذف سرب شد. همچنین افزایش pH محلول اولیه درصد حذف سرب را در pH-

های بین ۲-۱۰ افزایش داد. ماکزیمم قابلیت جذب محاسبه شده برای سرب با استفاده از مدل لانگمویر برای نمونه‌های ۰/۱۵ میلی‌متر و ۲ میلی‌متر به ترتیب ۴۷/۶۶ و ۳۰/۰۴ میلی‌گرم بر گرم بود (Shen et al., 2015).

خلاصه‌ای از مطالعات قبلی انجام شده بر روی حذف فلزات سنگین توسط بیوچار مشتق شده از بیومس‌های مختلف در جدول ۲-۱ مشاهده می‌شود.

جدول ۲-۱ خلاصه از مطالعات قبلی انجام شده بر روی حذف فلزات سنگین توسط بیوچار

منبع	آلاینده	بیومس
Mohan et al. (2007)	آرسنیک، سرب و کادمیم	پوست درخت و چوب
Liu and Zhang (2009)	سرب	پوست برنج
Liu et al. (2010)	سرب	چوب کاج
Chen et al. (2011)	مس و روی	نی ذرت و چوب سخت
Tong et al. (2011)	مس	کاه سویا
Shen et al. (2012)	کروم	الیاف سخت و زبر نارگیل
Kim et al. (2013)	کادمیم	گیاه میسکانتوس
Li et al. (2013)	مس	سپارتینا
Xu et al. (2013)	روی، مس، سرب و کادمیم	کود گاوی
Shen et al. (2015)	سرب	چوب سخت پهن برگ بریتانیایی

۲-۱۰- مروری بر مطالعات انجام شده جذب فلزات با ورمی کمپوست

جرداو و همکاران در سال ۲۰۰۲ حذف مس، روی، نیکل، کروم و کادمیم را به وسیله ورمی کمپوست مورد مطالعه قرار دادند. نتایج حاصل از ستون نشان داد که تمامی یون‌های موجود حذف شدند. کاهش اسیدیته در ورمی کمپوست به دلیل جدایش و تجزیه H^3O^+ به وسیله گروه‌های

شیمیایی ایجاد می‌شود. این خصوصیت از نقطه نظر زیست‌محیطی بسیار سودمند است چرا که بسیاری از پساب‌ها حاوی کاتیون‌های فلزی اسیدی هستند (Jordao et al., 2002).

کاربرد ورمی‌کمپوست به عنوان یک جاذب برای حذف یون‌های دو ظرفیتی کادمیم، مس، سرب و روی از پساب آزمایشگاهی در سال ۲۰۰۳ توسط ماتوس و آرودا مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهایی همچون pH، مقدار ورمی‌کمپوست و رنج اندازه ذرات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که رنج pH بهینه بین ۲/۵-۵ بود. با کاهش اندازه ذرات ($> 150 \mu\text{m}$) درصد حذف افزایش چشم‌گیری نشان داد. ماکزیمم مقدار ظرفیت جذب ورمی‌کمپوست برای یون‌های کادمیم، مس، سرب و روی به ترتیب ۳۳/۰۱، ۳۲/۶۳، ۹۲/۹۴ و ۲۸/۴۳ میلی‌گرم بر گرم بود (Matos & Arruda, 2003).

اردنتا و همکاران در سال ۲۰۰۸ کاربرد ورمی‌کمپوست را به عنوان جاذب برای حذف سرب، نیکل، وانادیم و کروم از پساب مورد ارزیابی قرار دادند. در این مطالعه خصوصیات ورمی‌کمپوست بررسی شد. پارامترهای pH، مقدار ورمی‌کمپوست، زمان تماس و اندازه ذرات برای حذف این فلزات فوق بهینه شدند. بیشترین مقدار جذب و حذف فلزات سرب، کروم و نیکل برای مقدار ۲ گرم ورمی-کمپوست در ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول و با اندازه ذرات بین $75 \mu\text{m}$ تا ۸۴۱ به دست آمد و برای وانادیم در اندازه ذرات بین $841 \mu\text{m}$ تا ۱۱۹۲ به دست آمد (Urdaneta et al., 2008).

جرداو و همکاران در سال ۲۰۰۹ جذب روی از محلول مصنوعی و از پساب کائولن را به وسیله ورمی‌کمپوست مورد مطالعه قرار دادند. ایزوترم‌های لانگمویر و فرنرلیچ به خوبی با داده‌های آزمایشگاهی تطبیق داشتند و قابلیت جذب ماکزیمم ورمی‌کمپوست برای روی در دمای ۲۵ درجه ۲۰/۴۸ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. مطالعات جذب در سیستم ناپیوسته بر روی پساب طبیعی نشان داد که قابلیت ماکزیمم جذب روی بر روی ورمی‌کمپوست ۲/۴۹ میلی‌گرم بر گرم است (Jordao et al., 2009).

جرداو و همکاران در سال ۲۰۱۰ جذب یون‌های آهن و آلومنیوم را به وسیله ورمی کمپوست در پساب مصنوعی و پساب صنعت کائولن مورد مطالعه قرار دادند. ماکزیمم مقدار ورمی کمپوست برای یون آلومینیوم ۳ بار مثبت ۸/۳۵ و برای آهن ۱۶/۹۸ میلی گرم بر گرم بود. قابلیت جذب ماکزیمم ورمی کمپوست برای پساب طبیعی برای آلومنیوم و آهن به ترتیب برابر با ۱/۱ و ۴/۳ میلی گرم بر گرم بود (Jordao et al., 2010).

مختصری از مطالعات انجام شده بر روی ورمی کمپوست در جدول ۲-۲ آمده است.

جدول ۲-۲ خلاصه از مطالعات قبلی انجام شده بر روی حذف فلزات سنگین توسط ورمی کمپوست

منبع	کاربرد	آلاینده
(Pereira & Arruda 2003)	حذف یون های فلزی از فاز محلول	کادمیوم
(Jorda et al., 2002)	حذف از پساب طبیعی و مصنوعی	Zn, Cd, Ni, Pb & Cu
(Jorda et al., 2007)	حذف از پساب	Cu, Ni & Zn
(Urdaneta et al., 2008)	حذف از پساب	Cr, Ni, Pb & V
(Matos & Arruda 2003)	حذف از پساب	Zn, Cd, Pb & Cu
(Zaragoza et al., 2011)	حذف یون های فلزی از فاز آبی	Pb

۲-۱۱- جمع بندی پیشینه مطالعات انجام شده

از بررسی مطالعات پیشین مطرح شده نکات زیر قابل استنباط است:

-با توجه به هزینه‌های مربوط به روش‌های تصفیه پساب‌های معدنی توجه خاک به عنوان یکی از عوامل میرایی فلزات می‌تواند نقش بسزایی را ایفا کند. همچنین توجه به خاک به عنوان روشی

پیش تصفیه می‌تواند منجر به کنترل فلزات سنگین و کاهش هزینه‌های ناشی از سایر روش‌های تصفیه پساب‌های اسیدی معدن شود.

- خاک‌های اطراف معادن به عنوان عنصر کلیدی در فرآیند میرایی طبیعی تاکنون به جز چند مورد که به صورت سطحی بررسی شده است، مورد توجه قرار نگرفته است.

- قابلیت خاک برای میرایی فلزات سنگین با توجه به میزان فعالیت و مقدار مولفه‌های خاک متفاوت خواهد بود و بنابراین کاربرد اصلاح کننده در حضور خاک به منظور کاهش فلزات سنگین و همچنین کنترل و نگهداشت آن‌ها در خاک از اهمیت بالایی برخوردار خواهد بود.

- تاکنون مطالعات بسیار کمی در زمینه به خصوص بیوچار و ورمی کمپوست به منظور جذب فلزات سنگین انجام گرفته است که با توجه به هزینه تولید و میزان دسترسی این اصلاح کننده‌ها قابل تامل هستند.

- کاربرد باطله‌های کشاورزی برای تولید کربن فعال و بیوچار می‌تواند بسیار کم هزینه و کاربردی باشد.

فصل ٣ - منطقه مورد مطالعه

۳-۱- مقدمه

پساب اسیدی معادن یکی از منشاءهای مهم آلودگی در سراسر دنیا می‌باشد که آب‌های سطحی و زیر زمینی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. که این پساب‌ها به وسیله اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی در لایه‌های نفوذ پذیر آب و یا در باطله‌های انباشت شده بر روی سطح زمین به وجود می‌آیند که موجب تشکیل انواعی از سولفات‌های آهن آبدار، ایجاد خاصیت اسیدی و متعاقباً شستشوی فلزی می‌شود (Nordstrom, 1982). اسیدی شدن آب‌ها تاثیر زیان آوری بر اکوسیستم دارد، در صورت نبود یک مدیریت صحیح، پساب‌های اسیدی معدن می‌تواند منجر به تخریب منطقه گسترده‌ای شود که برای چندین دهه پایدار است (Kambole, 2003). فلزات سنگین با ایجاد مکانیزم‌های متعدد، موجب به هم خوردن تعادل در موجودات زنده به ویژه انسان می‌شوند و طیف گسترده‌ای از عوارض و اختلال‌ها را به وجود می‌آورند. به همین دلیل در دهه‌های اخیر تلاش‌های فراوانی به منظور حذف این فلزات صورت گرفته است. در این فصل ابتدا جغرافیا و اقلیم منطقه، زمین‌شناسی عمومی معدن مس سرچشمه و به مروری بر مطالعات انجام شده در معدن سرچشمه بر روی زهاب معدن اشاره خواهد شد.

۳-۲- جغرافیا و اقلیم منطقه

معدن مس سرچشمه در جنوب شرقی ایران و در استان کرمان در طول جغرافیایی " ۵۵ و ۵۳ شرقی و عرض جغرافیایی " ۵۸ و ۲۹ شمالی واقع شده است. این معدن بزرگترین معدن مس ایران است. معدن سرچشمه در فاصله ۱۶۰ کیلومتری، جنوب غرب کرمان و ۵۵ کیلومتری جنوب- جنوب غرب رفسنجان قرار دارد و از طریق جاده آسفالت به کرمان، رفسنجان و سیرجان مرتبط است. منطقه مس سرچشمه در ارتفاع ۲۶۰۰ متری از سطح دریا واقع شده است و بلندترین نقطه- ای آن از سطح دریا ۳۲۸۰ متر ارتفاع دارد. به دلیل قرار گرفتن در منطقه کوهستانی، سردسیر و معتدل می‌باشد (کمیزی، ۱۳۷۹). بادخیزی منطقه نسبتاً شدید است. بادهای در زمستان در جهت جنوب، جنوب غربی و در تابستان در جهت شمال، شمال شرقی می‌وزند. سرعت باد در این ناحیه گاهی به ۱۰۰ کیلومتر در ساعت نیز می‌رسد. حداقل درجه حرارت منطقه در زمستان ۲۰- درجه سانتی‌گراد و در تابستان به حداکثر ۳۲+ درجه می‌رسد. منطقه به علت کوهستانی بودن حدود ۳ الی ۴ ماه در سال پوشیده از برف است و میانگین بارندگی سالانه در منطقه ۴۴۰ میلی‌متر است. این ریزش‌ها غالباً در فواصل زمانی آذر تا فروردین مشاهده می‌شود که یکی از پر باران‌ترین زیر حوضه‌های غرب تا جنوب غرب کرمان محسوب شود (آورندی، ۱۳۸۵).

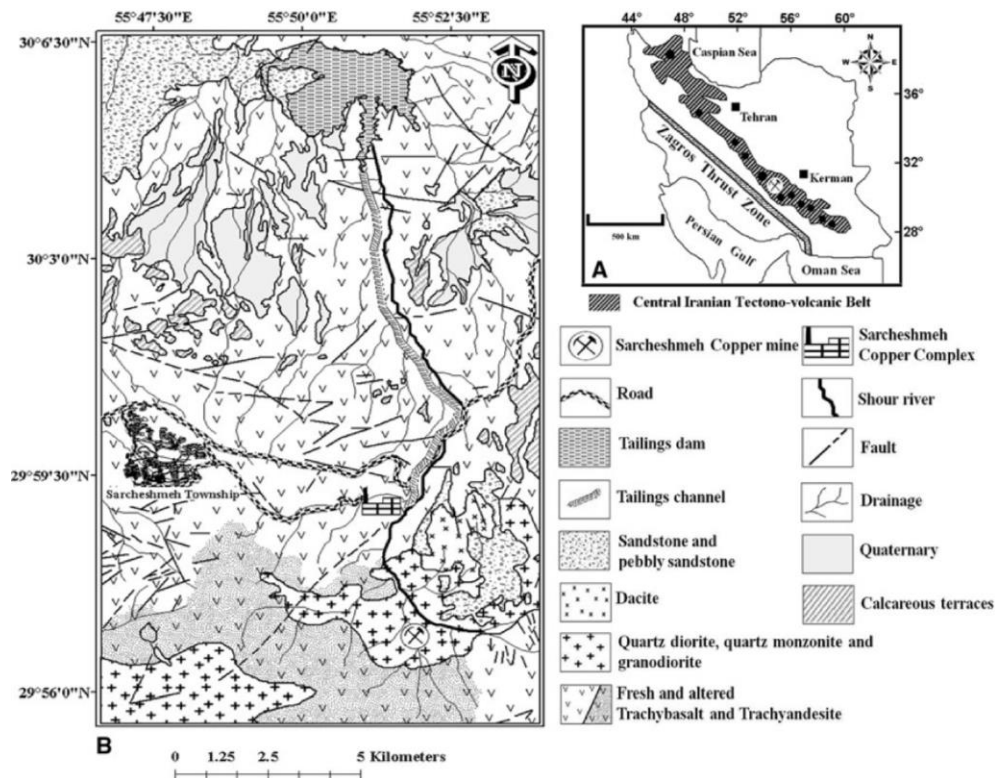
۳-۳- زمین‌شناسی عمومی معدن مس سرچشمه

معدن مس سرچشمه از لحاظ زمین‌شناسی ناحیه‌ای در بخش جنوب شرقی کمربند تکتونوماگمایی ایران مرکزی و در مجموعه‌ی آتشفشانی - رسوبی پاریز از کمربند دهج - ساروئیه در استان کرمان جای گرفته است. کانسار مس پورفیری سرچشمه در کمربندی از سنگ‌های آذرین- رسوبی پدید آمده و در معرض چین و گسل خوردگی قرار گرفته است (دوران‌دیش، ۱۳۸۱).

زمین شناسی کانسار سرچشمه اولین بار توسط بازین و هوبنر (Bazin and Hubner, 1969) و سپس توسط واترمن و همیلتون (Waterman and Hamilton, 1975) شرح داده شده است. کانسار سرچشمه تقریباً در قسمت مرکزی یک منطقه متشکل از مواد آتشفشانی و رسوبی چین خورده که با جهت عمومی شمال غرب- جنوب شرق از جنوب ترکیه تا بلوچستان ادامه دارد، واقع شده است. در محدوده معدن گسل هایی با روند شمالی - جنوبی وجود دارند که حرکات تکتونیکی که منجر به تشکیل گسل ها شده اند به همراه ماگماتیسم منطقه، مربوط به زمان کواترنر است (دوران پیش ، ۱۳۸۱).

در محدوده معدن واحدهای سنگی متفاوتی از لحاظ ترکیبی و سنی رخنمون دارند. قدیمی ترین واحدهای سنگی محدوده معدن، سنگ های آتشفشانی آلوسن عمدتاً با ترکیب آندزیتی هستند. بعد از واحد مذکور، یک فاز نفوذی کوارتز دیوریتی به سن رادیو ایزوتوپ ۲۹ میلیون سال در ۲ کیلومتری شمال غرب محدوده کانسار در سنگ های آتشفشانی - رسوبی ائوسن نفوذ و باعث چین خوردگی و گسله دار شدن این ناحیه شده است. فاز اصلی نفوذی و مولد کانسار سازی در منطقه سرچشمه با نام محلی استوک سرچشمه پورفیری با ترکیب گرانودیوریت به سن رادیو ایزوتوپ ۱۲/۵ میلیون سال شناخته شده که با نفوذ در سنگ های آندزین، محدوده ای به وسعت حدود ۲ کیلومتر مربع را ضمن دگرسانی، کانی سازی کرده است. اندکی بعد از جای گیری، تبلور و آزاد شدن محلول های گرمایی کانه دار در سنگ های آتشفشانی دیواره ای، در مراحل میانی، نهایی و بعد از کانی سازی به ترکیب توده نفوذی کوچکی به نام پورفیری دانه ریز تأخیری و دایک هایی با نام هایی هورتلند پورفیری پیشین، هورنبلند پورفیری پسین، فلدسپار پورفیری در آندزیت ها و سرچشمه پورفیری نفوذ کرده اند. این دایک ها با روندهای عمومی شمال - شمال غرب و جنوب - جنوب شرق هستند که دایک هورنبلند پورفیری پیشین همراه با کانی سازی و دگرسانی و سایر دایک ها فاقد کانی سازی و به سن ۳-۴ میلیون سال است (selection Trust, 1970).

بعد از نفوذ آخرین دایک‌ها به نام بیوتیت پورفیری، جدیدترین واحدهای سنگی منطقه، حاصل از آتشفشان جوان امیرالمومنین با سن 0.5 ± 1 میلیون سال که متشکل از توف، آیگنبریت و برش با ترکیب داسیتی است و در شمال معدن رخنمون دارد. این واحد روی تشکیلات قبلی را پوشانده است. شکل ۳-۱ نقشه زمین‌شناسی منطقه را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱ A ناحیه معدن مس سرچشمه در کمربند ولکانیکی در مرکز ایران B نقشه زمین‌شناسی منطقه (Khorasanipour et al., 2011)

۳-۴- مروری بر مطالعات انجام شده در معدن سرچشمه بر روی زهاب معدن

دوراندیش در سال ۱۳۸۱ به بررسی اثرات زیست محیطی زهاب اسیدی در معدن سرچشمه پرداخت. بر اساس نمونه برداری‌ها و نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌ها می‌توان چندین نقطه ثابت و متغیر تولید زهاب اسیدی معدن را در معدن سرچشمه مشخص کرد. نتایج مطالعات نشان داد که عملکرد زهاب اسیدی معدن موجب می‌شود آب‌های چشمه‌های خارج که دارای کیفیت مطلوب می‌باشند به آبی اسیدی با غلظت‌های بالایی از فلزات سنگین تبدیل شود (دوراندیش، ۱۳۸۱).

اوراندی در سال ۱۳۸۵ تاثیر دامپ‌های باطله را در ایجاد زهاب اسیدی معدن مس سرچشمه مورد بررسی قرار داد. نتایج حاصل از مشاهدات و اندازه‌گیری پارامترهای صحرایی (TDS, EC, pH, Eh) و تجزیه شیمیایی نمونه‌های آب، نشان دهنده فعال بودن فرآیند اکسیداسیون در باطله‌های سولفیدی و ایجاد زهاب اسیدی است. همچنین در این مطالعه نقش موثر جلبک‌های سبز در جذب عناصر سنگین و تصفیه زهاب‌ها را مورد بررسی قرار دادند. جلبک شناخته شده اولوتریکس توانایی جذب بالایی از عناصر مس، سرب، روی، آرسنیک و سلنیوم را دارد (اورندی، ۱۳۸۵).

شهاب پور و دوراندیش در سال ۲۰۰۷ به مطالعه آب‌های معدن در یکی از بزرگترین معادن مس پورفیری ناچیز دنیا که در سرچشمه ایران قرار گرفته است پرداختند. عناصر ناچیز به صورت جذب سطحی بر روی هیدرواکسیدهای آهن و منگنز و ذرات هیدرواکسید، همچنین سولفات، یون‌های فلزی ساده و به ندرت بر روی ذرات رس و هیدرواکسیدهای آلومینیوم حضور داشتند. این مطالعه نشان داد که آب‌های سطحی زه‌کش شده در معدن سرچشمه pH بالاتر و غلظت کمتر عناصر تریس را در مقایسه با سایر ذخایر مس پورفیری دارند (Shahabpour & Doorandish, 2007).

اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی در کانسار پورفیری معدن مس سرچشمه، زهاب اسیدی با pH پایین و مقدار عناصر سنگین بالا را ایجاد کرده است. رحیمی در سال ۱۳۸۹ در این مطالعه از کلویدهای آهن، فری هیدرایت، و کلویدهای سیلیکاتی در حذف عناصر سنگین موجود در این زهاب اسیدی، با روش ناپیوسته استفاده کرده است. از بین جاذب‌های سیلیکاته تنها بنتونیت توانسته است با افزایش pH و مقدار جاذب، عناصر آلومینیم، مس، اورانیوم و روی را به کمتر از استاندارد آب آشامیدنی کاهش دهد (رحیمی، ۱۳۸۹).

مهدی خراسانی پور و همکاران در سال ۲۰۱۱ به بررسی تصفیه زهاب معدن مس پورفیری سرچشمه ایران با استفاده از آهک پرداختند. این مطالعه به منظور کاهش تاثیرات زیست محیطی صورت گرفت. آزمایش‌های در مقیاس نیمه صنعتی و آزمایشگاه برای ارزیابی تاثیر آهک برای کاهش تاثیرات زیست محیطی زهاب اسیدی معدن در معدن مس پورفیری سرچشمه انجام شد.

زهاب اسیدی معدن مرتبط با دمپ باطله شامل فلزاتی از جمله Al ($< 36215 \mu\text{g/L}$)، Cd (< 105) و ($< 629 \mu\text{g/L}$) Ni، ($< 42365 \mu\text{g/L}$) Mn، ($< 53250 \mu\text{g/L}$) Cu، ($< 522 \mu\text{g/L}$) Co، ($< 12470 \mu\text{g/L}$) Zn بودند. غلظت سایر فلزات (Se و Fe, Mo, Pb) پایین و یا پایینتر از حد تشخیص (Sb و Cr, As) بودند. به دلیل مقدار بالای Al و Mn و غلظت پایین آهن، تصفیه آهک در دو مرحله برای انجام آزمایش‌های انتخاب شد. در مرحله اول زهاب اسیدی در چهار pH (۷/۵، ۸/۹، ۹ و ۱۰) تصفیه شد. در مرحله دوم بعد از حذف لجن تولید شده از پساب، فرآیند تصفیه در pH ۱۰ و ۱۱ آغاز شد. نتایج نشان داد که تصفیه دو مرحله‌ای ضرورت نداشت چرا که عناصری چون Al، Cu، Co و Zn به راحتی در pH ۷/۵ تصفیه شدند. همچنین حذف Cd، Mn و Ni در pH ۱۰ انجام شد (Khorasanipour et al., 2011).

اخباری زاده در سال ۱۳۹۱ پنج فلز مس، نیکل، منگنز، کروم و کادمیوم به عنوان بیشترین خطرناک‌ترین فلزات سنگین موجود در پساب مشخص نمود و تحقیقات حذف، با استفاده از نانو ذرات اکسید آهن بر روی آنها انجام داد. پارامترهای مختلف از قبیل غلظت اولیه فلزات، pH، زمان تماس و دما بررسی شدند و نتایج نشان داد که در غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰/۱ گرم و دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، حداکثر میزان جذب مس، کروم، منگنز، نیکل و کادمیوم به ترتیب در pH های ۶/۵، ۲/۶، ۸/۵، ۸/۵ و ۱۰ رخ می‌دهد. میزان درصد بازیابی این فلزات به ترتیب ۸۸/۲۰، ۸۴/۳۷، ۱۸/۳۲، ۱۵/۶۷ و ۸/۳۶ بود. بررسی ایزوترم جذبی نشان داد که جذب فلزات فوق توسط جاذب از مدل جذبی لانگمویر پیروی می‌کند. بر اساس نتایج بدست آمده، فرآیند جذب سطحی با استفاده از نانو ذرات اکسید آهن به عنوان روشی مناسب جهت تصفیه پساب‌های حاوی مس، منگنز، کادمیوم، کروم و نیکل معرفی شد (اخباری‌زاده، ۱۳۹۱).

۳-۵- جمع بندی پیشینه مطالعات انجام شده

با توجه به مطالعات پیشین انجام شده در منطقه معدن مس سرچشمه بر روی پساب‌های موجود و غلظت بالای فلزات سنگین در این پساب‌ها و همچنین تاثیرات مخرب فلزات سنگین در مناطق نزدیک به محدوده معدن، ضرورت بررسی میرایی طبیعی خاک و کاربرد مواد دوستدار محیط زیست به منظور افزایش قابلیت خاک احساس می‌شود. بنابراین در پژوهش حاضر با توجه به اهمیت خاک به عنوان یک عنصر کلیدی در میرایی طبیعی، قابلیت آن مورد بررسی قرار گرفت. همچنین کاربرد چندین اصلاح کننده برای افزایش کارایی خاک مطالعه شد.

فصل ۴ - مواد و روش‌ها

۴-۱- مقدمه

در این فصل در ابتدا مواد و تجهیزات مورد استفاده در طی آزمایش‌ها شامل دستگاه‌ها، جاذب‌ها و مواد شیمیایی مختلف بیان شده است در ادامه مختصراً به معرفی هر یک از آن‌ها پرداخته خواهد شد. در بخش بعدی این فصل به چگونگی نمونه‌برداری، اندازه‌گیری پارامترهای خاک، تهیه جاذب‌ها پرداخته شد و در پایان روش‌های مورد استفاده برای آزمایش‌های بیان شده است.

۴-۲- دستگاه‌ها

مهم‌ترین دستگاه‌هایی که در طی مراحل پروژه مورد استفاده قرار گرفته‌اند عبارتند از: دستگاه بطری غلطان برای عملیات همزدن محلول‌ها در حین جذب مورد استفاده قرار گرفت. همزنی درون بطری‌های شیشه‌ای ۲/۵ لیتری و با نرخ ثابت ۱۰۰ دور بر دقیقه انجام شد.

دستگاه pHmeter مدل 780 شرکت metrohm : برای تنظیم pH

ترازوی دیجیتالی با دقت چهار رقم اعشار : برای توزین جاذب‌ها و نمک‌های فلزی

کاغذ صافی: برای جداسازی و فیلتر کردن محلول از جاذب در آزمایش‌ها

پمپ پرستالتیک: برای انجام آزمایش‌های در سیستم پیوسته برای تنظیم دبی
دستگاه طیف سنجی جذب اتمی مدل Analysis700 شرکت PerkinElmer : برای تعیین غلظت
یون‌های فلزی موجود در محلول‌ها قبل و بعد از فرآیند جذب سطحی.
دستگاه FT-IR مدل Spectroum GX شرکت PerkinElmer : برای شناسایی گروه‌های عاملی
جاذب‌ها
دستگاه NOVA Series1000 : تعیین سطح ویژه (BET) ، حجم کل حفرات و اندازه متوسط قطر
حفرات جاذب

XRD: شناسایی انواع ترکیب کانی شناختی مرتبط با نمونه‌ها
ICP: جهت شناسایی مقادیر فلزات سنگین موجود در پساب‌ها
SEM: به منظور مطالعات مرفولوژی سطح نمونه‌های جاذب قبل و بعد از فرآیند جذب، مطالعات
SEM انجام شد. نمونه‌های جاذب توسط دستگاه BALTEC SCD 005 روکش طلا شد و سپس
مطالعات به وسیله میکروسکوپ الکترونی مدل XL30 ساخت کمپانی فیلیپس انجام گرفت.

۳-۴- معرفی مواد شیمیایی

برای تهیه پساب مصنوعی حاوی مس و روی از نمک سولفات مس ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) و نمک
سولفات روی ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) محصول کمپانی مرک آلمان استفاده شد. به منظور تنظیم pH از
اسید سولفوریک و هیدرواکسید سدیم محصول کمپانی مرک آلمان استفاده شد. همچنین برای
انجام آزمایش‌های استخراج ترتیبی استات سدیم، استات آمونیوم، اسید استیک، اسید نیتریک و
پراکسید هیدروژن مرک مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۴- نمونه برداری

یکی از مراحل تحقیق نمونه برداری است به طوریکه نمونه برداری مناسب و آماده سازی صحیح

نمونه‌ها در تحلیل نتایج می‌تواند تاثیر بسزایی داشته باشد (EPA, 1991).

۱-۴-۴ - نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه های آب

در این مطالعه هدف از نمونه‌برداری آب، تعیین کیفیت نمونه‌های آب بر اساس شاخص‌های زیست محیطی و تعیین فلزات با غلظت‌های بیشتر از حد استاندارد WHO، به منظور بررسی میرایی فلزات ذکر شده توسط خاک منطقه است. نمونه‌برداری از پساب‌های مجتمع، دمپ باطله و در مسیر رودخانه شور انجام گرفت. در تمام مراحل نمونه‌برداری رعایت روش‌ها و اصول استاندارد مد نظر بود. به همین منظور برای نمونه‌برداری آب ظروف پلی‌اتیلن یک لیتری مورد استفاده قرار گرفت. قبل از نمونه‌برداری، ظروف با استفاده از روش اسیدشویی (کلریدریک اسید ۰/۵ مولار) استریل و سه بار نیز با آب مورد نظر شستشو داده شد. pH نمونه‌ها در محل نمونه‌برداری و با استفاده از pH متر قابل حمل اندازه‌گیری شد. موقعیت نمونه‌های آب برداشت شده در محدوده مجتمع مس سرچشمه در جدول ۱-۴ نشان داده شده است. تمامی نمونه‌ها در حداقل زمان ممکن به آزمایشگاه آب و محیط زیست امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه منتقل شدند. یک بخش از نمونه‌ها برای اندازه‌گیری غلظت عناصر بالقوه سمی ابتدا با استفاده از کاغذهای صافی ۰/۴۵ میکرون فیلتر شدند و pH آنها با استفاده از اسید نیتریک غلیظ با خلوص بالا (Merck) به منظور جلوگیری از رسوبگذاری و جذب عناصر توسط دیواره‌های ظرف، به کمتر از ۲ کاهش داده و نمونه‌ها به منظور جلوگیری از تبخیر و آلودگی موضعی، در دمای کمتر از ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شدند و برای تجزیه به آزمایشگاه برای آنالیز ICP-MS منتقل شدند. بخش دوم نمونه‌ها بدون اسیدی کردن برای تجزیه آنیونی کاتیونی اصلی آماده شدند (شکل ۱-۴). نمونه‌ها در دمای حدود ۴ درجه سانتیگراد نگهداری و جهت آنالیز یون‌های اصلی به آزمایشگاه مولکول کرمان ارسال شدند.

جدول ۱-۴ موقعیت نمونه های آب برداشت شده از محدوده مجتمع مس سرچشمه

Y	X	نمونه
3314677	390494	A
3314678	390486	B
3314703	390473	C
3314704	390465	D
3314731	390447	E
3313943	390584	F
3314957	390315	G
3315369	390165	H
3315453	390004	I
3315473	390016	J
3315476	389992	K
3315613	389879	L
3316341	389946	M
3316976	389997	N
3316954	390002	O
3317692	390829	P
3313630	392584	R



شکل ۱-۴ نمونه برداری و آماده سازی نمونه های آب

۴-۵- هیدروشیمی پساب‌ها و بررسی میزان آلودگی آن‌ها

۴-۵-۱- نمودار پایپر^۱

ترسیم مثلثی آنیون‌ها، کاتیون‌ها و ترکیبی از این دو در نمودارهای پایپر انجام می‌شود. این نمودار از دو مثلث و یک لوزی تشکیل شده است. داده‌های مربوط به آنیون و کاتیون‌ها بر روی نمودارهای مثلثی رسم شده و در نهایت با استفاده از خطوطی بر روی نمودار لوزی شکل ترسیم می‌شود. دو ضلع از نمودار لوزی شکل برای کاتیون‌ها و دو ضلع دیگر برای آنیون‌ها می‌باشد (Eby 2004).

۴-۵-۲- نمودار دارف^۲

این نمودار معمولاً همراه با نمودار پایپر مورد استفاده قرار می‌گیرد و در واقع این دو نمودار مکمل یکدیگر هستند. این نمودار مانند نمودار پایپر از دو مثلث پایه تشکیل شده است که یون‌های اصلی از طریق درصد میلی‌اکی‌والان‌ها بر روی آن‌ها پلات می‌شوند. مجموع دو آنیون و کاتیون ۱۰۰٪ بوده و نقاط موجود بر روی نمودارهای مثلثی بر روی نمودار مربعی شکل که عمود بر محور سوم این نمودارها قرار گرفته است، ترسیم می‌شوند.

۴-۵-۳- ضریب کیفیت مجاز^۳

در مناطق معدنی مانند معادن مس پورفیری به علت تأثیرات عوامل طبیعی مانند کانه‌زایی و دگرسانی و تأثیرات انسان‌زاد به ویژه مجموعه عملیات معدن‌کاری اکتشاف و استخراج کیفیت آب‌های محدوده این معادن به شدت تغییر کرده و کیفیت این آب‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. یکی

^۱ Piper diagram

^۲ Durov diagram

^۳ Permissible Quality Coefficient

از روش‌های بررسی غلظت عناصر محلول به ویژه فلزات سنگین و شناسایی مکان‌های آلوده تعیین ضریب کیفیت مجاز است.

غلظت استاندارد EPA عناصر در آب‌های آشامیدنی / غلظت عناصر در نمونه = ضریب کیفیت مجاز
با توجه به نتایج آنالیز پساب‌ها و همچنین نتایج حاصل از ضریب کیفیت مجاز، دو عنصر به عنوان عناصر هدف انتخاب شدند و تمامی آزمایش‌ها بر روی این دو عنصر هدف انجام شدند که این دو عنصر مس و روی بودند.

۴-۶- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه های خاک

نمونه‌برداری از خاک منطقه با هدف ارزیابی قابلیت و توانایی میرایی فلزات توسط خاک انجام گردید. نمونه‌برداری خاک با توجه به هدف مورد نظر در نزدیکی پساب‌ها و محدوده دست نخورده صورت پذیرفت. در هر محدوده از پنج نقطه با فاصله مساوی مقدار ۵ کیلوگرم خاک از عمق ۰-۲۰ سانتیمتری برداشته و در کیسه پلاستیکی ریخته و برای آماده‌سازی به آزمایشگاه منتقل شدند. موقعیت نمونه‌های خاک برداشت شده در محدوده مجتمع مس سرچشمه در جدول ۴-۲ نشان داده شده است. برای جلوگیری از تبادل رطوبت خاک با محیط بیرون، نمونه خاک در کیسه پلاستیکی دیگری قرار گرفت. پس از انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه، در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک و پس از عبور از الک ۲ mm نمونه‌ها به طور کامل یکنواخت شدند و برای سایر آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفتند (شکل ۴-۲).

جدول ۴-۲ موقعیت نمونه های خاک برداشت شده از محدوده مجتمع مس سرچشمه

نمونه	X	Y
A	390233	3315239
B	390212	3315355
C	390043	3315528
D	390829	3317659
E	390909	3317813
F	390913	3317816
G	387726	3317355



شکل ۲-۴ نمونه برداری و آماده سازی نمونه خاک

۱-۶-۴ - اندازه گیری پارامترهای خاک

برخی پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک از جمله: بافت، pH، CEC (ظرفیت تبادل کاتیونی)، میزان کربنات‌ها و محتوای مواد آلی (OM^1) می‌توانند در میزان قابلیت میرایی خاک بسیار تعیین کننده باشند که آنالیز شدند.

۱-۱-۶-۴ - تعیین توزیع اندازه ذرات به روش هیدرومتری (بافت خاک)

آزمایش هیدرومتری بهترین روش تعیین اندازه ذرات ریز (در حد سیلت و رس) است. به طور خلاصه در این روش، ابتدا باید ۵۰ گرم نمونه خاک که از الک ۲ میلی لیتر عبور کرده است را وزن

¹ Organic Matter

کرده و به ظرف پلی اتیلن یک لیتری منتقل می‌شود. سپس به نمونه‌ها ۱۰۰ سی سی محلول ۴ درصد هگزامتافسفات سدیم که ماده‌ای پراکنده‌ساز است و بی‌کربنات سدیم اضافه کرده و به مدت ۱۶ ساعت در شیکر هم زده می‌شود. سپس محتویات را به لیوان همزن مکانیکی انتقال داده و به حجم پانصد میلی لیتر رسانده و مدت دو تا پنج دقیقه در همزن مکانیکی قرار گرفت، سوسپانسیون خاک را در داخل سیلندر ریخته و بعد از شستشوی کامل ظرف، حجم سیلندر را با آب مقطر به یک لیتر رسانده می‌شود، با همزن دستی سوسپانسیون را خوب بهم زده، هیدرومتر را با دقت در داخل سوسپانسیون فرو برده طوری که در مرکز سیلندر قرار گیرد و قرائت‌های بعد از چهل ثانیه، چهار دقیقه و دو ساعت را یادداشت می‌نمایند. با توجه به اعداد بدست آمده درصد ذرات مختلف خاک محاسبه می‌شود (ASTM D422).

۴-۱-۲- تعیین pH نمونه‌های خاک

روشی که در آزمایشگاه برای تعیین pH خاک به کار می‌رود، اندازه‌گیری pH در سوسپانسیون ۱:۱ خاک در آب مقطر بوده که بر مبنای اندازه‌گیری فعالیت یون هیدروژن در مایع جمع شده بر روی سوسپانسیون خاک آب می‌باشد و با pH متر (Mterohm) اندازه‌گیری می‌شود (ASTM D4972).

۴-۱-۳- اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)

۴ تا ۶ گرم نمونه خاک در لوله سانتریفیوژ وزن شده و سپس نمونه با ۳۳ میلی لیتر محلول سدیم استات ۱ نرمال به مدت ۵ دقیقه توسط همزن مکانیکی مخلوط می‌شود. بعد از آن محلول روی نمونه سانتریفیوژ دور ریخته و این مرحله سه بار دیگر نیز تکرار می‌شود. سپس برای شستن نمونه، ۳۳ میلی لیتر الکل به آن اضافه شده و با همزن به مدت ۵ دقیقه هم زده می‌شود. در ادامه، نمونه سانتریفیوژ و الکل باقیمانده بر روی محلول دور ریخته و این مرحله دو بار دیگر تکرار می‌شود.

در مرحله آخر، ۳۳ میلی لیتر محلول آمونیوم استات ۱ نرمال به نمونه اضافه شده تا سدیم جذب شده را با آمونیوم جانشین کند. پس از مخلوط شدن و سانتریفیوژ نمونه، محلول آمونیوم استات به بالن ۱۰۰ میلی لیتر منتقل و این مرحله دو بار دیگر نیز تکرار می‌گردد. در نهایت، نمونه با آمونیوم استات به حجم رسانده و غلظت سدیم جانشین شده توسط دستگاه طیف سنج جذب اتمی (AAS)، تعیین می‌شود (EPA, 1986).

۴-۶-۱-۴ - میزان کربنات‌ها

برای تعیین مقدار CaCO_3 از روش کلسیمتر استفاده می‌شود. این روش بسیار سریع، آسان و بادقت می‌باشد. کلسیمتر برای اندازه‌گیری CO_2 بدست آمده از نمونه خاکی که CaCO_3 آن با HCl ۴ نرمال واکنش می‌دهد، استفاده می‌شود. کلسیمتر با مقادیر استاندارد CaCO_3 کالیبره شده است. در نهایت مقدار CaCO_3 از روی منحنی کالیبراسیون قرائت می‌شود (Allison & Moodie, 1965).

۴-۶-۱-۵ - اندازه گیری درصد ماده آلی خاک

روش اندازه گیری OC بر پایه اکسیداسیون کربن آلی به کمک بی‌کرومات پتاسیم در محیط کاملاً اسیدی انجام می‌شود. به منظور اندازه‌گیری کربن آلی خاک نمونه‌ها را در سولفوریک اسید غلیظ و بی‌کرومات قرار داده و بعد از اتمام واکنش اکسایش-کاهش، بی‌کرومات باقیمانده با فروآمونیوم سولفات تیترو می‌شود (Walkley & Black, 1934).

۴-۷ - تهیه کربن فعال

ماده خام اولیه شسته و خرد شد و سپس در آون به منظور از بین رفتن رطوبت قرار گرفت در مرحله بعد به منظور فعال‌سازی شیمیایی به نسبت ۱ به ۱ با اسید سولفوریک مخلوط شد و به

مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۶ درجه در داخل آون قرار گرفت. پس از خشک شدن نمونه در داخل کوره استوانه‌ای تحت جریان گاز نیتروژن در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت و با نرخ $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ قرار گرفت. بعد از فعال سازی نمونه تحت جریان گاز نیتروژن سرد شد.

۴-۸- تهیه بیوچار

ماده خام اولیه شسته و سپس در آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شد. در مرحله بعد خرد شد و در کوره در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت قرار گرفت. پس از سرد شدن، نمونه چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد در داخل آون خشک شد.

۴-۹- جدا کردن ناخالصی‌ها

عمده ناخالصی همراه کربن فعال و بیوچار که برای جذب سطحی فلزات مزاحمت ایجاد می‌نماید رطوبت می‌باشد. برای حذف رطوبت جاذب‌ها به مدت ۲۴hr در آون با دمای $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ قرار داده شد تا رطوبت آن‌ها جدا شود. پس از این مرحله جاذب‌ها در قوطی‌های پلی‌اتیلنی جمع‌آوری شدند و در دسیکاتور قرار داده شدند.

۴-۱۰- تعیین چگالی توده‌ای

برای تعیین این خاصیت یک استوانه مدرج ۱۰ ml با وزن معین بکار گرفته شد. این استوانه با جاذب مورد نظر که ناخالصی‌های آن جدا شده است، پر شده و آنگاه استوانه حاوی جاذب وزن شده و چگالی توده‌ای با واحد g/ml از رابطه زیر محاسبه می‌گردد (Soleimani & Kaghazchi, 2008):
حجم پر شده / وزن جاذب = چگالی توده‌ای

۴-۱۱- تعیین سطح ویژه

برای تعیین سطح ویژه جاذب‌ها از روش^۱ BET استفاده شده است و این کار با دستگاه NOVA Series1000 صورت گرفته است. روش BET براساس جذب نیتروژن در دمایی نزدیک به نقطه جوش آن بعنوان یک روش استاندارد برای به دست آوردن سطح کل جاذب پذیرفته شده است. اساساً روش BET شامل تعیین وزنی از نیتروژن است که توسط وزن معینی از نمونه وقتی که یک لایه تک مولکولی سطح نمونه را بطور کامل بپوشاند، حاصل می‌شود. در این روش دما ثابت نگهداشته می‌شود و برای تعیین سطح ویژه جاذب‌های این تحقیق دما $77/4\text{ K}$ بوده است.

۴-۱۲- آزمایش‌های جذب مس و روی توسط خاک

روش کلی برای تمام آزمایش‌های جذب به این صورت بوده است که به منظور کاهش خطای آزمایش‌ها محلولی با غلظت بالا از مس و روی ساخته و از آن برای تهیه محلول‌هایی با غلظت اولیه کمتر استفاده شد. ۵۰۰ میلی لیتر از محلول‌هایی با غلظت مطلوب و جاذب‌ها به میزان ۵ گرم درون بطری ۲/۵ لیتری منتقل و سپس جهت انجام عملیات جذب بر روی دستگاه بطری غلطان قرار می‌گیرد.

به منظور به دست آمدن زمان تعادل فرآیند جذب تعدادی نمونه در زمان‌های مختلف طی فرآیند جذب از محلول گرفته شده است تا زمان رسیدن به تعادل فرآیند مشخص شود و تمامی آزمایش‌ها در این بازه زمانی انجام گیرد. پس از گذشت این زمان، محلول‌ها را با استفاده از کاغذ صافی از جاذب‌ها جدا کرده و غلظت نهایی فلز مورد نظر در این محلول‌ها با دستگاه طیف سنج جذب

^۱ Brunauer, Emmett and Teller

اتمی اندازه گیری شده و درصد جذب با رابطه زیر تعیین شد. این درصد جذب در تفسیر نتایج به عنوان پاسخ سیستم استفاده شد.

$$\text{Ads\%} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} * 100 \quad (1-3)$$

C_f : غلظت نهایی فلز باقیمانده در محلول (ppm)

C_0 : غلظت اولیه فلز قبل از جذب (ppm)

۴-۱۲-۱- تاثیر مقدار خاک

برای بررسی تاثیر مقدار خاک، محلول‌هایی با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مس و ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر روی تهیه شده و مقادیر ۱، ۲، ۳، ۵ گرم خاک در بطری‌های ۲/۵ لیتری ریخته و در روی دستگاه بطری غلطان به مدت ۲۴ ساعت با دور ۱۰۰ rpm قرار داده شدند. پس از اتمام زمان فرآیند جذب، محلول‌ها توسط کاغذ صافی از خاک جدا شده و غلظت محلول توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شده است.

۴-۱۲-۲- آزمایش‌های تاثیر غلظت اولیه

برای بررسی تاثیر غلظت‌های اولیه مس در محلول بر میزان جذب آن، محلول‌هایی با غلظت اولیه ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد و ۵ گرم خاک در ۵۰۰ mL درون بطری‌ها ریخته و پس از ۲۴ ساعت محلول‌ها از خاک توسط کاغذ صافی جدا شدند. آزمایش‌های فوق، برای بررسی تاثیر غلظت‌های اولیه محلول روی بر میزان جذب آن، با غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. همچنین محلول دو عنصر مس و روی با غلظت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

۴-۱۲-۳- آزمایش‌های تاثیر pH اولیه

به منظور انجام آزمایش‌های تاثیر pH اولیه محلول مس و روی بر میزان جذب، دو سری محلول با غلظت اولیه ۱۰۰ و ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب برای مس و روی آماده شد. با افزودن اسید سولفوریک و محلول سود، pH محلول‌ها در حدود ۳، ۳/۵، ۴، ۴/۵ و ۵ تنظیم و با استفاده از نمونه‌های خاک موجود فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در دمای اتاق و به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. محدوده pH انتخابی بین ۳ تا ۵ در نظر گرفته شد چرا که pH اکثر نمونه‌های پساب در این محدوده قرار داشتند.

۴-۱۲-۴- آزمایش‌های تعیین سینتیک

برای تعیین سینتیک جذب و مطالعه تاثیر زمان تماس بر میزان جذب مس و روی، محلول‌هایی با غلظت‌های اولیه ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر برای مس و ۳۰ و ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر برای روی تهیه شد. ۵ گرم از نمونه‌های مختلف خاک با این محلول‌ها مخلوط شده و بر روی بطری غلتان به مدت ۲۴ ساعت با دور ۱۰۰ rpm واقع شدند. نمونه‌برداری از محلول‌ها در محدوده‌های زمانی مختلف صورت پذیرفت و نمونه‌های گرفته شده پس از فیلتر شدن مورد آنالیز قرار گرفتند.

۴-۱۲-۵- آزمایش‌های ایزوترم‌های جذب

برای تعیین ایزوترم جذب عناصر مس و روی بر روی نمونه‌های خاک، محلول‌های با غلظت اولیه ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر برای مس و محلول‌های با غلظت اولیه ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر برای روی تهیه شد و ۵ گرم از نمونه‌های خاک در محلول‌ها ریخته شد و پس از رسیدن به زمان تعادل محلول‌ها توسط صافی فیلتر شد و به وسیله دستگاه جذب اتمی آنالیز شد. داده‌های حاصل با مدل‌های ایزوترم بررسی شدند. مقدار یون جذب شده در حالت تعادل از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (2-3)$$

q_e : مقدار میلی گرم یون جذب شده بر روی یک گرم جاذب (mg/g)

C_e : غلظت فلز باقیمانده در محلول در حالت تعادل بعد از جذب (ppm)

C_0 : غلظت اولیه فلز قبل از جذب (ppm)

V : حجم محلول (L)

M : جرم جاذب (gr)

۴-۱۲-۶- آزمایش‌های جذب در سیستم دو جزئی

در این تحقیق جذب دو فلز مس و روی به صورت رسم ایزوترم تعادلی هر فلز در حضور فلز دیگر بررسی شده‌است. به منظور بررسی ایزوترم‌های چند مولفه‌ای مس و روی در حضور یکدیگر آزمایش‌ها در این سیستم دو جزئی به صورت جدول ۴-۳ انجام شد. به هر یک از محلول‌ها ۵ گرم خاک اضافه شد و در روی بطری غلطان به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. پس از گذشت این زمان، محلول‌ها فیلتراسیون شده و غلظت باقیمانده دو فلز موجود در هر محلول با دستگاه طیف سنج جذب اتمی تعیین شد و نتایج حاصل مورد آنالیز قرار گرفت.

جدول ۳-۴ آزمایش‌های انجام شده در سیستم دو جزئی در حضور خاک

آزمایش	غلظت مس mg/L	غلظت روی mg/L
۱	۰	۱۴
۲	۰	۲۶
۳	۰	۳۹
۴	۰	۶۱
۵	۰	۸۹
۶	۴۰	۰
۷	۴۰	۱۴
۸	۴۰	۲۶
۹	۴۰	۳۹
۱۰	۴۰	۶۱
۱۱	۴۰	۸۹
۱۲	۵۰	۰
۱۳	۵۰	۱۴
۱۴	۵۰	۲۶
۱۵	۵۰	۳۹
۱۶	۵۰	۶۱
۱۷	۵۰	۸۹
۱۸	۶۰	۰
۱۹	۶۰	۱۴
۲۰	۶۰	۲۶
۲۱	۶۰	۳۹
۲۲	۶۰	۶۱
۲۳	۶۰	۸۹
۲۴	۸۵	۰
۲۵	۸۵	۱۴
۲۶	۸۵	۲۶
۲۷	۸۵	۳۹
۲۸	۸۵	۶۱
۲۹	۸۵	۸۹
۳۰	۱۲۰	۰
۳۱	۱۲۰	۱۴
۳۲	۱۲۰	۲۶
۳۳	۱۲۰	۳۹
۳۴	۱۲۰	۶۱
۳۵	۱۲۰	۸۹

۴-۱۳- آزمایش‌های جذب مس و روی توسط بیوچار و ورمی کمپوست

روش کلی برای تمام آزمایش‌ها به همان صورت که در قسمت قبل گفته شد انجام گرفت. همچنین به دست آمدن زمان تعادل فرآیند جذب تعدادی نمونه در زمان‌های مختلف طی فرآیند جذب از محلول گرفته شده است تا زمان رسیدن به تعادل فرآیند جذب مشخص شد و تمامی آزمایش‌ها در این بازه زمانی انجام گیرد. پس از گذشت این زمان، محلول‌ها را با استفاده از کاغذ صافی از جاذب‌ها جدا کرده و غلظت نهایی فلز مورد نظر در این محلول‌ها با دستگاه طیف سنج جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

۴-۱۳-۱- تاثیر مقدار بیوچار و ورمی کمپوست

برای بررسی تاثیر مقدار بیوچار و ورمی کمپوست، محلول‌هایی با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مس و ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر روی تهیه شده و مقادیر ۰،۱، ۰،۲، ۰،۳ و ۰،۳ گرم بیوچار و ورمی کمپوست در بطری ریخته و در روی دستگاه بطری غلظان به مدت ۲۴ ساعت با دور ۱۰۰ rpm قرار داده شدند. پس از اتمام زمان فرآیند جذب، محلول‌ها توسط کاغذ صافی از جاذب‌ها جدا شده و غلظت محلول توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شده است.

۴-۱۳-۲- آزمایش‌های تاثیر غلظت اولیه

برای بررسی تاثیر غلظت‌های اولیه مس در محلول بر میزان جذب آن بر روی بیوچار و ورمی-کمپوست، محلول‌هایی با غلظت اولیه ۷۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۶۰، ۲۰۰، ۲۷۰ و ۳۳۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد و ۰/۳ گرم بیوچار و ورمی کمپوست در آزمایش‌های جداگانه درون بطری‌ها ریخته و پس از ۲۴ ساعت محلول‌ها از جاذب توسط کاغذ صافی جدا شدند. آزمایش‌های فوق، برای بررسی تاثیر غلظت‌های اولیه محلول روی بر میزان جذب آن، با غلظت‌های ۷۰، ۹۰، ۱۲۵، ۱۷۰ و ۲۲۰ میلی

گرم بر لیتر انجام شد. همچنین محلول دو یون مس و روی با غلظت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

۴-۱۳-۳- آزمایش‌های تاثیر pH اولیه

به منظور آزمایش‌های تاثیر pH اولیه محلول مس و روی بر میزان جذب، دو سری محلول با غلظت اولیه ۱۰۰ و ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب برای مس و روی آماده شد. با افزودن اسید سولفوریک و محلول سود، pH محلول‌ها در حدود ۳، ۳٫۵، ۴، و ۵ تنظیم شد. آزمایش‌ها در دمای اتاق و به مدت ۲۴ ساعت انجام گرفت.

۴-۱۳-۴- آزمایش‌های تعیین سینتیک جذب

برای تعیین سینتیک جذب و مطالعه تاثیر زمان تماس بر میزان جذب مس و روی بر روی بیوچار، محلول‌هایی با غلظت‌های اولیه ۱۰۰ و ۱۷۰ میلی‌گرم بر لیتر برای مس و ۸۰ و ۱۲۵ میلی‌گرم بر لیتر برای روی تهیه شد. ۰/۳ گرم از بیوچار با این محلول‌ها مخلوط شده و بر روی بطری غلتان به مدت ۲۴ ساعت با دور ۱۰۰ rpm واقع شدند. نمونه‌برداری از محلول‌ها در محدوده‌های زمانی مختلف صورت پذیرفت و نمونه‌های گرفته شده پس از فیلتر شدن مورد آنالیز قرار گرفتند. همچنین برای تعیین سینتیک جذب و مطالعه تاثیر زمان تماس بر میزان جذب مس و روی بر روی ورمی کمپوست، محلول‌هایی با غلظت‌های اولیه ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر برای مس و ۸۰ و ۱۷۰ میلی‌گرم بر لیتر برای روی تهیه شد و سایر مراحل همانند آنچه در بالا گفته شد، انجام گرفت.

۴-۱۳-۵- آزمایش‌های ایزوترم‌های جذب

برای تعیین ایزوترم جذب عناصر مس و روی بر روی بیوچار و ورمی کمپوست، محلول‌های با غلظت اولیه ۹۰، ۱۲۰، ۱۶۰، ۲۰۰، و ۲۷۰ میلی‌گرم بر لیتر برای مس و محلول‌های با غلظت اولیه ۷۰، ۹۰، ۱۲۵، ۱۷۰ و ۲۲۰ میلی‌گرم بر لیتر برای روی تهیه شد و ۰/۳ گرم از جاذب‌ها در آزمایش‌های جداگانه در محلول‌ها ریخته شد و پس از رسیدن به زمان تعادل محلول‌ها توسط صافی فیلتر شد و به وسیله دستگاه جذب اتمی آنالیز شد. داده‌های حاصل با مدل‌های ایزوترم بررسی شدند.

۴-۱۳-۶- آزمایش‌های جذب سطحی در سیستم دو جزئی

در این تحقیق جذب دو فلز مس و روی به صورت رسم ایزوترم تعادلی هر فلز در حضور فلز دیگر بررسی شده است. به منظور بررسی ایزوترم‌های چند مولفه‌ای مس و روی در حضور یکدیگر آزمایش‌ها در این سیستم دو جزئی به صورت جدول ۴-۴ انجام شد. به هر یک از محلول‌ها ۰/۳ گرم بیوچار و ورمی کمپوست در آزمایش‌های جداگانه اضافه شد و در روی بطری غلتان به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. پس از گذشت این زمان، محلول‌ها فیلتراسیون شده و غلظت باقیمانده دو فلز موجود در هر محلول با دستگاه طیف سنج جذب اتمی تعیین شد و نتایج حاصل مورد آنالیز قرار گرفت.

جدول ۴-۴ آزمایش‌های انجام شده در سیستم دو جزئی برای بیوچار و ورمی کمپوست

آزمایش	غلظت مس mg/L	غلظت روی mg/L
۱	۰	۹۰
۲	۰	۱۲۰
۳	۰	۱۶۰
۴	۰	۲۰۰
۵	۰	۲۷۰
۶	۹۰	۰
۷	۹۰	۹۰
۸	۹۰	۱۲۰
۹	۹۰	۱۶۰
۱۰	۹۰	۲۰۰
۱۱	۹۰	۲۷۰
۱۲	۱۱۰	۰
۱۳	۱۱۰	۹۰
۱۴	۱۱۰	۱۲۰
۱۵	۱۱۰	۱۶۰
۱۶	۱۱۰	۲۰۰
۱۷	۱۱۰	۲۷۰
۱۸	۱۴۰	۰
۱۹	۱۴۰	۹۰
۲۰	۱۴۰	۱۲۰
۲۱	۱۴۰	۱۶۰
۲۲	۱۴۰	۲۰۰
۲۳	۱۴۰	۲۷۰
۲۴	۱۹۰	۰
۲۵	۱۹۰	۹۰
۲۶	۱۹۰	۱۲۰
۲۷	۱۹۰	۱۶۰
۲۸	۱۹۰	۲۰۰
۲۹	۱۹۰	۲۷۰
۳۰	۲۴۰	۰
۳۱	۲۴۰	۹۰
۳۲	۲۴۰	۱۲۰
۳۳	۲۴۰	۱۶۰
۳۴	۲۴۰	۲۰۰
۳۵	۲۴۰	۲۷۰

۴-۱۴- بررسی میرایی طبیعی در سیستم ستونی

به منظور شبیه سازی وضعیت خاک و ارزیابی میرایی طبیعی در خاک و خاک همراه با اصلاح کننده‌ها از سیستم ستونی استفاده شد.

۴-۱۴-۱- عملیات جذب در ستون حاوی خاک، خاک و بیوچار و خاک و ورمی

کمپوست

ستونی پلکسی گلاس به قطر ۳/۶ cm و طول ۴۰ cm طراحی شد (شکل ۴-۳) و انتهای آن شیری و در بالای آن یک پخش کننده از جنس پلکسی گلاس تعبیه شد. ۲۰۰ گرم خاک را درون ستون مورد نظر ریخته شد. ستون تا ارتفاع ۱۰ سانتیمتری پر شده و شیر ستون در حالت باز قرار می گیرد. از بالای ستون محلول حاوی ۸۰ ppm مس و ۸۰ ppm روی با سرعت ۰/۷ ml/min وارد ستون شد و در فواصل زمانی مختلف محلول‌های خروجی از ستون جمع آوری شد و برای اندازه گیری غلظت باقی مانده و جذب شده توسط دستگاه جذب اتمی آماده شد. حداکثر مدت زمان برای عملیات جذب در ستون ۲۲۰ ساعت در نظر گرفته شد.

۲۰۰ گرم خاک را به همراه بیوچار به مقدار ۵٪ از وزن خاک در داخل ستون ریخته شد. از بالای ستون محلول حاوی ۸۰ ppm مس و ۸۰ ppm روی با سرعت ۰/۷ ml/min وارد ستون شد و در فواصل زمانی مختلف محلول‌های خروجی از ستون جمع آوری شد و برای اندازه‌گیری غلظت باقی مانده و جذب شده توسط دستگاه جذب اتمی آماده گشت. حداکثر مدت زمان برای عملیات جذب در ستون ۳۵۰ ساعت در نظر گرفته شد.

۲۰۰ گرم خاک را به همراه ورمی کمپوست به مقدار ۵٪ از وزن خاک در داخل ستون ریخته شد. از بالای ستون محلول حاوی ۸۰ ppm مس و ۸۰ ppm روی با سرعت ۰/۷ ml/min وارد ستون شد و در فواصل زمانی مختلف محلول‌های خروجی از ستون جمع‌آوری شدند و برای اندازه‌گیری

غلظت باقی مانده و جذب شده توسط دستگاه جذب اتمی آماده گشت. حداکثر مدت زمان برای عملیات جذب در ستون ۴۳۰ ساعت در نظر گرفته شد.



شکل ۳-۴ ستون‌های طراحی شده برای عملیات جذب در سیستم پیوسته

۴-۱۴-۲- عملیات میرایی طبیعی پساب اسیدی معدن در ستون حاوی خاک، خاک و بیوجار و خاک و ورمی کمپوست

سه ستون با شرایط ذکر شده در مرحله قبل حاوی خاک، خاک و بیوجار و ستون حاوی خاک و ورمی کمپوست تهیه شد و پساب اسیدی معدن از بالای ستون با دبی 0.7 ml/min از روی ستون‌ها عبور داده شد. در فواصل زمانی مختلف محلول‌های خروجی از ستون جمع‌آوری شدند و برای اندازه‌گیری غلظت باقی مانده و جذب شده توسط دستگاه جذب اتمی آماده گشت. حداکثر مدت زمان برای عملیات جذب در ستون ۵۰ ساعت در نظر گرفته شد.

فصل ۵ - نتایج

۵-۱- مقدمه

مطالعه پیش رو در قالب چندین فاز مورد بررسی قرار گرفت، که در این فصل نتایج بدست آمده از فازهای مختلف ارزیابی خواهند شد. در این فصل در ابتدا به بررسی نتایج بدست آمده از میرایی مس و روی توسط خاک منطقه و ارزیابی قابلیت خاک به عنوان یک عنصر کلیدی برای جذب این دو یون پرداخته و سپس قابلیت بیوچار به عنوان یک فاز آلی اصلاح کننده برای خاک برای جذب مس و روی مورد مطالعه قرار گرفت. در مرحله بعد از ورمی کمپوست برای جذب مس و روی به عنوان یک اصلاح کننده خاک استفاده و قابلیت آن برای جذب ارزیابی شد. در فاز بعدی انجام پروژه به بررسی فرآیند جذب در سیستم پیوسته با استفاده از خاک منطقه و خاک منطقه همراه با بیوچار و خاک منطقه همراه با ورمی کمپوست به عنوان اصلاح کننده پرداخته شد و در نهایت بررسی قابلیت جذب برای پساب طبیعی معدن مس سرچشمه مورد مطالعه قرار گرفت.

۵-۲- بررسی هیدروشیمی و میزان آلودگی فلزات سنگین پساب‌ها

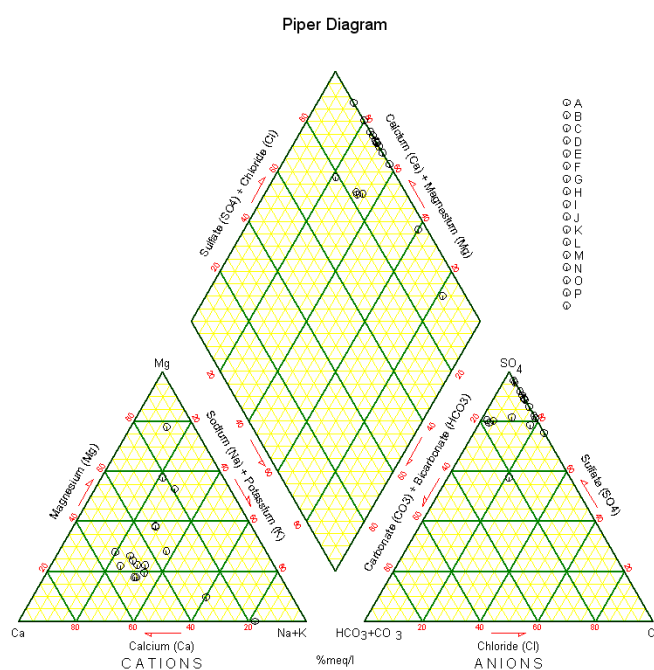
به منظور مطالعه و بررسی کیفیت پساب‌های مجتمع مس سرچشمه، مطالعات هیدروشیمی بر روی نمونه‌های گرفته شده از پساب انجام گرفت. آنالیز نمونه‌ها در جدول ۵-۱ دیده می‌شود. همچنین در ادامه میزان آلودگی فلزات سنگین توسط شاخص‌های تعیین میزان آلودگی فلزات سنگین مورد ارزیابی قرار گرفت.

جدول ۵-۱ آنالیز نمونه‌های پساب

Element	Cd	Co	Cu	Fe	Ni	P	S	Si	Sr	V	Zn	pH
D1	0.05	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	
Unit	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
A	0.07	0.24	16.64	8.83	0.47	0.1	376.74	17.31	1.61	<0.05	7.45	6.5
B	<0.05	<0.05	<0.05	<0.1	<0.05	<0.05	147.53	13.17	0.61	<0.05	0.39	5.7
C	<0.05	0.05	0.08	<0.1	0.05	-0.06	157.88	13.13	0.66	<0.05	0.78	6.6
D	0.07	0.26	29.6	1.01	0.39	0.11	400.51	16.06	2.14	<0.05	8.03	5.5
E	0.06	0.35	26.06	0.6	0.46	0.12	393.17	15.36	1.61	<0.05	8.42	5.5
F	<0.05	0.06	0.19	<0.1	0.05	<0.05	197.19	12.84	0.71	<0.05	0.87	6.8
G	0.08	0.37	26.75	6.78	0.59	0.09	448.54	15	1.72	<0.05	8.84	5.4
H	0.08	0.39	30.33	6.99	0.6	0.24	445.57	14.58	1.64	<0.05	8.99	4.8
I	0.57	1.91	106.0	3.1	4.73	0.48	1724.09	32.02	1.66	<0.05	51.22	3.8
J	0.1	0.4	28.64	8.46	0.69	0.14	475.33	15.61	1.69	<0.05	10.5	4.9
K	0.37	1.32	88.05	7.14	3.04	0.32	1221.98	24.51	1.69	<0.05	34.88	4.3
L	0.18	0.67	46.4	5.14	1.4	0.13	692.21	18.8	1.67	<0.05	17.93	4.7
M	0.18	0.66	44.5	5.87	1.44	0.1	713.68	18.77	1.7	<0.05	18.03	4.7
N	<0.05	<0.05	0.17	<0.1	<0.05	0.07	1118.1	9.69	1.54	<0.05	0.06	11
O	0.17	0.61	41.06	6.18	1.31	0.19	721	18.67	1.79	<0.05	16.71	4.9
P	0.05	0.13	2.22	<0.1	0.32	<0.05	561.48	6.74	1.92	<0.05	1.47	6.9

۵-۲-۱- نمودار پایپر

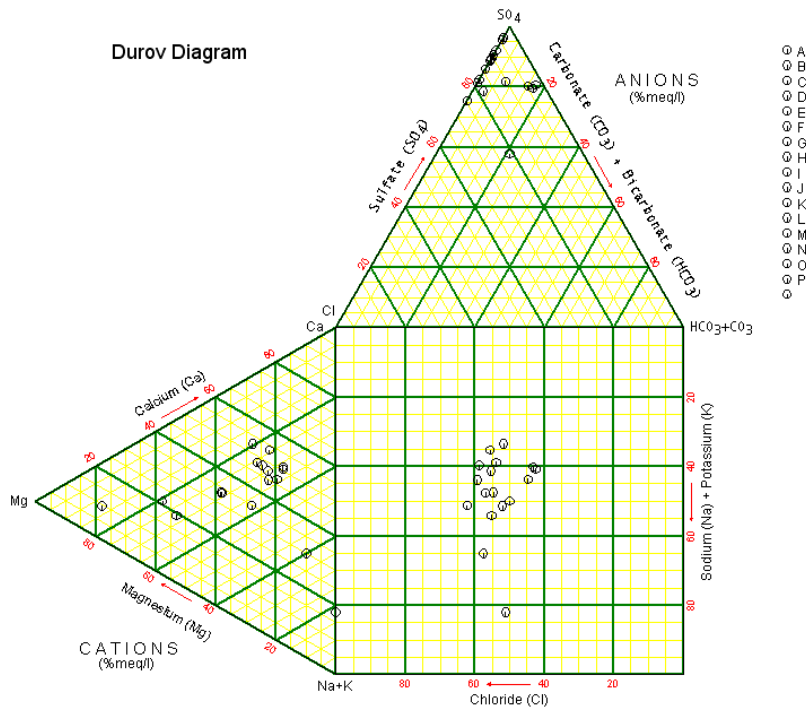
نمودارهای پایپر به دو منظور نمایش گرافیکی شیمی آب برای طبقه‌بندی آب‌های با ترکیب شیمیایی مختلف و همچنین برای تعیین آب‌هایی که آمیختگی نشان می‌دهند، مورد استفاده قرار می‌گیرند. بر اساس رسم این نمودار بسیاری از نمونه‌های پساب در منطقه کلسیمی و سولفات قرار می‌گیرند (شکل ۱-۵).



شکل ۱-۵ نمودار پایپر

۵-۲-۲- نمودار دارف

هدف اصلی این نمودار نمایش خوشه‌ای داده‌ها برای تشخیص نمونه‌های با ترکیب مشابه است. این نمودار ابزاری کاربردی است که به کاربر اجازه می‌دهد که ارتباط بین یونهای موجود در نمونه‌ها و از این طریق ارتباط هیدروشیمیایی نمونه‌ها را تعیین کند. ترسیم نمونه‌ها روی نمودار دارف نیز نتایج بدست آمده از نمودار پایپر را تأیید کرده و نشان می‌دهد که بیشتر نمونه‌ها در قطب کلسیمی و سولفاتی قرار دارند (شکل ۲-۵).



شکل ۲-۵ نمودار دراو

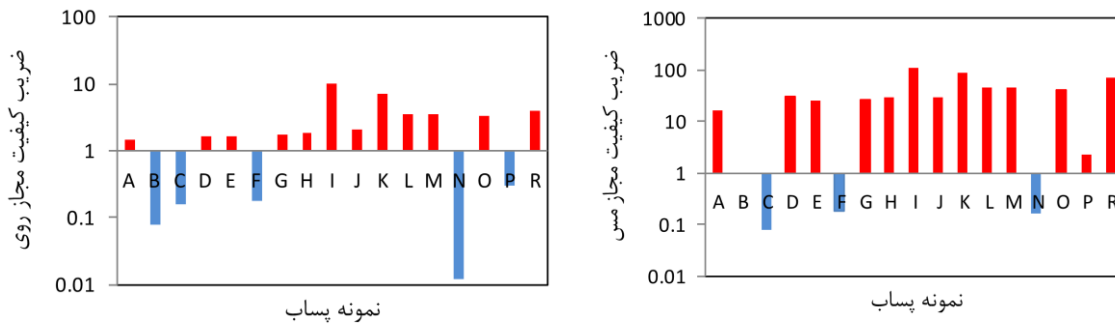
۳-۲-۵- ضریب کیفیت مجاز

برای تعیین این ضریب، از استاندارد آب آشامیدنی سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA 2010) استفاده شده است. این ضریب با استفاده از غلظت عناصر در نمونه‌ها و مقایسه آن‌ها با استانداردهای بین‌المللی تعیین می‌شود. اگر این ضریب مقدارش از یک بیشتر باشد نشان دهنده آلودگی نمونه و یا افزودگی عنصر و اگر مقدار آن از یک کمتر باشد نشان دهنده آلوده نبودن نمونه و یا کاهش عنصر می‌باشد.

جدول ۵-۲ محاسبه ضریب کیفیت مجاز عناصر در نمونه‌های پساب

	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Zn
EPA(ppm)	0.05	0.005	0.1	1	0.3	0.05	5
A	360.6	14	2.4	16.64	29.4333	357	1.49
B	6.4				3	25.8	0.078
C	5.4		0.5	0.08		38.4	0.156
D	185.8	14	2.6	29.6	3.36666	458	1.606
E	67.6	12	3.5	26.06	2	405.8	1.684
F	5		0.6	0.19		60.2	0.174
G	200.2	16	3.7	26.75	22.6	441.2	1.768
H	299.6	16	3.9	30.33	23.3	435.4	1.798
I	8564.2	114	19.1	106.05	10.3333	1626.2	10.244
J	339.2	20	4	28.64	28.2	482.6	2.1
K	5242.2	74	13.2	88.05	23.8	1224	6.976
L	2038.8	36	6.7	46.4	17.1333	725.2	3.586
M	1961.6	36	6.6	44.5	19.5666	729.4	3.606
N	14.4			0.17		2.4	0.012
O	1673.8	34	6.1	41.06	20.6	666.6	3.342
P	13.2	10	1.3	2.22		257.6	0.294
R	1222	55.4	6.17	72.9	0.53333	1606	3.84

عنصر آلومینیوم و منگنز در تمامی نمونه‌ها افزودگی نشان می‌دهد. عنصر کادمیم در اکثر نمونه‌ها به خصوص نمونه‌های I و R (که مختص نمونه‌ها زهاب اسیدی تولید شده در دمپ باطله است) افزودگی نشان می‌دهد. عنصر مس و روی نیز در تمامی نمونه‌ها به غیر از نمونه‌های B، C، F و N افزودگی بالایی نشان می‌دهد. با توجه به نتایج بدست آمده از ضریب کیفیت مجاز نشان می‌دهد که نمونه‌های برداشته شده از زهاب اسیدی دمپ‌های باطله دارای غلظت بالایی از فلزات سنگین می‌باشند (جدول ۵-۲). نمودار افزودگی - کاهیدگی ضریب کیفیت مجاز عناصر مس و روی رسم شده است (شکل ۵-۳).



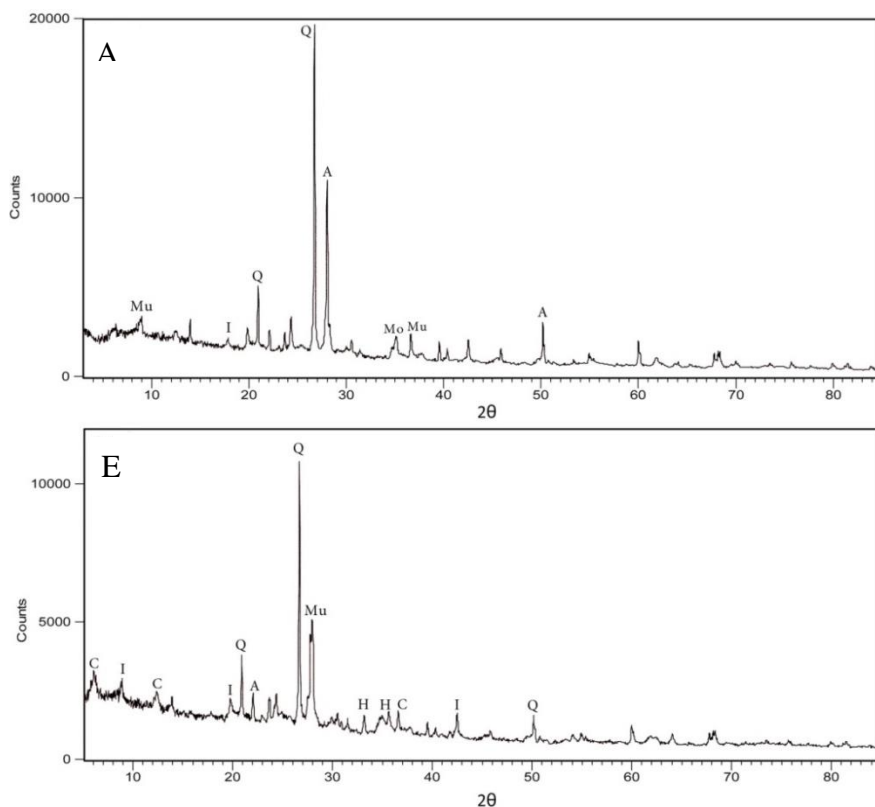
شکل ۳-۵ نمودارهای ضریب کیفیت مجاز عناصر در نمونه‌های پساب

۳-۵- ارزیابی مشخصات خاک

در ابتدا به منظور شناخت بهتر خاک منطقه خصوصیات کانی شناسی و بسیاری از خصوصیات شیمیایی نمونه‌های خاک گرفته شده مورد آنالیز قرار گرفت.

۳-۵-۱- مشخصات کانی شناسی

آزمایش‌های اولیه میرایی برای تمامی نمونه‌های خاک انجام شد و دو نمونه خاک A و E برای سایر مراحل آزمایش مورد بررسی قرار گرفتند. آنالیز XRD برای نمونه‌های خاک A و E انجام شد که نتایج آنالیز در اشکال زیر دیده می‌شوند (شکل ۴-۵). کانی‌های اصلی و فرعی موجود در نمونه‌های خاک گرفته شده در جدول ۳-۵ نشان داده شده است.



شکل ۴-۵ آنالیز XRD نمونه خاک‌های A و E

جدول ۳-۵ کانی‌های موجود در دو نمونه خاک

شماره نمونه	ترکیبات اصلی	ترکیبات فرعی
A	کوارتز، آلبیت،	موسکویت- ایلیت
E	کوارتز، موسکویت	آلبیت- ایلیت، کلریت، هماتیت

۵-۳-۲ - مشخصات شیمیایی نمونه‌های خاک

نمونه‌های خاک برای مقدار مواد آلی (OC)، pH، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، اکسیدهای آهن،

منگنز و آلومینیوم و بافت خاک (درصد رس‌ها، سیلت و شن) آنالیز شدند (جدول ۴-۵).

جدول ۴-۵ مشخصات شیمیایی نمونه‌های خاک

خاک	OC %	pH	CEC meq/100g	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	Al ₂ O ₃ %	CaCO ₃ %	رس %	سیلت %	شن %
A	0.33	8.03	4.21	1.7	0.11	4.5	0.5	16	38	46
E	0.29	7.04	6.38	2.8	0.12	4.4	0.26	18	26	56

۴-۵- بررسی میرایی مس و روی بر روی نمونه‌های خاک منطقه در سیستم ناپیوسته

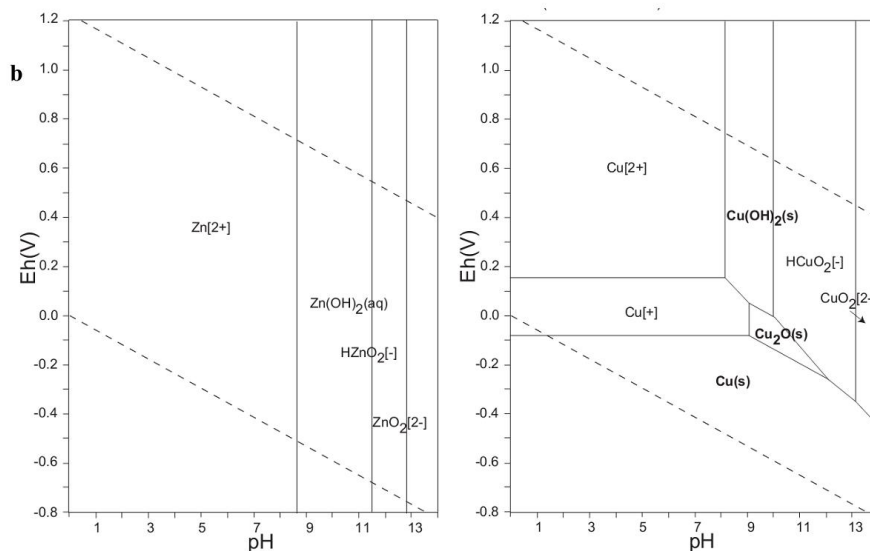
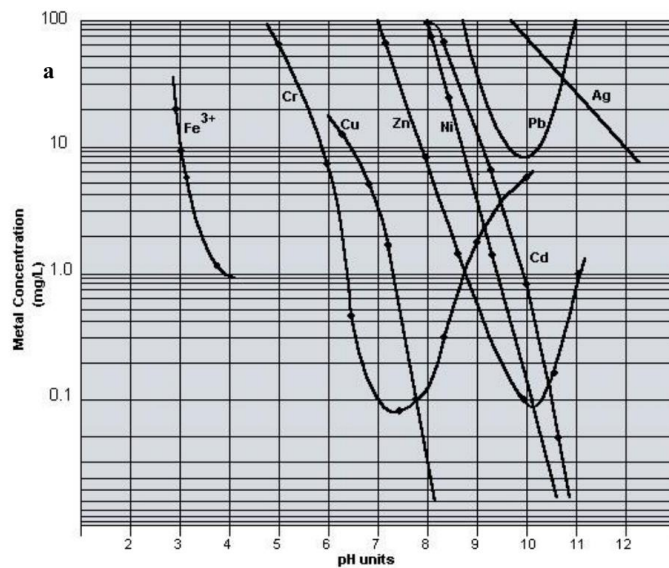
به منظور ارزیابی قابلیت خاک برای میرایی فلزات سنگین مس و روی فرآیند میرایی در سیستم ناپیوسته با شرایط گفته شده در فصل قبل مورد مطالعه قرار گرفت.

۴-۵-۱- بررسی اثر فاکتورها

فاکتورهای که در این تحقیق برای جذب مس و روی با خاک مورد بررسی قرار گرفتند عبارتند از: pH محلول، مقدار جاذب، غلظت مس و روی و زمان انجام فرآیند.

۴-۵-۱-۱- تاثیر pH

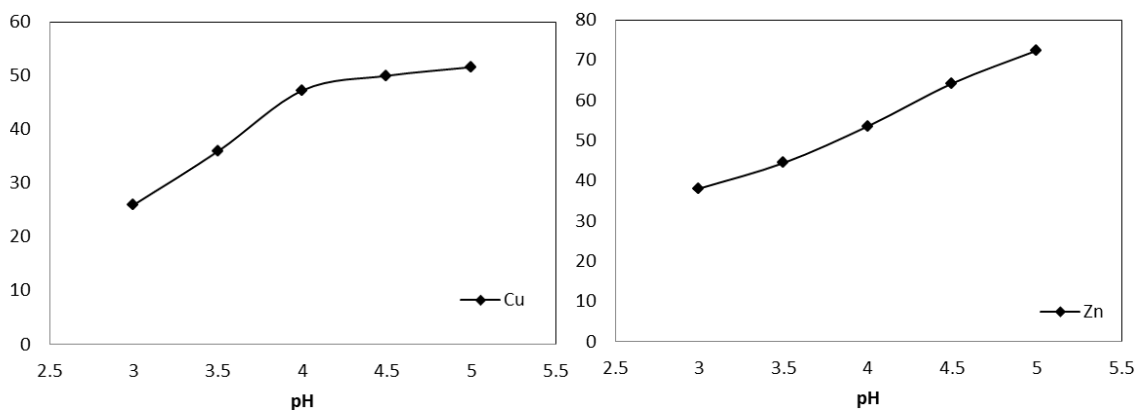
pH عامل بسیار مهمی در فرایند جذب است. تغییرات pH بر فعالیت شیمیایی مس و روی موجود در محلول و همچنین فعالیت گروه‌های موجود در سطح خاک بسیار موثر است. همانطور که در منحنی انحلال فلزات در مقابل pH مشاهده می‌شود مقدار مس محلول با افزایش pH از ۶ به ۸ کاهش می‌یابد و در pH ۸ به مقدار صفر نزدیک می‌شود. مقدار روی محلول با افزایش pH از ۸ به ۱۰ کاهش می‌یابد و با افزایش pH به ۱۱ مقدار روی افزایش نشان می‌دهد (شکل ۵-۵). همچنین همانطور که در منحنی Eh-pH برای مس مشاهده می‌شود در pHهای بیشتر از ۷/۵ تمامی یون مس موجود در محلول به صورت رسوب Cu(OH)_2 ترسیب می‌کنند و یون‌های Zn در pHهای بیشتر از ۸/۵ به صورت رسوب Zn(OH)_2 ته‌نشین می‌کنند.



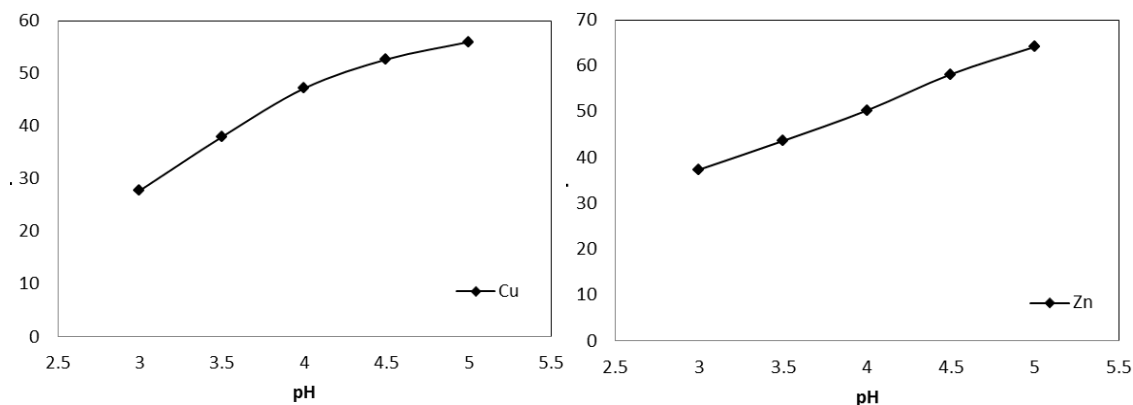
شکل ۵-۵: منحنی انحلال فلزات در مقابل pH (Roy, 1988), b: منحنی Eh-pH مس و روی (Takeno, 2005)

محدوده تغییرات pH در ناحیه pH پساب‌های معدن مس سرچشمه قرار داشت. که با افزایش pH محلول از ۳ به ۵ درصد جذب در دو نمونه خاک برای مس و روی افزایش نشان می‌دهد. شکل ۵-۶ نشان می‌دهد که حداکثر میزان جذب مس بر روی نمونه خاک A در pH ۵ حاصل می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که، در ابتدا با افزایش pH از ۳ تا ۴، میزان جذب با نرخ بیشتری افزایش می‌یابد، و پس از آن تا pH ۵ میزان جذب روند تقریباً صعودی کندی داشته است. همچنین یافته‌های حاصل حاکی از آن است که مقدار درصد جذب به شدت به pH وابسته است. در pH های اسیدی،

بین یون های هیدرونیوم (H^+) و یون های Cu^{+2} برای اتصال به سطح مولفه های خاک رقابت به وجود می آید که در این بین، یون های مس به سختی می توانند برای اشغال مواضع جذب با یون های (H^+) رقابت کنند. این می تواند توضیحی برای مقدار کم جذب در pH های پایین باشد. با افزایش pH تاثیر رقابتی یون های هیدرونیوم کاهش یافته و سطح مولفه های خاک به خصوص رس ها دارای بار منفی بوده در نتیجه، یون های Cu^{+2} راحت تر جذب خاک می شوند. شکل ۵-۶ درصد جذب روی را برای نمونه خاک A در رنج pH بین ۳ تا ۵ نشان می دهد. که با افزایش pH از ۳ به ۵ مقدار درصد جذب از ۳۸ به ۷۲/۴۳٪ رسیده است. مطالعات تاثیر مقدار pH بر درصد جذب مس و روی برای نمونه خاک E نیز انجام شد که نتایج حاصل از آن در شکل ۵-۷ مشاهده می شود. درصد جذب مس با افزایش مقدار pH در نمونه خاک E افزایش یافته است. همچنین با افزایش مقدار pH از ۳ به ۵ درصد جذب روی با نرخ تقریباً یکنواختی افزایش نشان می دهد. در نهایت همانطور که مشاهده می شود دو نمونه خاک دارای رفتار بسیار مشابهی هستند.



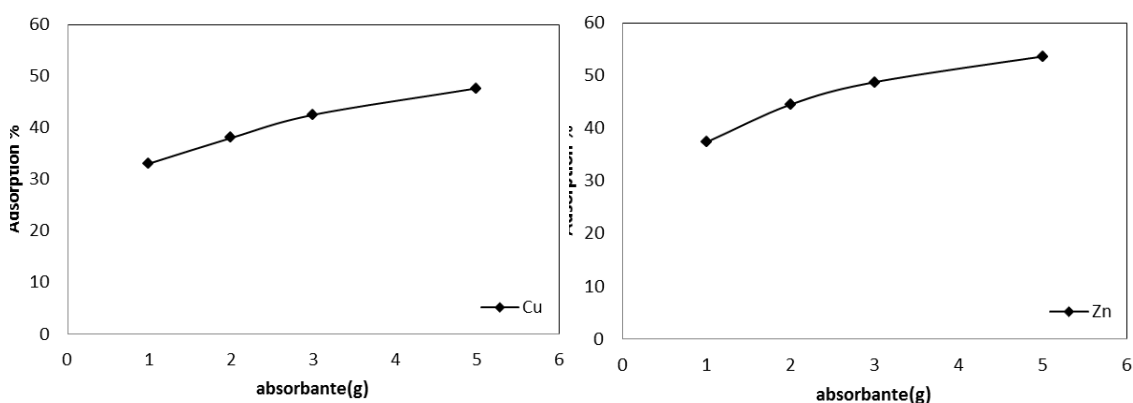
شکل ۵-۶ بررسی تغییرات pH اولیه بر درصد جذب مس و روی بر روی خاک A



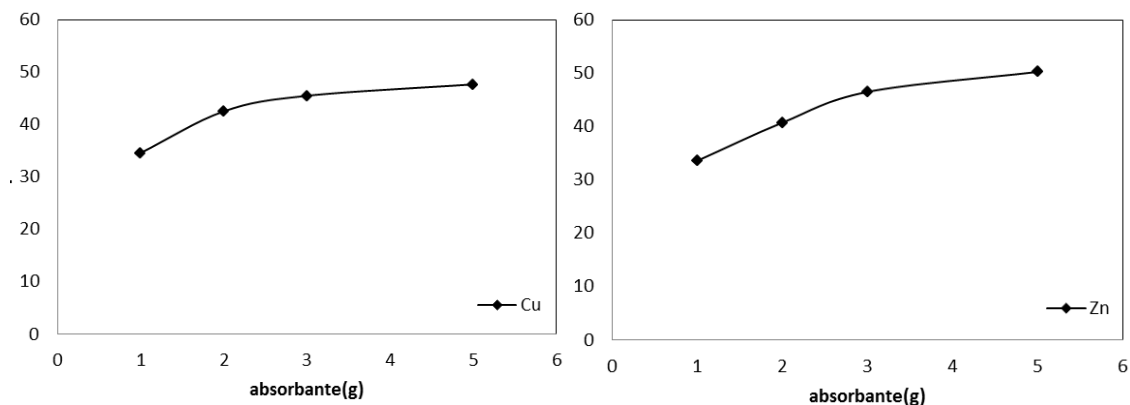
شکل ۷-۵ بررسی تغییرات pH اولیه بر درصد جذب مس و روی بر روی خاک E

۵-۴-۱-۲ مقدار خاک

پارامتر دیگری که مورد بررسی قرار گرفت مقدار گرم خاک در دو نمونه خاک بود. مقادیر ۱، ۲، ۳ و ۵ گرم نمونه خاک برای بررسی تاثیر میزان دو نمونه خاک در فرآیند جذب مورد استفاده قرار گرفت. با افزایش مقدار گرم خاک درصد جذب برای هر دو یون مس و روی در دو نمونه خاک A و E افزایش یافت (شکل ۵-۸ و شکل ۵-۹). افزایش مقدار جاذب منجر به افزایش اجزا مختلف خاک که تاثیر به سزایی در فرآیند میرایی دارند شده است. که در نهایت این افزایش درصد جذب را می-توان ناشی از افزایش مکان‌های مناسب جذب در روی بخش‌های مختلف خاک دانست و همچنین می‌توان به افزایش مساحت سطح خاک نسبت داد.



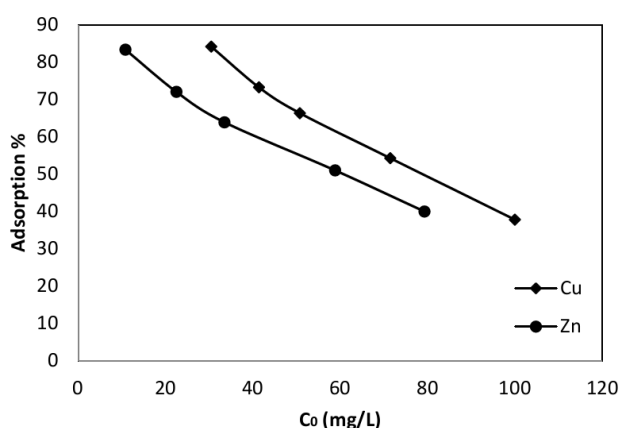
شکل ۵-۸ تاثیر مقدار خاک A بر درصد جذب مس و روی



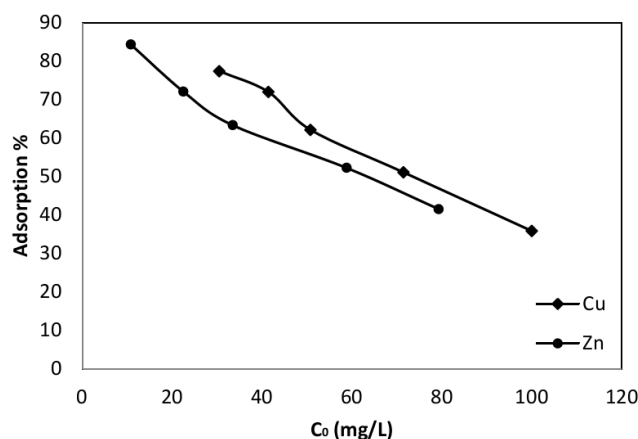
شکل ۹-۵ تاثیر مقدار خاک E بر درصد جذب مس و روی

۵-۴-۱-۳- تاثیر افزایش مقدار غلظت اولیه مس و روی

تغییرات غلظت از ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر برای مس و از ۱۰ تا ۸۰ میلی گرم بر لیتر برای روی می‌باشد. همان طور که شکل ۵-۱۰ و شکل ۵-۱۱ نشان می‌دهد، با افزایش غلظت اولیه مس و روی، میزان جذب کاهش یافته است. با افزایش غلظت اولیه مس و روی در محلول به صورت جداگانه، تعداد یون‌های موجود در محلول زیادتر شده و رقابت برای دسترسی به محل‌های اتصال در سطح تماس با خاک افزایش یافته است که می‌تواند منجر به کاهش فرایند جذب و در نهایت کاهش درصد جذب گردد.



شکل ۵-۱۰ بررسی تاثیر غلظت اولیه بر درصد جذب مس و روی بر روی خاک A

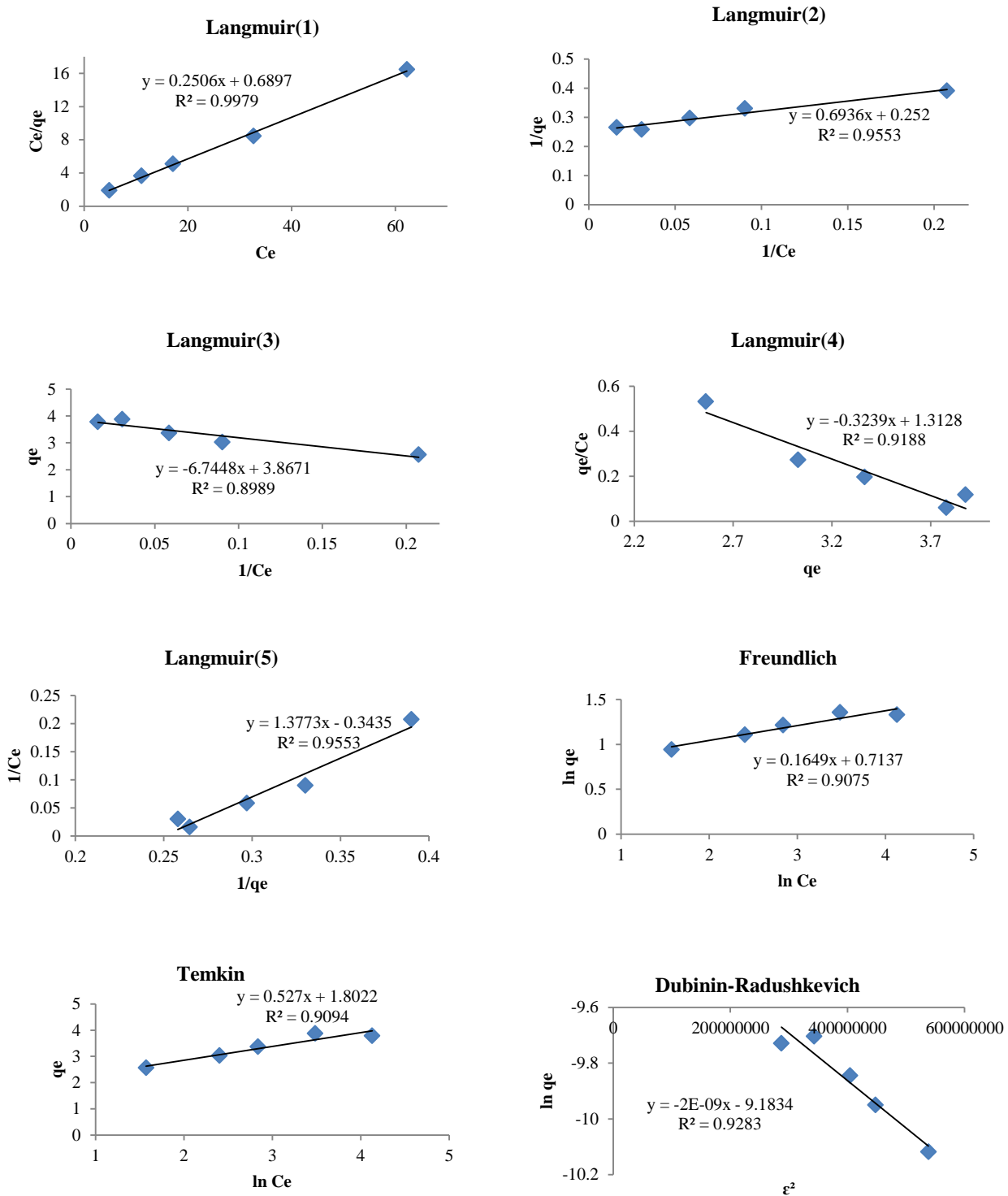


شکل ۱۱-۵ بررسی تاثیر غلظت اولیه بر درصد جذب مس و روی بر روی خاک E

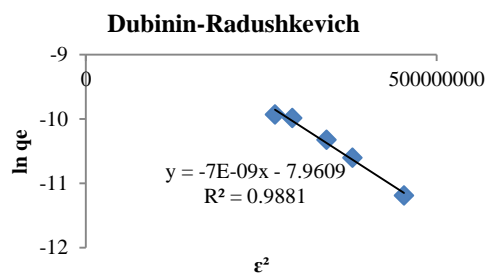
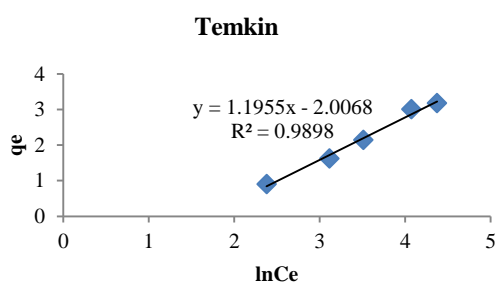
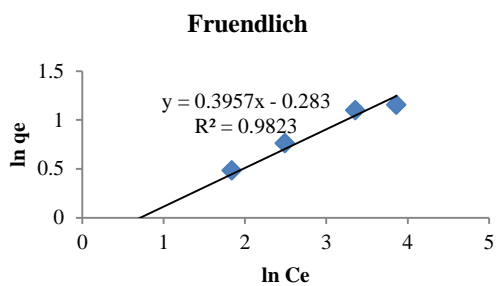
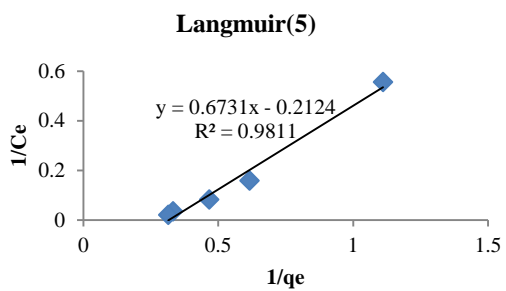
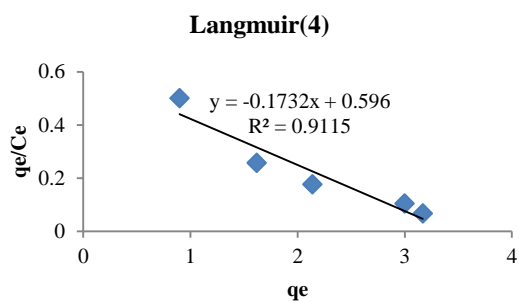
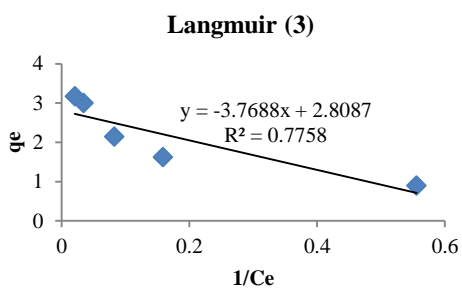
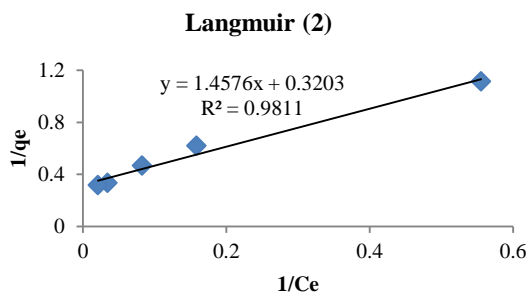
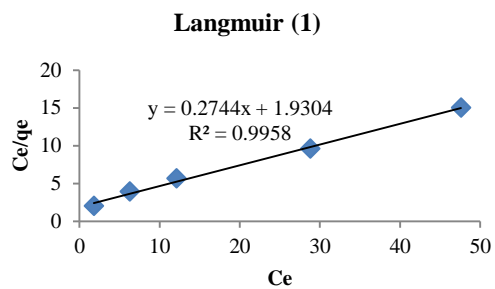
۵-۴-۲- ایزوترم‌های جذب

مهمترین ایزوترم‌های که در تحقیقات برای آنالیز داده‌های تعادلی سیستم‌های جذب شونده / جاذب بکار می‌روند عبارتند از: ایزوترم لانگمیر، فرنللیچ، تمکین و دوبنین رادوشکویچ. از این رو داده‌های تعادلی با این مدل‌ها آنالیز شده‌اند و نتایج حاصل از ایزوترم‌های جذب مس بر روی نمونه خاک A در شکل ۵-۱۲ نشان داده شده است. ثوابت و ضریب رگرسیون و همچنین میزان خطا این ایزوترم‌ها در جدول ۵-۵ ارائه شد. نتایج حاصل نشان می‌دهند که ایزوترم لانگمویر نوع اول و دوم نسبت به سایر ایزوترم‌ها دیگر برای جذب مس بر روی نمونه خاک A تطبیق پذیری بهتری با نتایج تجربی دارند. این تطبیق نشان از جذب تک لایه و همچنین وجود مکانیزم‌های مختلف می‌باشد. از جمله کاربردهای مهم ایزوترم‌ها این است که با استفاده از ایزوترم لانگمیر می‌توان حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) هر جاذب برای هر جذب شونده مورد نظر را محاسبه کرد. مقدار این پارامتر برای جذب مس با نمونه خاک A برابر با ۳/۹۹ میلی گرم بر گرم می‌باشد. همچنین داده‌های تجربی بدست آمده از جذب روی بر روی نمونه خاک A با ایزوترم‌های جذب ذکر شده، مورد بررسی قرار گرفتند (شکل ۵-۱۳). که ایزوترم لانگمویر نوع اول نسبت به سایر ایزوترم‌ها برای جذب روی بر روی نمونه خاک A تطبیق پذیری بهتری با نتایج تجربی دارد.

حداکثر ظرفیت جذب ماکزیمم روی توسط نمونه خاک A برابر با ۳/۶۴ میلی گرم بر گرم می باشد.



شکل ۵-۱۲ ایزوترمهای جذب مس برای نمونه خاک A



شکل ۵-۱۳ ایزوترم‌های جذب روی برای نمونه خاک A

جدول ۵-۵ مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترم جذب مس و روی بر روی نمونه خاک A

یون روی			یون مس			
R ²	ARE%	پارامترها	R ²	ARE%	پارامترها	
						لانگمویر
0.99	6.79	q _m =3.64; K _L =0.14 ; R _L (0.06-0.39)	0.99	2.92	q _m =3.99; K _L =0.36 ; R _L (0.02-0.08)	نوع (I)
0.98	7.96	q _m =3.12; K _L =0.21 ; R _L (0.05-0.29)	0.95	2.79	q _m =3.96; K _L =0.36 ; R _L (0.02-0.08)	نوع (II)
0.77	8.90	q _m =2.80; K _L =0.26 ; R _L (0.04-0.25)	0.89	20.24	q _m =3.86; K _L =0.14 ; R _L (0.06-0.18)	نوع (III)
0.91	7.29	q _m =3.44; K _L =0.17 ; R _L (0.06-0.34)	0.91	3.36	q _m =4.05; K _L =0.32 ; R _L (0.02-0.09)	نوع (IV)
0.98	7.88	q _m =3.16; K _L =0.21 ; R _L (0.05-0.30)	0.95	3.07	q _m =4; K _L =0.34 ; R _L (0.02-0.08)	نوع (V)
0.98	143.85	K _F =1.32; n=2.52	0.90	153.6	K _F =2.04; n=6.06	فرندلیچ
0.98	149.08	q _m =1.19; K _T =1.67	0.90	35.33	q _m =0.52; K _T =3.41	تمکین
0.98	4.66	q _m =0.000348839; D= 7.00E-09 E=8.45	0.92	8.13	q _m =0.000102731; D= 2.00E-09 E=15.81	دوبینین رادشکوایچ

تاکنون نتایج متفاوتی در خصوص ظرفیت جذب مس و روی توسط خاک‌های طبیعی و همچنین سایر جاذب‌ها در مناطق مختلف دنیا ارائه شده است که با توجه به مطالعات انجام شده میزان جذب مس و روی بر روی خاک طبیعی که در این پروژه مطالعه شده است، عددی قابل قبول می‌باشد (Covelo et al., 2007, Nannoni et al., 2011). به هر حال باید توجه کرد که مقایسه مطالعات مختلف مشکل است زیرا از یکسو شرایط آزمایش‌ها متفاوت است و از سوی دیگر خاک مناطق مختلف خواص متفاوتی را از خود نشان می‌دهند. به همین دلیل در مدل لانگمویر از یک ضریب بدون بعد به نام ضریب تفکیک (R_L) جهت بیان ویژگی و مشخصه اصلی ایزوترم استفاده می‌شود که می‌توان از آن برای ارزیابی مناسب نمونه‌های خاک مورد استفاده در جذب مس و روی به کار برد. برای این منظور ضریب تفکیک به صورت فرمول زیر تعریف می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (1-4)$$

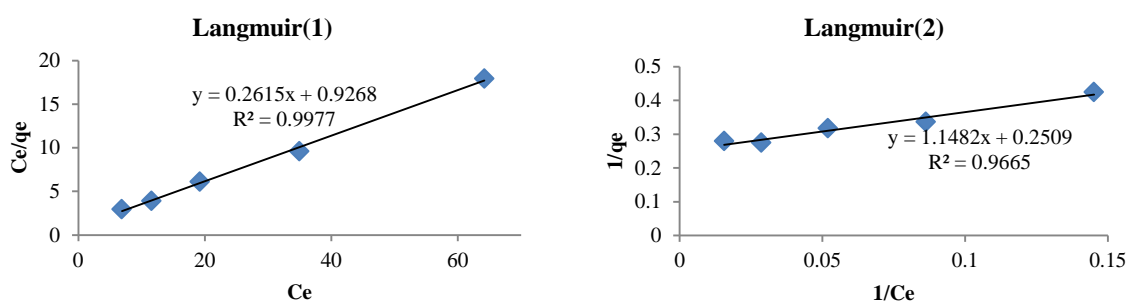
که در آن C_0 (mg/l) غلظت اولیه محلول می‌باشد. بر طبق مقدار ضریب تفکیک وضعیت ایزوترم قابل تفکیک است. این مولفه برای توصیف نوع و شکل ایزوترم جذب به کار برده می‌شود. به

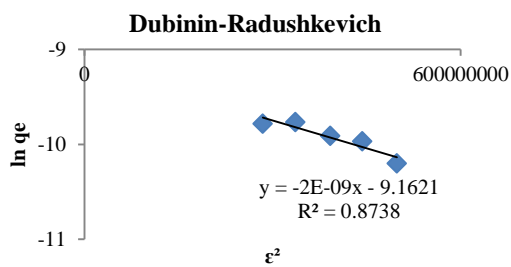
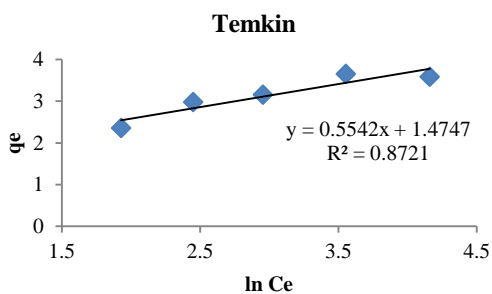
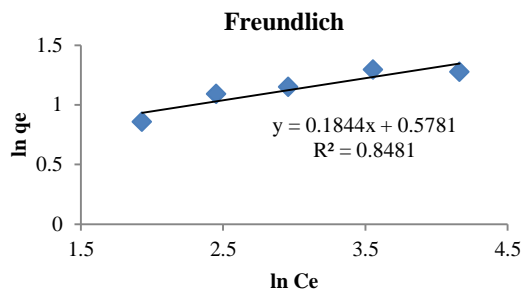
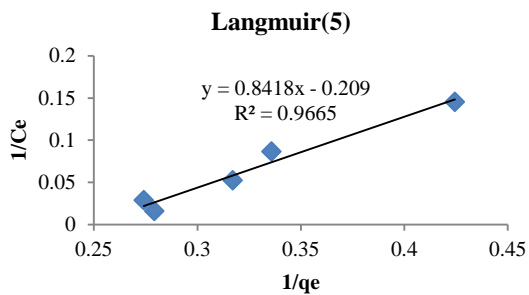
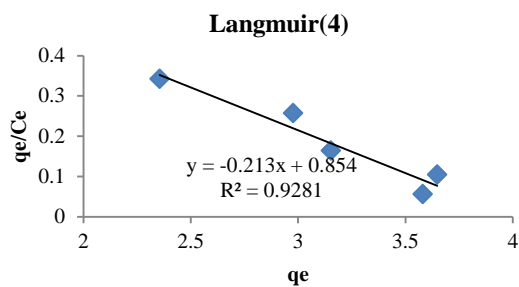
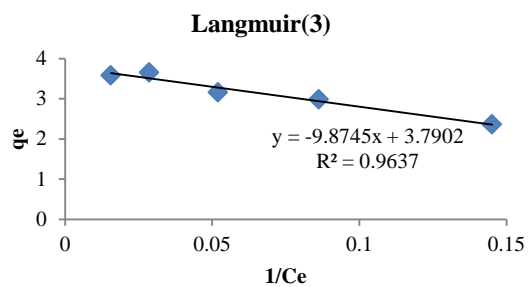
طوریکه در این رابطه در صورتی که مقدار ضریب تفکیک بین صفر و یک باشد ($0 < R_L < 1$) نشان دهنده مساعد بودن فرایند جذب و زمانی که ضریب تفکیک بیشتر از یک باشد ($R_L > 1$) نامساعد بودن واکنش و $R_L = 1$ نشانه خطی بودن واکنش می باشد.

داده های تعادلی حاصل از جذب مس و روی بر روی نمونه خاک E با مدل های لانگمیر، فرنرندلیچ، تمکین و دوبنین رادوشکویچ تطبیق داده شدند و در شکل ۵-۱۴ ارائه شدند و هم چنین ثوابت آنها در جدول ۵-۶ ارائه شده است. این نتایج نشان می دهند که برای جذب مس با نمونه خاک E مدل لانگمیر نوع پنج سازگاری بیشتری با داده های آزمایشگاهی دارد بنابراین جذب تک لایه و هموزن صورت می گیرد. حداکثر ظرفیت جذب نمونه خاک E برای جذب مس برابر با $4/0.2$ میلی گرم بر گرم بدست آمده است.

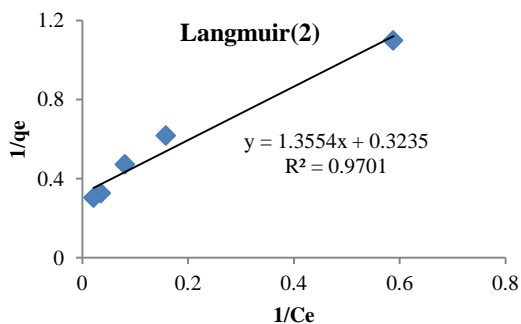
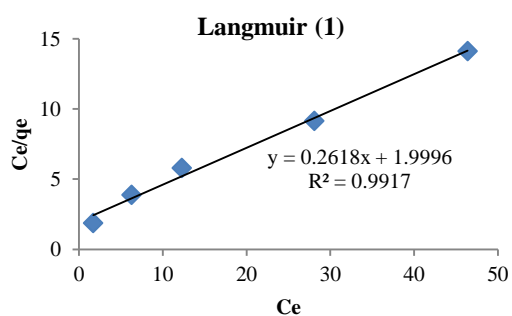
همان طور که مشهود است، ضریب همبستگی (R^2) بالا و همچنین مقدار پایین خطا است که نشان دهنده تطابق خوب مدل تک لایه ای لانگمیر نوع اول برای جذب روی بر نمونه خاک E است (شکل ۵-۱۵) و از آنجایی که ایزوترم لانگمیر سطح جذب را به صورت همگن فرض می کند، می تواند بیانگر توزیع همگن جذب بر روی نمونه خاک E باشد. حداکثر ظرفیت جذب نمونه خاک E برای جذب روی برابر با $3/81$ میلی گرم بر گرم بدست آمده است.

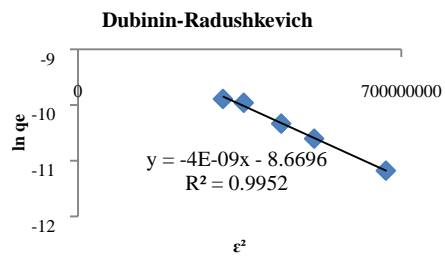
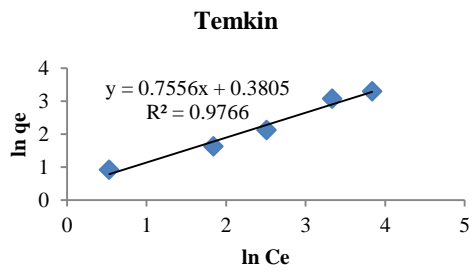
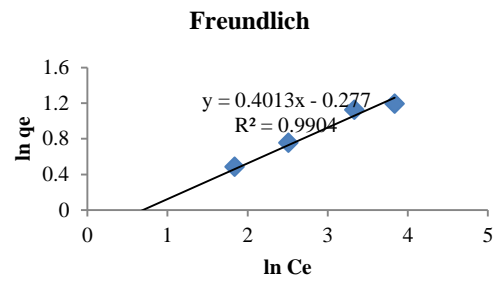
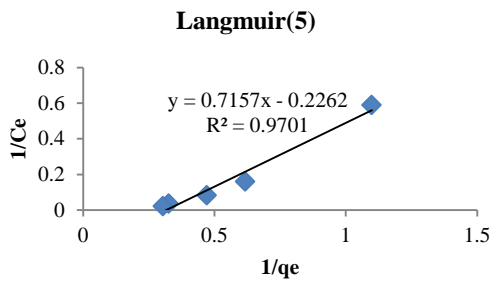
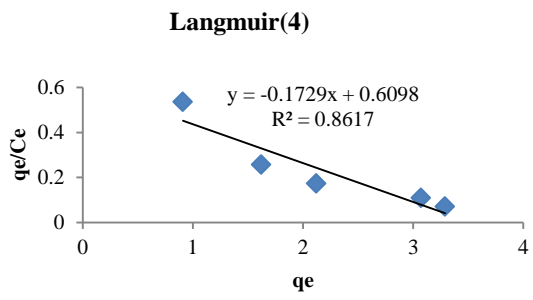
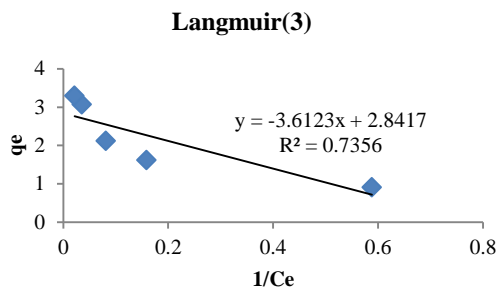
ایزوترم های جذب مس و روی در دو نمونه خاک A و E، L شکل هستند. این نوع ایزوترم بیان می کند که ذرات خاک تمایل بسیار زیادی برای جذب یون های فلزی در غلظت های پایین دارند و همچنین تمایل کمی برای جذب یون های فلزی در غلظت های بالا دارند.





شکل ۵-۱۴ ایزوترم‌های جذب مس برای نمونه خاک E





شکل ۵-۱۵ ایزوترم‌های جذب روی برای نمونه خاک E

جدول ۵-۶ مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترم جذب مس و روی بر روی نمونه خاک E

یون روی			یون مس			
R ²	ARE%	پارامترها	R ²	ARE%	پارامترها	
						لانگمویر
0.99	8.75	$q_m=3.81; K_L=0.13$; $R_L(0.08-0.41)$	0.99	3.45	$q_m=3.82; K_L=0.28$; $R_L(0.03-0.10)$	نوع (I)
0.97	11.57	$q_m=2.81; K_L=0.23$; $R_L(0.05-0.27)$	0.96	3.02	$q_m=3.98; K_L=0.21$; $R_L(0.04-0.13)$	نوع (II)
0.73	10.60	$q_m=2.84; K_L=0.27$; $R_L(0.04-0.25)$	0.96	22.59	$q_m=3.79; K_L=0.10$; $R_L(0.08-0.24)$	نوع (III)
0.86	9.60	$q_m=3.52; K_L=0.17$; $R_L(0.06-0.34)$	0.92	3.00	$q_m=4.00; K_L=0.21$; $R_L(0.04-0.13)$	نوع (IV)
0.97	10.22	$q_m=3.16; K_L=0.22$; $R_L(0.05-0.29)$	0.96	3.00	$q_m=4.02; K_L=0.20$; $R_L(0.04-0.13)$	نوع (V)
0.99	138.34	$K_F=1.31; n=2.49$	0.84	5.91	$K_F=1.78; n=5.42$	فرندلیچ
0.97	51.29	$q_m=0.75; K_T=0.50$	0.87	30.03	$q_m=0.55; K_T=2.66$	تمکین
0.99	9.95	$q_m=0.000171728;$ $D= 4.00E-09$ $E=11.18$	0.92	8.13	$q_m=0.000102731;$ $D= 2.00E-09$ $E=15.81$	دوبینین رادشکوویچ

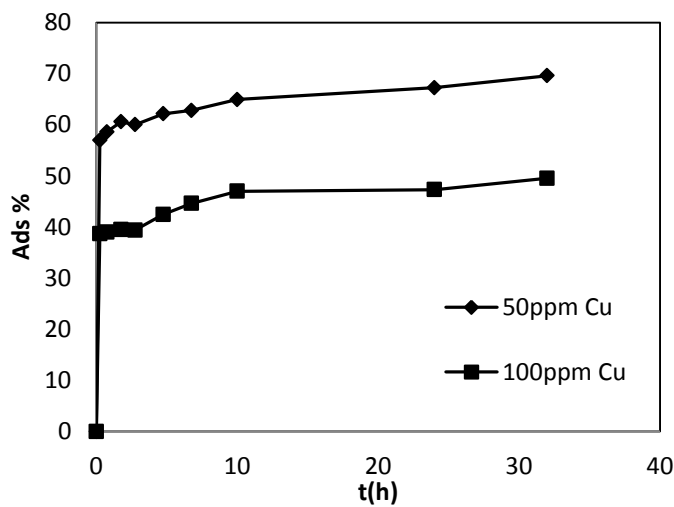
بنابراین با توجه به مشخص بودن مقدار غلظت اولیه مس و روی در این مطالعه، مقدار ضریب تفکیک مطابق جدول ۵-۵ و جدول ۵-۶ محاسبه و بدست می‌آید. لذا با توجه به نتایج حاصله، فرایند جذب مس و روی بر روی نمونه خاک A و E مطلوب ارزیابی می‌شود.

همچنین نتایج حاصل نشان داد که داده‌های آزمایشگاهی با مدل دوبینین رادشکوویچ نیاز تطابقی خوبی داشت. انرژی جذبی با توجه به معادله‌ای که در فصل اول گفته شد، محاسبه گردید. با توجه به مقادیر به دست آمده برای انرژی جذب که مقداری بین ۸ و ۱۶ دارد، فرایند جذب مس و روی بر روی نمونه خاک A و E شیمیایی و یا تبادل یونی است.

۵-۴-۳- سینتیک جذب

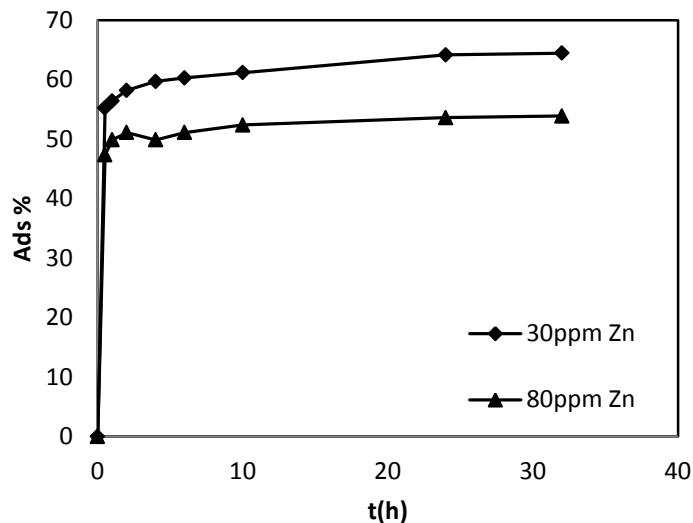
سینتیک شیمیایی مسیرهای واکنش در طول زمان‌های رسیدن به تعادل را توضیح می‌دهد، در حالی که تعادل شیمیایی اطلاعاتی درباره مسیرها و سرعت‌های واکنش نمی‌دهد. سینتیک جذب سطحی، ارتباط زیادی با ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی جاذب سطحی و ذرات ماده جذب داشته

و بر مکانیزم جذب سطحی اثر گذار است (Baktas et al., 2004). نرخ جذب یون های مس و روی فاکتور مهمی در طراحی فرایند جذب می باشد. برای بررسی و مطالعه ثابت سرعت، معادله های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفتند که در ادامه سینتیک جذب سطحی اثر زمان بر میزان جذب مس و روی با نمونه خاک های A و E مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵-۱۶ درصد جذب مس با غلظت های اولیه متفاوت را در زمان های مختلف نشان می دهد. نرخ جذب یون مس بر روی نمونه خاک A در ۱۵ دقیقه اول با توجه به شکل بسیار سریع است.



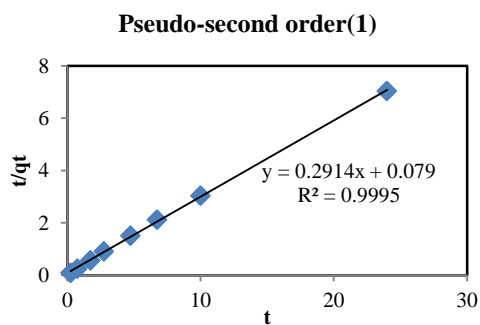
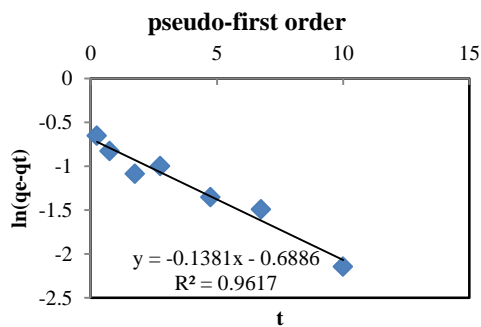
شکل ۵-۱۶ اثر زمان بر جذب مس با نمونه خاک A

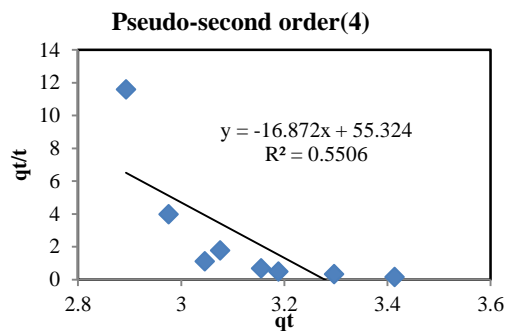
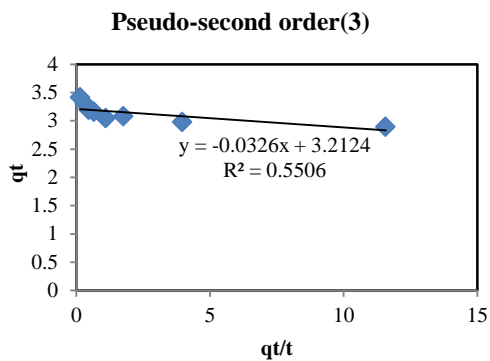
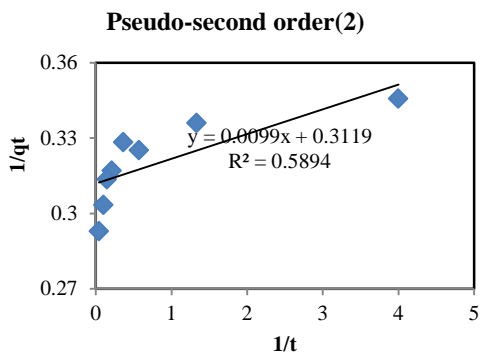
شکل ۵-۱۷ درصد جذب روی با غلظت های اولیه ۳۰ و ۸۰ ppm را در زمان های مختلف نشان می دهد. میزان جذب با افزایش زمان هم خوردن تا ۳۲ ساعت روند افزایش داشته است. این روند افزایش در ۱۵ دقیقه اول بیشتر نمایان است و همچنین از زمان ۲۴ ساعت به بعد در تمامی غلظت ها تقریباً به روند ثابتی رسیده است، بنابراین زمان تعادل ۲۴ ساعت در نظر گرفته شده است.



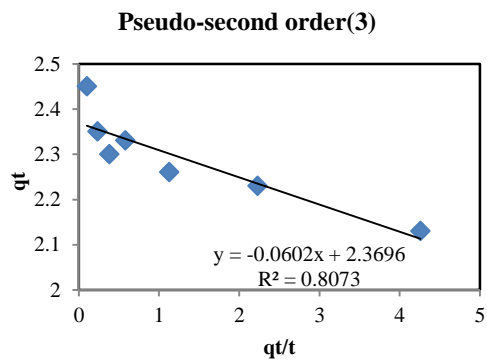
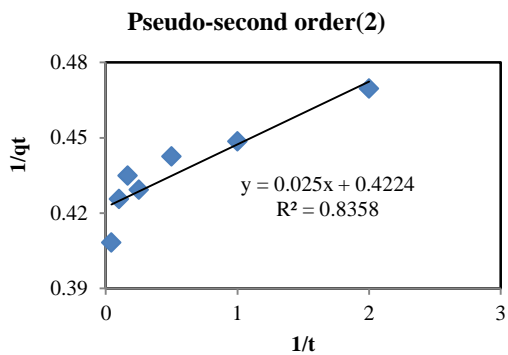
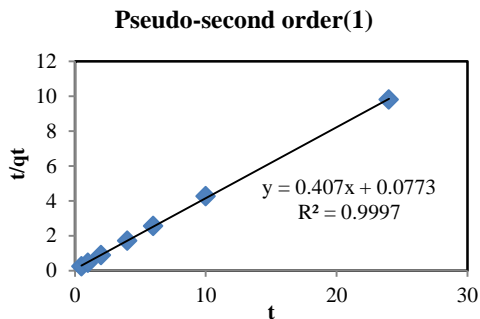
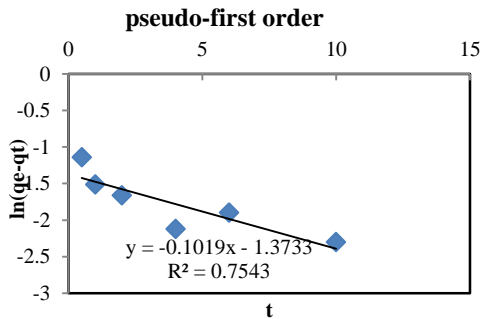
شکل ۱۷-۵ اثر زمان بر جذب روی با نمونه خاک A

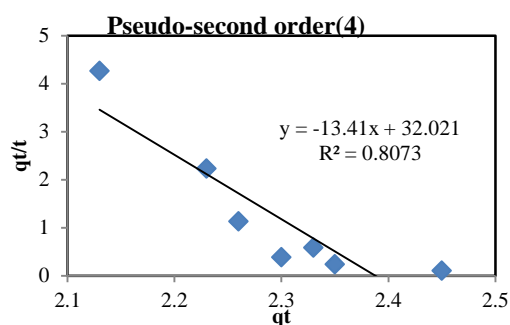
داده‌های حاصل از آزمایش‌های سینتیکی جذب مس و روی آنالیز شدند و نتایج حاصل در شکل ۱۸-۵ و شکل ۱۹-۵ نشان داده شده‌اند. ثوابت این مدل‌ها و ضریب رگرسیون در جدول ۵-۷ ارائه شده‌اند. با توجه به مقادیر R^2 و همچنین مقادیر خطا، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نوع اول به خوبی با داده‌های سینتیکی جذب هر دو فلز را تطبیق دارد. بنابراین با توجه به نتایج حاصل از سینتیک جذب می‌توان احتمال داد که جذب شیمیایی در فرایند جذب حاکم می‌باشند.





شکل ۵-۱۸ تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با سینتیک‌های جذب مس بر روی نمونه خاک A



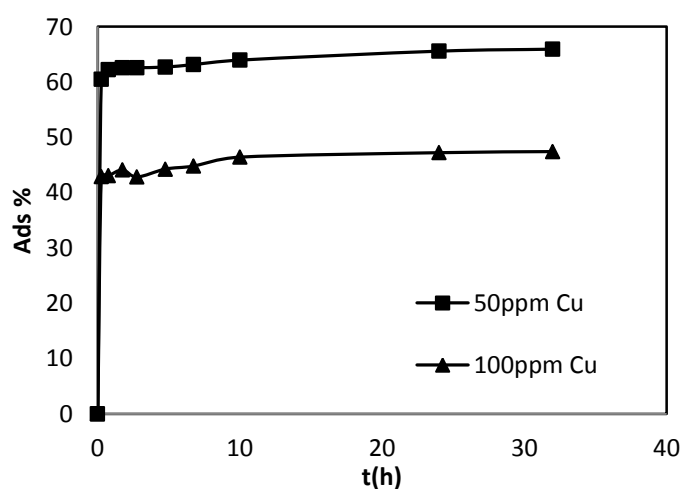


شکل ۵-۱۹ تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با سینتیک‌های جذب روی برای نمونه خاک A

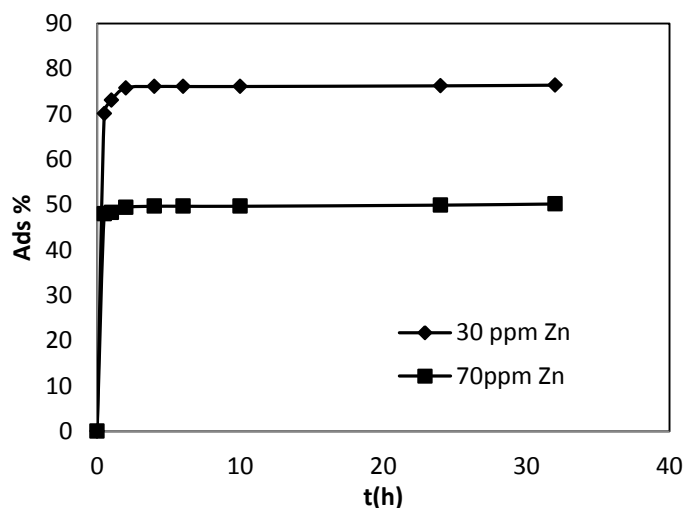
جدول ۵-۷ مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های سینتیکی جذب مس و روی بر روی نمونه خاک A

یون روی			یون مس			
R ²	ARE%	پارامترها	R ²	ARE%	پارامترها	
0.75	96.77	q _e =0.25; K _{2p} =0.10	0.96	94.34	q _e =0.50; K _{2p} =0.13	سینتیک شبه مرتبه اول
						سینتک شبه مرتبه دوم
0.99	4.16	q _e =2.45; K _{2p} =2.14	0.99	9.08	q _e =3.43; K _{2p} =1.07	نوع (I)
0.83	1.19	q _e =2.36; K _{2p} =7.13	0.58	2.71	q _e =3.20; K _{2p} =9.82	نوع (II)
0.80	1.23	q _e =2.36; K _{2p} =7.01	0.55	2.78	q _e =3.21; K _{2p} =9.54	نوع (III)
0.80	1.64	q _e =2.38; K _{2p} =5.61	0.55	3.60	q _e =3.27; K _{2p} =5.14	نوع (IV)

شکل ۵-۲۰ و شکل ۵-۲۱ به ترتیب درصد جذب مس و روی با غلظت‌های اولیه مختلف بر روی نمونه خاک E را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. میزان جذب با افزایش زمان هم خوردن افزایش نشان می‌دهد.

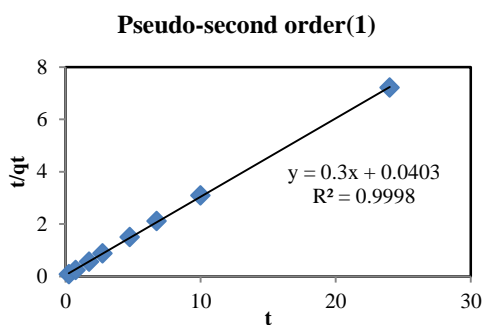
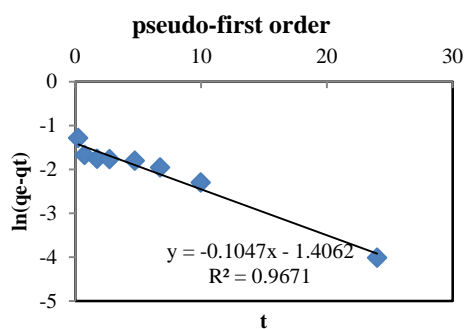


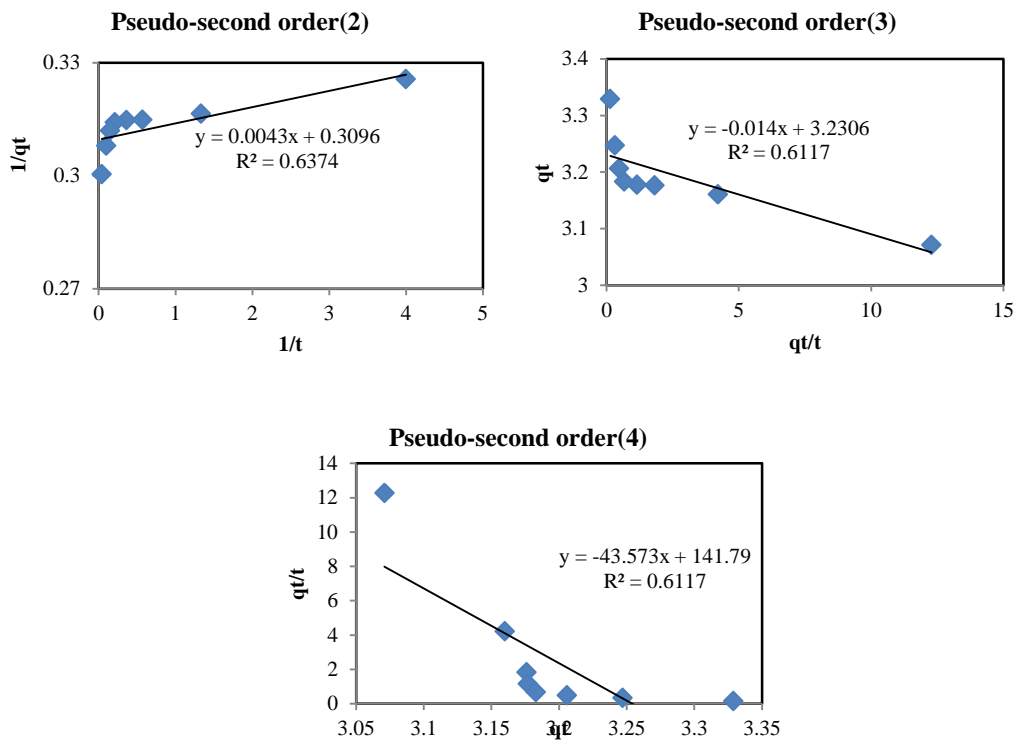
شکل ۵-۲۰ اثر زمان بر جذب مس بر روی نمونه خاک E



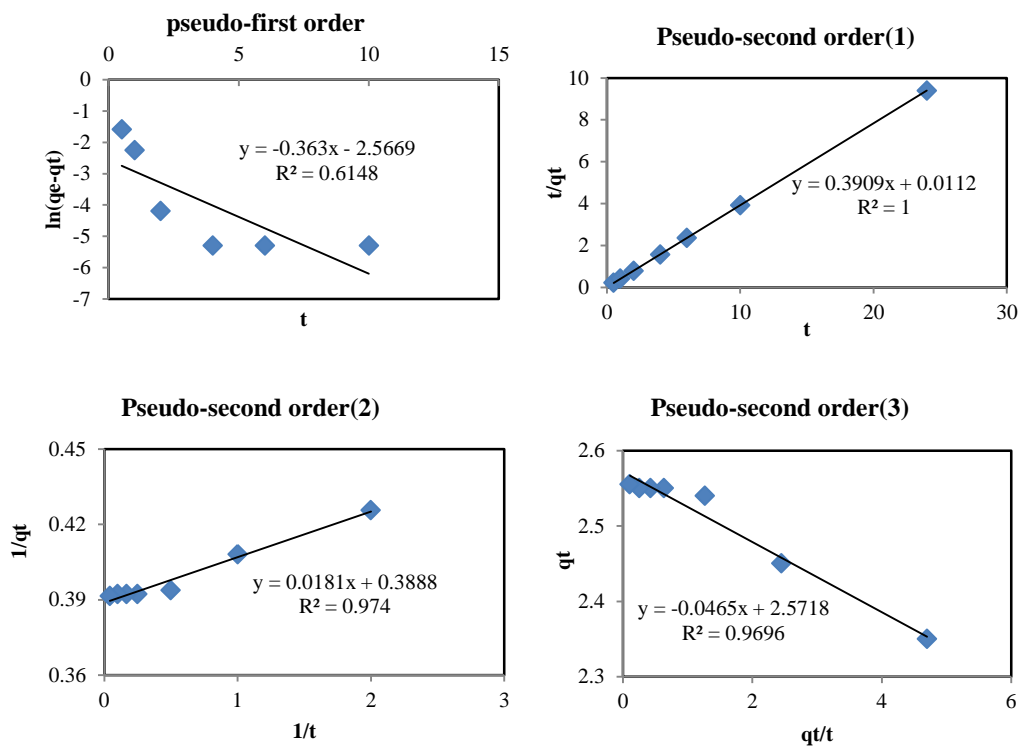
شکل ۵-۲۱ اثر زمان بر جذب روی بر روی نمونه خاک E

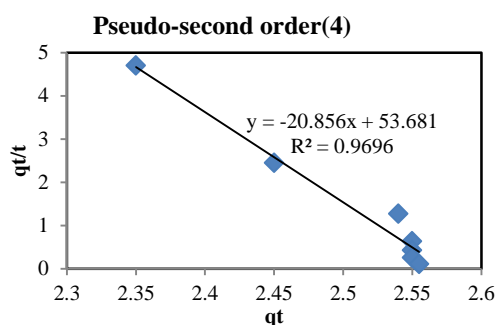
نتایج حاصل از تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با سینتیک‌های جذب مس و روی بر روی نمونه خاک E در شکل ۵-۲۲ و شکل ۵-۲۳ دیده می‌شود. ثوابت این مدل‌ها و ضریب رگرسیون (R^2) در جدول ۵-۸ ارائه شده‌اند. مقادیر R^2 و همچنین مقادیر خطا نشان می‌دهد که مدل سینتیکی مرتبه دوم نوع اول به خوبی داده‌های آزمایشگاهی جذب مس و روی را تطبیق می‌دهد و می‌توان احتمال داد که جذب شیمیایی در فرایند جذب حاکم می‌باشند.





شکل ۲۲-۵ تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با سینتیک‌های جذب مس بر روی نمونه خاک E





شکل ۵-۲۳ تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با سینتیک‌های جذب روی برای نمونه خاک E

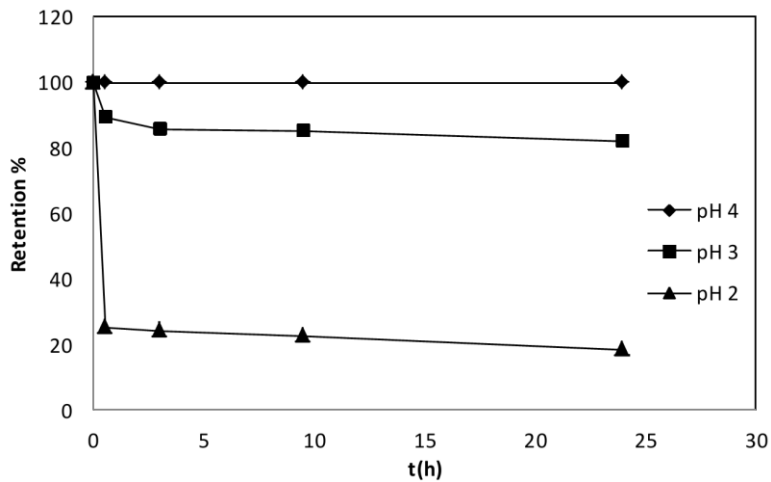
جدول ۵-۸ مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های سینتیکی جذب مس و روی بر روی نمونه خاک E

یون روی			یون مس			
R ²	ARE%	پارامترها	R ²	ARE%	پارامترها	
0.61	98.00	q _e =0.07; K _{2p} =0.36	0.96	86.25	q _e =0.07; K _{2p} =0.36	سینتیک شبه مرتبه اول
						سینتیک شبه مرتبه دوم
1	0.83	q _e =2.55; K _{2p} =13.76	0.99	6.00	q _e =3.33; K _{2p} =2.23	نوع (I)
0.97	0.38	q _e =2.57; K _{2p} =8.35	0.63	1.02	q _e =3.22; K _{2p} =22.29	نوع (II)
0.96	0.38	q _e =2.57; K _{2p} =8.36	0.61	0.74	q _e =3.23; K _{2p} =22.11	نوع (III)
0.96	0.39	q _e =2.57; K _{2p} =8.10	0.61	91.67	q _e =3.27; K _{2p} =13.39	نوع (IV)

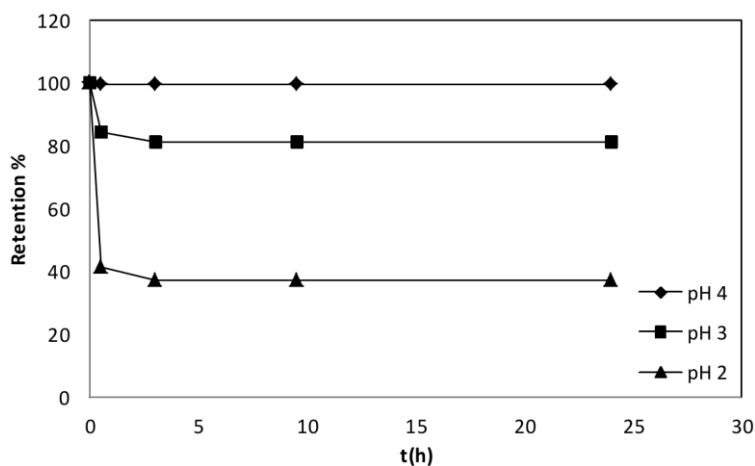
۵-۴-۴ - بررسی نگهداشت مس و روی در خاک

مقدار نگهداشت مس و روی در دو خاک مختلف در pH های ۲، ۳ و ۴ و در طول بازه های زمانی متفاوت مورد بررسی قرار گرفت که شکل ۵-۲۴ و شکل ۵-۲۵ درصد نگهداشت مس و روی را در pH ها و زمان‌های مختلف خاک A نشان می‌دهند. همانطور که مشاهده می‌شود در pH ۴ مقدار یون مس آزاد شده بسیار کم است که حاکی از ظرفیت نگهداشت بالای خاک در این pH برای هر دو یون مس و روی دارد. با کاهش pH، درصد نگهداشت مس و روی کاهش می‌یابد. همچنین روند نمودارها نشان می‌دهد که در pH های پایین بخصوص pH ۲ در دقایق ابتدایی درصد نگهداشت به طور قابل ملاحظه ای کاهش یافته است که این می‌تواند به دلیل حضور مقدار زیادی از مس و

روی در فازهای تبادل پذیر و کربناته باشد. چرا که فلزات سنگین در pH های پایین به ویژه از فازهای تبادل پذیر به راحتی واجذب می شوند.

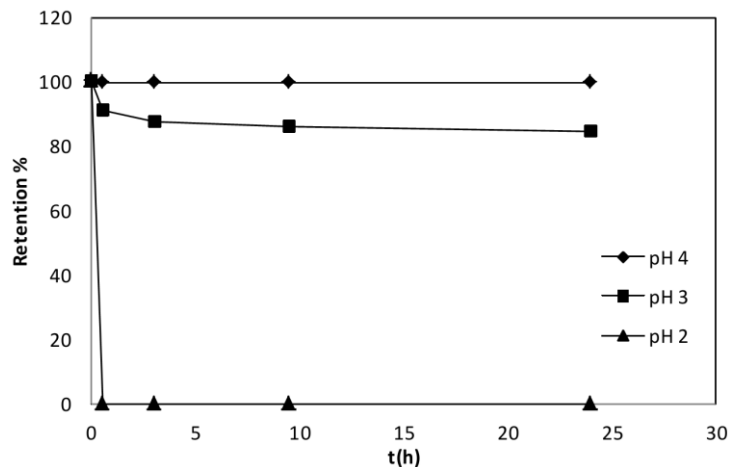


شکل ۲۴-۵ درصد نگهداشت مس در خاک A در pH های مختلف ۲، ۳ و ۴ در زمان های متفاوت

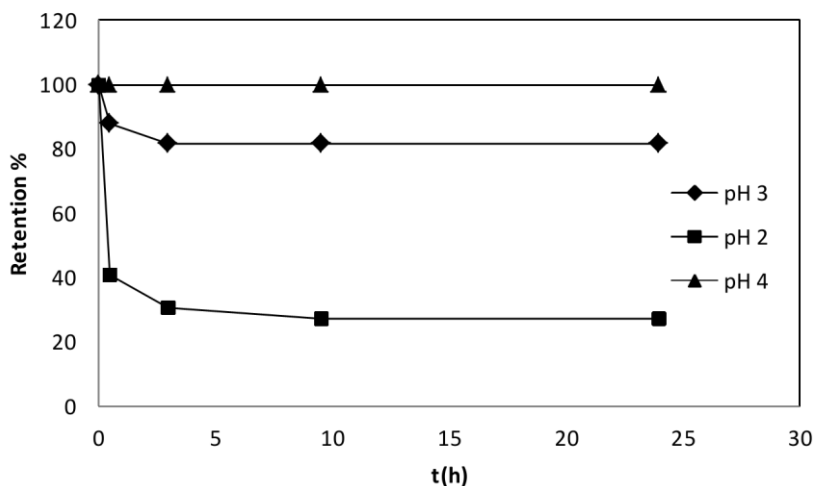


شکل ۲۵-۵ درصد نگهداشت روی در خاک A در pH های مختلف ۲، ۳ و ۴ در زمان های متفاوت

شکل ۲۶-۵ و شکل ۲۷-۵ درصد نگهداشت مس و روی را در pH های مختلف خاک E نشان می دهند. همانطور که مشاهده می شود با کاهش pH درصد نگهداشت مس و روی کاهش می یابد. به طوریکه در pH ۲ تمام مس جذب شده در خاک E آزاد می شود. همچنین روند نمودارها نشان می دهد که در pH های پایین بخصوص pH ۲ در دقایق ابتدایی درصد نگهداشت به طور قابل ملاحظه ای کاهش یافته است. در pH ۴ مقدار یون مس و روی آزاد شده از خاک بسیار کم است.



شکل ۲۶-۵ درصد نگهداشت مس در خاک E در pH های مختلف ۲، ۳ و ۴ در زمان های متفاوت



شکل ۲۷-۵ درصد نگهداشت روی در خاک E در pH های مختلف ۲، ۳ و ۴ در زمان های متفاوت

۵-۵- بررسی مکانیزم میرایی طبیعی در خاک

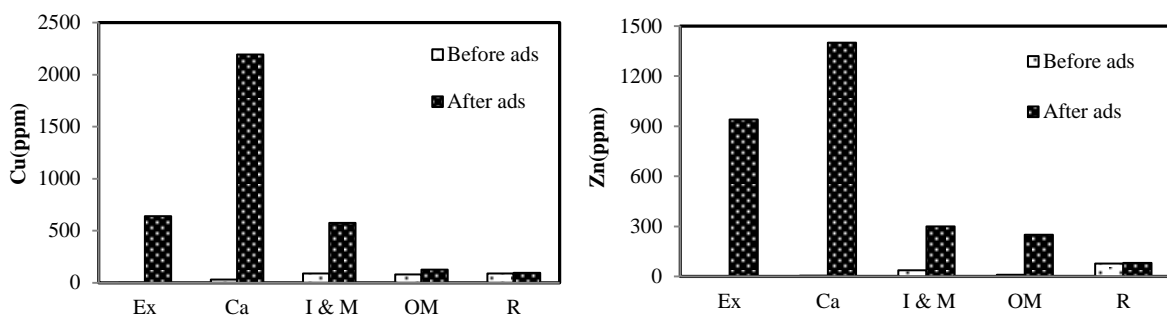
ایزوترم های جذب می توانند اطلاعاتی کاملی را در زمینه قابلیت و ظرفیت جذب جاذبها توصیف کنند و در ادامه سنتیک جذب مسیرهای واکنش در طول زمانهای رسیدن به تعادل را توضیح می دهند. اما با توجه به اینکه واکنش فلزات سنگین با خاک در این بررسیها نامشخص خواهد بود (Sipos et al., 2009) و به بیان دیگر سهم اجزای مختلف خاک در فرآیند میرایی طبیعی نامشخص است، بنابراین استفاده از روشی به منظور بررسی بیشتر مکانیزمهای رخ داده در فرآیند

میرایی، در فهم بیشتر این فرآیند بسیار موثر خواهد بود. بنابراین در این تحقیق به منظور کشف و ارتباط فلزات سنگین با خاک در طی فرآیند جذب از روش استخراج ترتیبی استفاده شد.

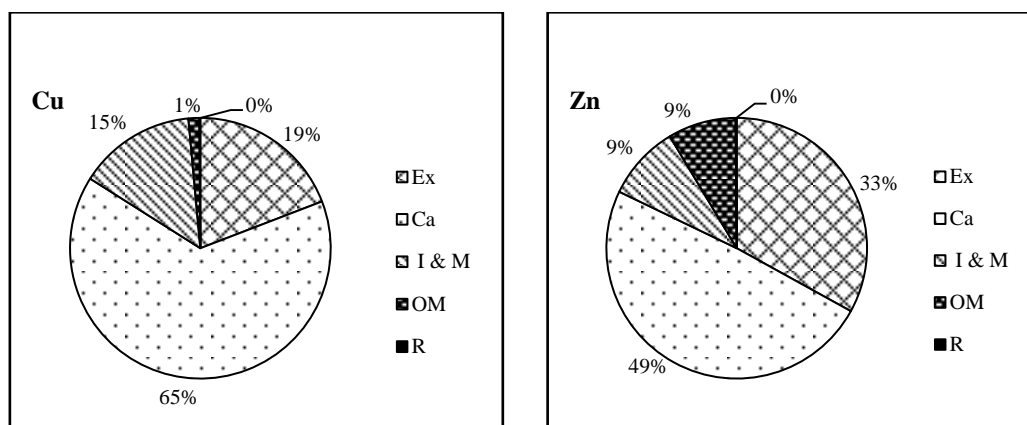
۵-۵-۱- بررسی مولفه‌های موثر خاک در میرایی

آزمایش‌های استخراج ترتیبی به منظور شناسایی و ارزیابی تاثیر فازهای مختلف خاک و مکانیزم های غالب در فرآیند میرایی مس و روی انجام شد. این روش برای نمونه‌های خاک اولیه (قبل از فرآیند جذب) و نمونه خاک بعد از فرآیند جذب انجام گرفت. در مرحله اول به بررسی جذب تک مولفه‌ای مس و روی بر روی خاک A پرداخته شد. نمودارهای غلظت مس و روی در فازهای مختلف خاک A که از جذب تک مولفه‌ای حاصل شدند، رسم گردید (شکل ۵-۲۸). همانطور که مشاهده می‌شود در خاک A (پس از فرآیند جذب) بیشترین غلظت مس و روی مرتبط با پیوندهای کربناته است بنابراین بیشترین میزان غلظت از این فاز خاک جدا شده است که نشان می‌دهد پیوندهای کربناته در فرآیند میرایی (تضعیف) توسط خاک A نقش بسزایی داشتند. بعد از فاز کربناته به ترتیب فازهای تبادل پذیر، اکسیدهای آهن و منگنز و مواد آلی دارای بیشترین غلظت مس و روی هستند. فاز تبادل پذیر بعد از فاز کربناته نقش بسیار تاثیرگذاری در میرایی مس و روی بازی می‌کند.

شکل ۵-۲۹ درصد مشارکت مولفه‌های مختلف خاک A را در فرآیند جذب نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که در خاک A فازهای کربناته به مقدار بسیار زیاد و اکسیدهای آهن و منگنز به مقدار کمی در جذب مس سهم داشتند و سایر فازها نقش قابل ذکری را در فرآیند جذب ایفا نکردند. همچنین نتایج حاصل از نمودار درصد مشارکت جذب روی بر روی خاک A نشان می‌دهد که فازهای کربناته به مقدار بسیار زیاد در فرآیند جذب اثرگذار بودند و اکسیدهای آهن و منگنز و مواد آلی به مقدار مساوی و بسیار کمی در جذب روی سهم بودند.

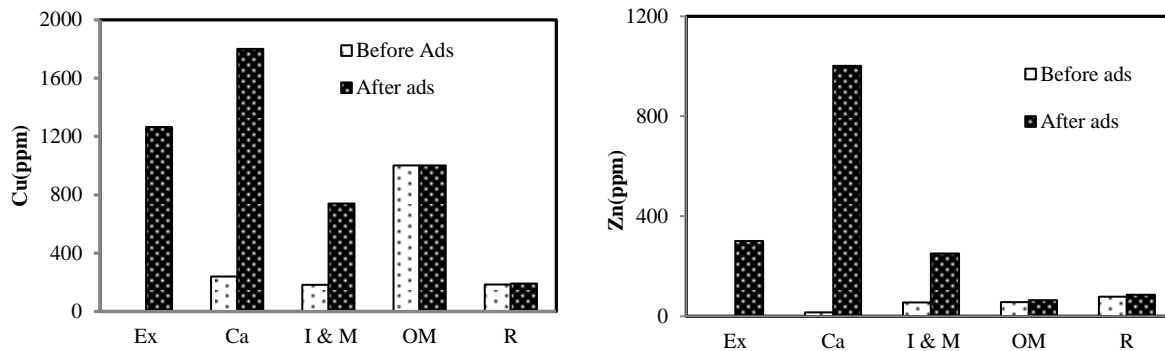


شکل ۵-۲۸ غلظت مس و روی در فازهای Ex: فاز تبادل پذیر، Ca: کربناته، I & M: اکسیدهای آهن و منگنز، OM: مواد آلی، R: مواد باقیمانده خاک A

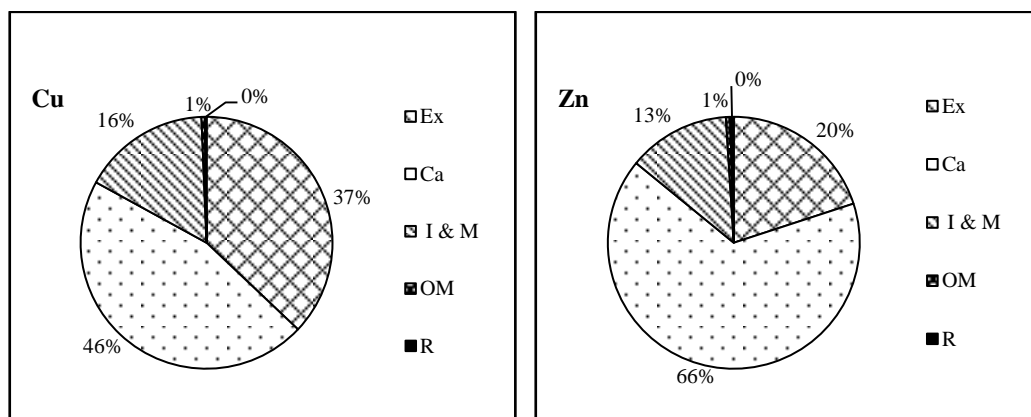


شکل ۵-۲۹ درصد مشارکت فازهای Ex: فاز تبادل پذیر، Ca: کربناته، I & M: اکسیدهای آهن و منگنز، OM: مواد آلی، R: مواد باقیمانده خاک A در جذب مس و روی در سیستم تک جزئی

در خاک E (پس از فرآیند جذب) بیشترین غلظت مس و روی به ترتیب مربوط به فازهای کربناته، تبادل پذیر، اکسیدهای آهن و منگنز، مواد آلی و باقیمانده است (شکل ۵-۳۰). شکل درصد مشارکت مولفه‌های مختلف خاک را در فرآیند جذب نشان می‌دهند. فاز کربناته در فرآیند جذب توسط خاک E قابلیت بالایی دارد. در مرتبه بعد فاز تبادل پذیر قرار دارد. اکسیدهای آهن منگنز از درجه اهمیت کمتری برخوردار هستند. درصد مشارکت مواد آلی برای جذب مس در خاک E نزدیک به ۱٪ درصد است که میزان بسیار کمی است (شکل ۵-۳۱). البته با توجه خصوصیات خاک که در جدول ذکر شده درصد مشارکت بسیار کم مواد آلی با توجه به مقدار کم آن در خاک قابل توجیه می‌باشد.



شکل ۵-۳۰ غلظت مس و روی در فازهای Ex: فاز تبادل پذیر، Ca: کربناته، I & M: اکسیدهای آهن و منگنز، OM: مواد آلی، R: مواد باقیمانده خاک E

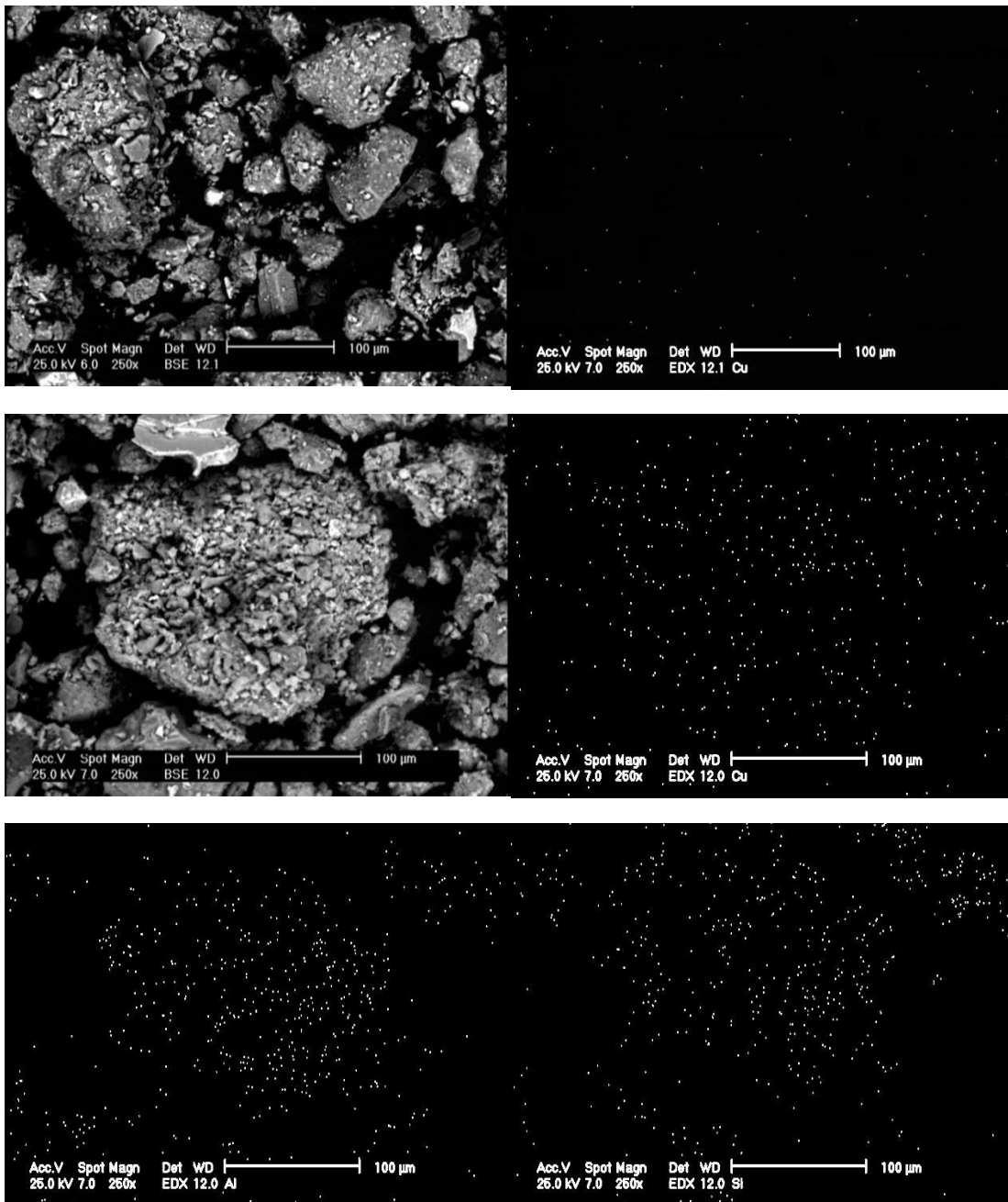


شکل ۵-۳۱ درصد مشارکت فازهای Ex: فاز تبادل پذیر، Ca: کربناته، I & M: اکسیدهای آهن و منگنز، OM: مواد آلی، R: مواد باقیمانده خاک E در جذب مس و روی در سیستم تک جزئی

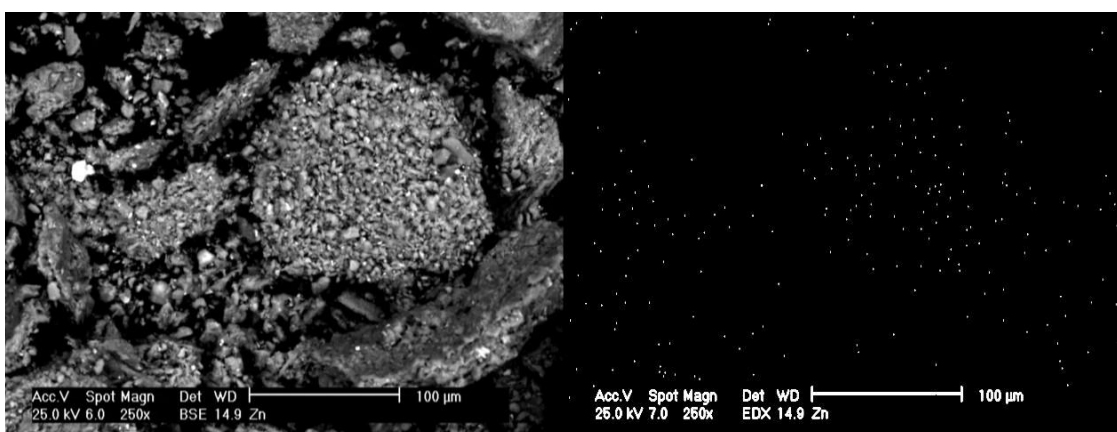
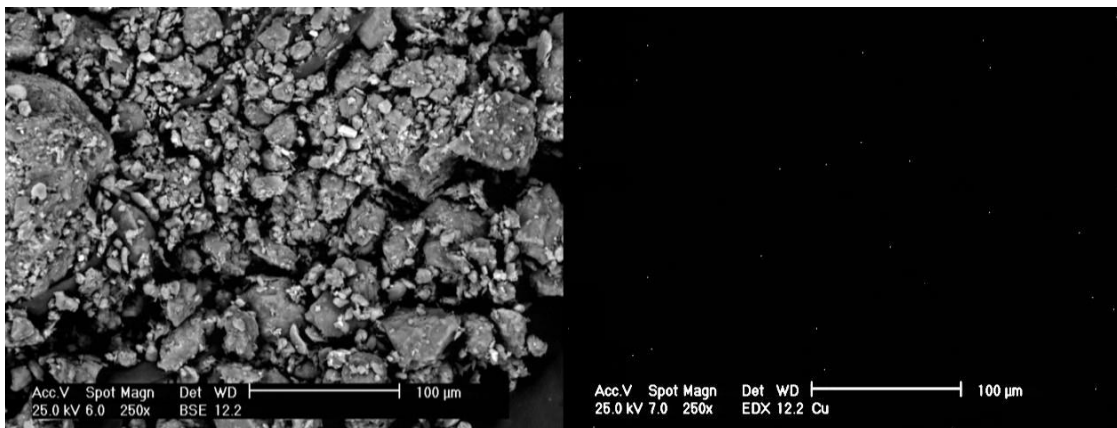
۵-۵-۲- مطالعات SEM

مورفولوژی سطح خاک A قبل و بعد از فرآیند جذب مس و روی و همچنین نقشه توزیع عناصر مس و روی با استفاده از SEM موجود در دانشکده معدن دانشگاه صنعتی امیرکبیر مورد مطالعه قرار گرفت که در شکل ۵-۳۲ و شکل ۵-۳۳ مشاهده می‌شود. نقشه توزیع مس بعد از جذب، تراکم یون مس را بر روی سطح خاک A نشان می‌دهد که در مقایسه با نقشه توزیع مس قبل از جذب حاکی از جذب مس بر روی سطح خاک A دارد. همچنین با مقایسه توزیع روی قبل و بعد

از جذب می‌توان دریافت که روی در سطح خاک A به مقدار کمتری نسبت به مس جذب شده است.

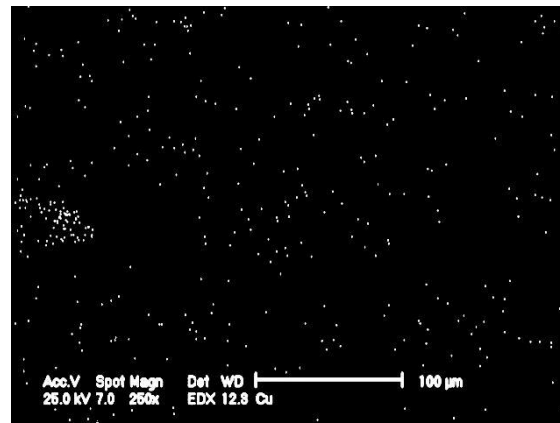
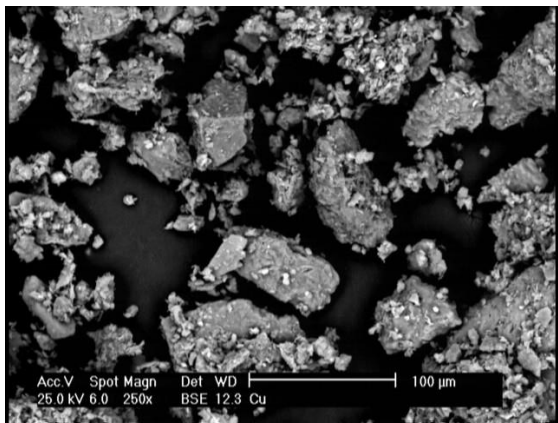
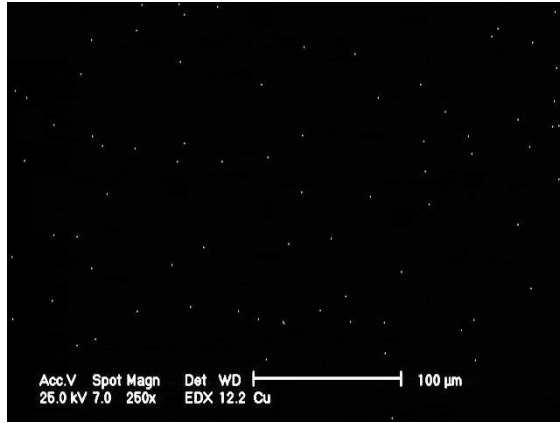
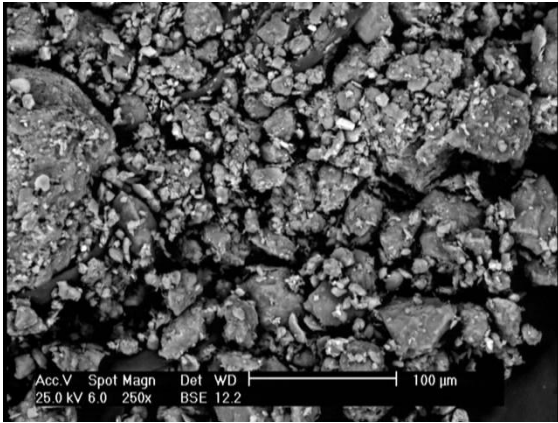


شکل ۵-۳۲ مورفولوژی سطح خاک A، a قبل و c بعد از فرآیند جذب مس، b و d نقشه توزیع مس قبل و بعد از جذب، e و f نقشه توزیع آلومینیوم و سیلیس بعد از جذب

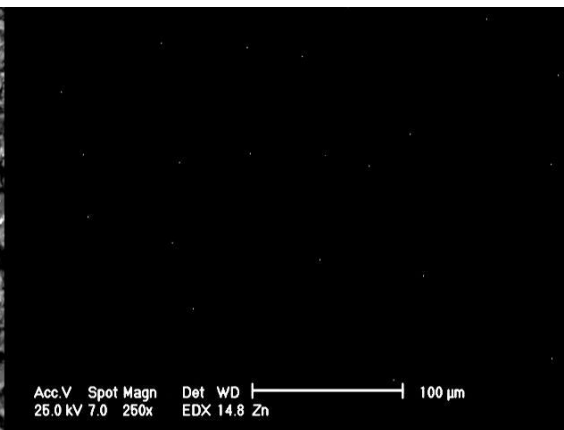
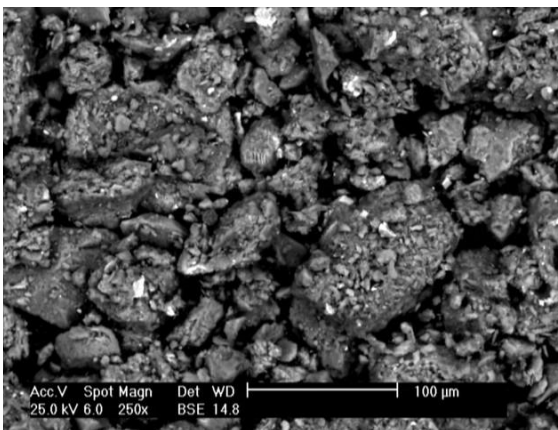


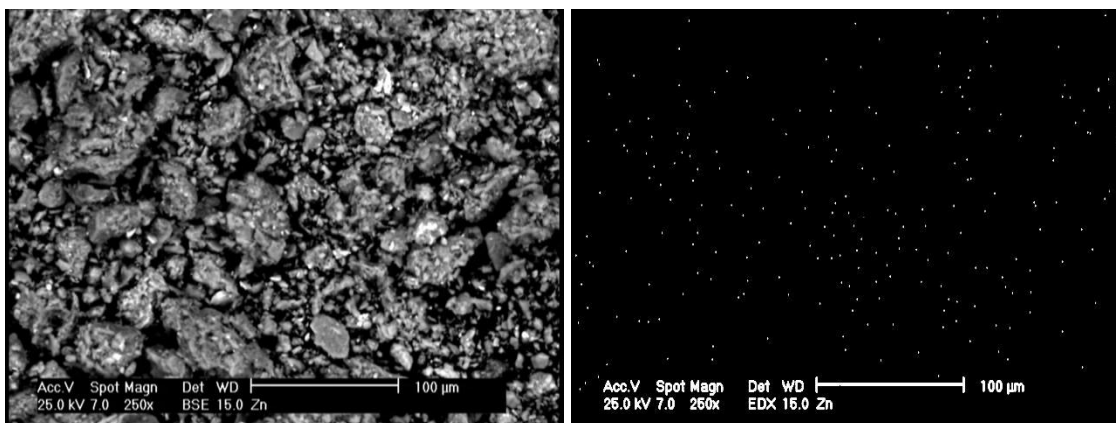
شکل ۳۳-۵ مورفولوژی سطح خاک A، a قبل و b بعد از فرآیند جذب روی، c و d نقشه توزیع روی قبل و بعد از جذب

مورفولوژی سطح خاک E قبل و بعد از فرآیند جذب مس و روی و همچنین نقشه توزیع عناصر مس و روی با SEM در شکل ۳۴-۵ و شکل ۳۵-۵ مشاهده می‌شود. نقشه توزیع مس بعد از جذب در مقایسه با نقشه توزیع مس قبل از جذب نشان می‌دهد که مس بر روی سطح خاک E جذب شده است. همچنین با مقایسه توزیع روی قبل و بعد از جذب می‌توان دریافت که روی نیز بر سطح خاک E جذب شده است.



شکل ۵-۳۴ مورفولوژی سطح خاک E، a قبل و b بعد از فرآیند جذب مس، c و d نقشه توزیع مس قبل و بعد از جذب





شکل ۵-۳۵ مورفولوژی سطح خاک E، a قبل و b بعد از فرآیند جذب روی، c و d نقشه توزیع روی قبل و بعد از جذب

۵-۳-۵-۳ آزمایش‌ها در سیستم دوجزئی

آزمایش‌های جذب سطحی در سیستم دوجزئی انجام شدند و نتایج این آزمایش‌ها با ایزوترم‌های چندجزئی (اصلاح شده لانگمیر، گسترش یافته لانگمیر، اصلاح شده فرنلیچ و ایزوترم گسترش یافته فرنلیچ) مورد ارزیابی قرار گرفتند.

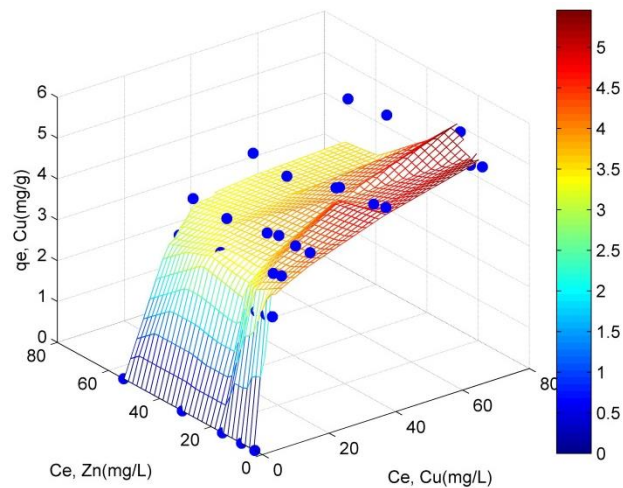
۵-۳-۵-۱ مدل سازی ایزوترم‌های دو جزئی

در این قسمت داده‌های سیستم‌های دو جزئی با مدل‌های تعادلی چند جزئی توضیح داده شده در فصل (۱) تجزیه و تحلیل شده‌اند. مدل سازی ایزوترم‌های دو جزئی با استفاده از کد نویسی در نرم افزار MATLAB انجام شده است. به منظور ارزیابی تاثیر حضور دو یون بررسی شده بر روی یکدیگر، آزمایش‌ها در سیستم‌های دو جزئی در ۲۵ حالت مختلف که در جدول فصل سوم گفته شدند، انجام شد.

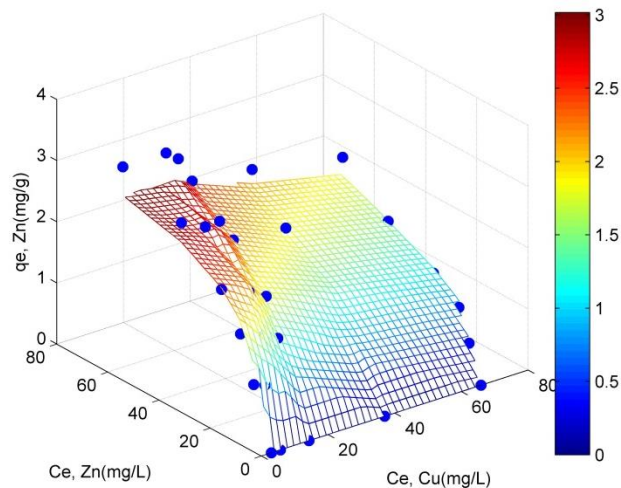
- مدل اصلاح شده لانگمیر

شکل ۵-۳۶ و شکل ۵-۳۷ داده‌های آزمایشگاهی حاصل از جذب سطحی دو مولفه مس و روی در حضور یکدیگر را با مدل پیش بینی شده لانگمویر اصلاح شده نشان می‌دهد. مقادیر خطا و

سایر پارامترها در جدول ۵-۹ مشاهده می‌شود. با توجه به مقدار خطای به دست آمده در جدول ۵-۹ و همچنین اشکال سه بعدی حاصل از مقادیر پیش بینی شده توسط این مدل و داده‌های تجربی، تطابق خوبی مشاهده نمی‌شود.



شکل ۵-۳۶ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده لانگمیر)



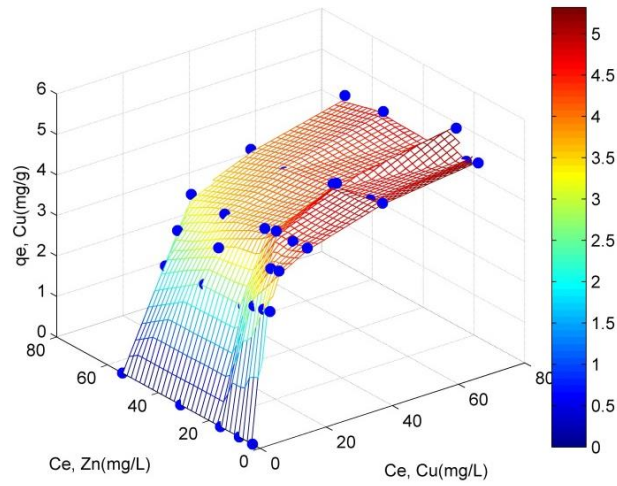
شکل ۵-۳۷ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده لانگمیر)

جدول ۵-۹ پارامتر برهم کنش مدل اصلاح شده لانگمیر رقابتی و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.

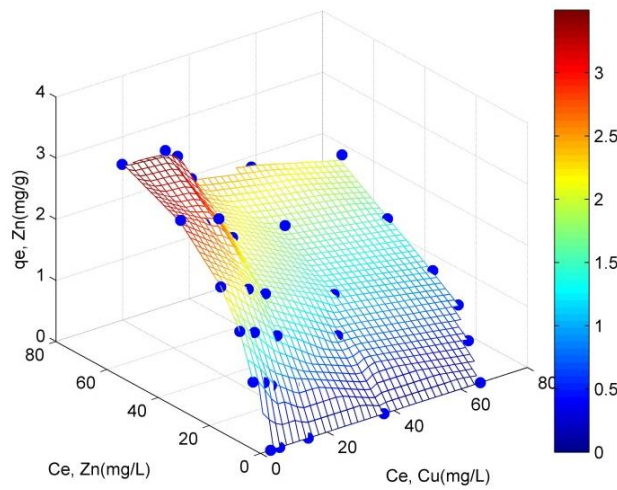
ARE	η_2	η_1	سیستم جذب
7.43	-0.99	1.01	خاک E- مس - ۱۴ ppm روی
10.12	-1.32	1.74	خاک E- مس - ۲۶ ppm روی
2.04	-3.52	3.69	خاک E- مس - ۳۹ ppm روی
14.15	9.55×10^{10}	1.58	خاک E- مس - ۶۱ ppm روی
13.97	2.83×10^{10}	3.13	خاک E- مس - ۸۹ ppm روی
13.22	1.14×10^{10}	3.72	خاک E- روی - ۴۰ ppm مس
21.2	1.36×10^{13}	3.66	خاک E- روی - ۵۰ ppm مس
6.55	2.89×10^{11}	6.12	خاک E- روی - ۶۰ ppm مس
12.9	5.52×10^{12}	9.25	خاک E- روی - ۸۵ ppm مس
13.59	1.59×10^{13}	12.53	خاک E- روی - ۱۲۰ ppm مس

• مدل گسترش یافته لانگمیر

شکل ۵-۳۸ و شکل ۵-۳۹ معرف نتایج تجربی و نتایج پیش بینی شده توسط ایزوترم چندجزئی گسترش یافته لانگمیر می باشد. ثوابت این ایزوترم و پارامتر ARE نیز برای هر سیستم در جدول ۵-۱۰ ارائه شده اند. مقادیر کم ARE و همچنین نمودارهای سه بعدی حاکی از تطبیق قابل ذکر داده های تجربی با مقادیر پیش بینی شده توسط مدل برای جذب مس و روی در حضور یکدیگر بر روی خاک دارد. ثابت حداکثر ظرفیت جذب خاک پیش بینی شده توسط این مدل نیز نشان از توانایی جذب مس در حضور یون روی بر روی خاک دارد و همچنین کاهش حداکثر ظرفیت جذب برای روی نشان می دهد که حضور یون های مس عامل بازدارنده برای جذب روی بوده است.



شکل ۳۸-۵ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته لانگمیر)



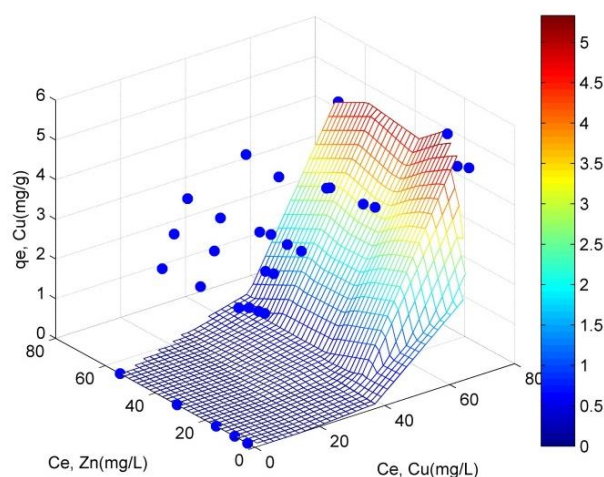
شکل ۳۹-۵ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته لانگمیر)

جدول ۵-۱۰ پارامترهای مدل رقابتی گسترش یافته لانگمیر و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.

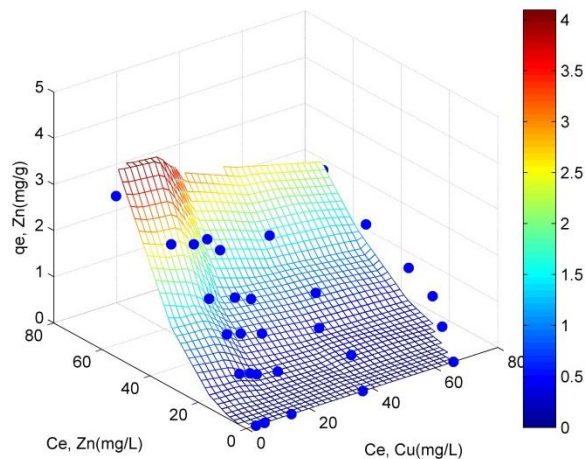
ARE	$K_{EL,2}$	$K_{EL,1}$	q_{max}	سیستم جذب
1.73	0.0158	0.0072	4.94	خاک E-مس - ۱۴ ppm روی
2.73	0.012	0.0071	4.55	خاک E-مس - ۲۶ ppm روی
0.79	0.0148	0.0048	4.38	خاک E-مس - ۳۹ ppm روی
2.6	0.007	0.0109	4.1	خاک E-مس - ۶۱ ppm روی
1.89	0.0011	0.0132	4.46	خاک E-مس - ۸۹ ppm روی
3.26	-0.07	0.07	2.79	خاک E-روی - ۴۰ ppm مس
4.03	-0.003	0.0151	3.27	خاک E-روی - ۵۰ ppm مس
5.1	0.0101	0.009	3.69	خاک E-روی - ۶۰ ppm مس
7.5	-0.17	0.14	0.42	خاک E-روی - ۸۵ ppm مس
2.23	-0.03	0.02	1	خاک E-روی - ۱۲۰ ppm مس

• مدل اصلاح شده فرندلیچ

شکل ۵-۴۰ و شکل ۵-۴۱ مقدار میلی گرم ماده جذب شده بر روی یک گرم جاذب حاصل از آزمایش را با مقادیر پیش بینی شده توسط این مدل مقایسه می کند. مقادیر ARE و همچنین اشکال نشان از مناسب نبودن این مدل برای جذب مس و روی در حضور یکدیگر می باشد. جدول ۵-۱۱ مقادیر ARE و پارامتر ضریب رقابتی این مدل را ارائه می دهد.



شکل ۵-۴۰ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده فرندلیچ)



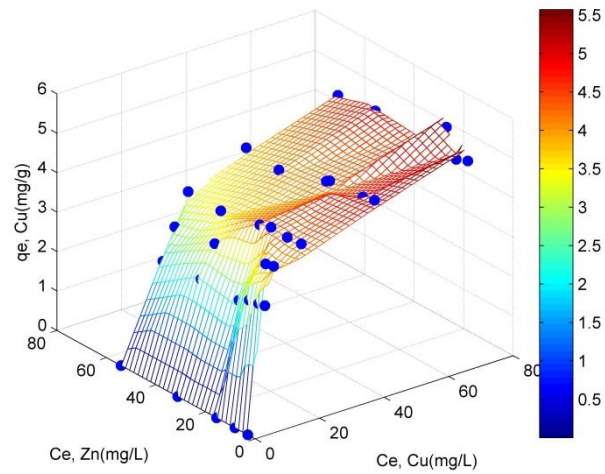
شکل ۴۱-۵ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده فرنلیچ)

جدول ۱۱-۵ پارامترهای مدل رقابتی اصلاح شده فرنلیچ و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.

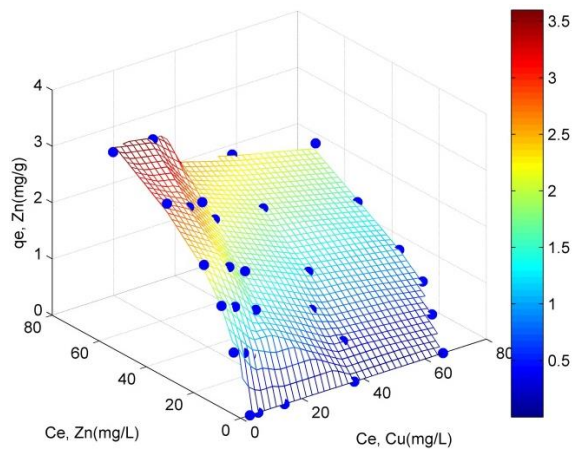
ARE	a_{ij}	سیستم جذب
79.85	0.0062	خاک E- مس - ۱۴ ppm روی
74.92	0.0058	خاک E- مس - ۲۶ ppm روی
11.97	0.0057	خاک E- مس - ۳۹ ppm روی
79.44	0.0058	خاک E- مس - ۶۱ ppm روی
78.95	0.0056	خاک E- مس - ۸۹ ppm روی
67.57	0.002	خاک E- روی - ۴۰ ppm مس
55.83	0.0018	خاک E- روی - ۵۰ ppm مس
69.41	0.0014	خاک E- روی - ۶۰ ppm مس
62.75	0.0012	خاک E- روی - ۸۵ ppm مس
60.36	0.0011	خاک E- روی - ۱۲۰ ppm مس

• ایزوترم گسترش یافته فرنلیچ

شکل ۴۲-۵ و شکل ۴۳-۵ نتایج حاصل از این مدل را با نتایج آزمایشگاهی بدست آمده برای جذب مس و روی در حضور یکدیگر مقایسه می کند. سه پارامتر این مدل و مقادیر ARE در جدول ۱۲-۵ ارائه شده اند. شکل های حاصل و مقادیر ARE نشان می دهند که پیش بینی های این مدل با داده تجربی حاصل برای جذب سیستم دو جزئی با خاک تطابق خوبی دارد.



شکل ۴۲-۵ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته فرندلیچ)



شکل ۴۳-۵ مدل ایزوترم جذب دو جزئی (نقاط داده های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته فرندلیچ)

جدول ۵-۱۲ پارامترهای مدل رقابتی گسترش یافته فرندلیچ و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.

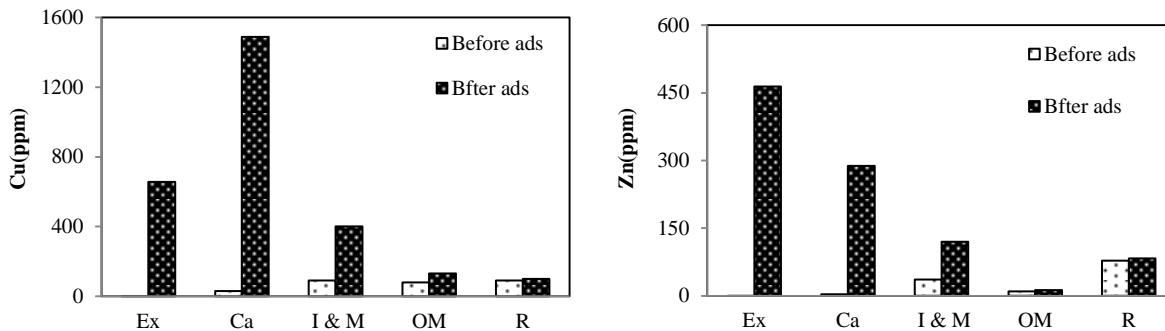
سیستم جذب	X_1	Y_1	Z_1	ARE
خاک E-مس - ۱۴ ppm روی	-5.59	0.35	-0.19	5.6
خاک E-مس - ۲۶ ppm روی	-5.69	10.02	-0.95	7.53
خاک E-مس - ۳۹ ppm روی	-6.18	55.43	-1.73	0.59
خاک E-مس - ۶۱ ppm روی	-4.31	13.69	0.39	3.34
خاک E-مس - ۸۹ ppm روی	-4.29	14.17	0.42	2.83
خاک E-روی - ۴۰ ppm مس	-1.65	9.23	0.13	2.67
خاک E-روی - ۵۰ ppm مس	-0.18	0.15	2.27	11.3
خاک E-روی - ۶۰ ppm مس	-1.92	2.23	0.19	14.2
خاک E-روی - ۸۵ ppm مس	1.04	116.66	2.52	0.62
خاک E-روی - ۱۲۰ ppm مس	1.66	132.67	3.15	0.15

نتایج حاصل از جذب رقابتی نشان داد که مقدار جذب یون مس در حضور یون روی به مقدار بسیار ناچیزی کم می‌شود در حالی که یون روی در رقابت با یون مس قرار گرفته و به مقدار زیادی جذب آن کاهش می‌یابد. به خصوص در غلظت‌های بالای مس این کاهش به طور مشهود قابل مشاهده است. این رفتار جذب می‌تواند به دو دلیل فازهای مختلف خاک (که در ادامه مورد بررسی و مطالعه قرار خواهد گرفت) و خصوصیات دو فلز مس و روی می‌باشد. ثابت الکترونگاتیویته و هیدرولیز از جمله خصوصیت‌هایی هستند که می‌توان برای رفتار مس و روی ذکر کرد. در این زمینه، فلزات با ثابت هیدرولیز بالا به طور ویژه بیشتر جذب می‌شوند (Alloway, 1995). همچنین به دلیل الکترونگاتیویته بالای مس نسبت به روی میزان جذب آن بسیار بالاتر است.

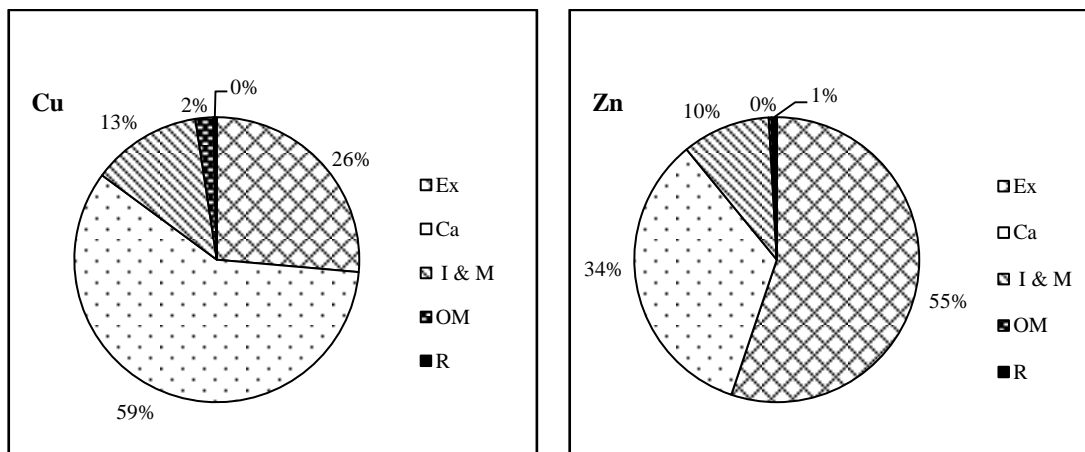
۵-۳-۲- مکانیزم غالب در میرایی دوجزئی

بررسی جذب دوجزئی مس و روی بر روی خاک A مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۴۴-۵ مشاهده می‌شود جذب مس بر روی خاک A در حضور یون روی بسیار تحت تاثیر فاز کربناته بوده است و سپس فاز تبادل پذیر در فرآیند جذب اثر گذار است. در جذب روی در حضور یون

مس به ترتیب مولفه‌های تبادل پذیر، کربناته، اکسیدهای آهن و منگنز موثر هستند. شکل ۴۵-۵ درصد مشارکت فازهای مختلف خاک A در فرآیند جذب مس و روی را در سیستم دوجزئی نشان می‌دهد.



شکل ۴۴-۵ غلظت مس و روی در فازهای مختلف خاک A

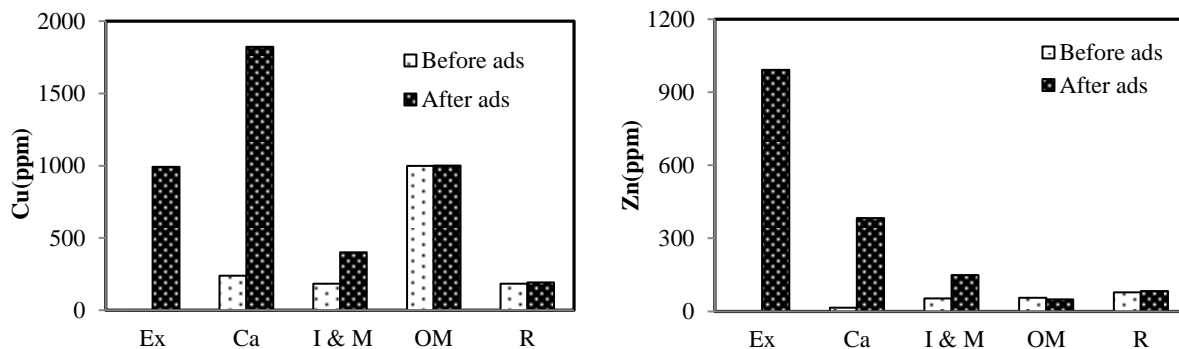


شکل ۴۵-۵ درصد مشارکت فازهای مختلف خاک A در جذب مس و روی در سیستم دوجزئی

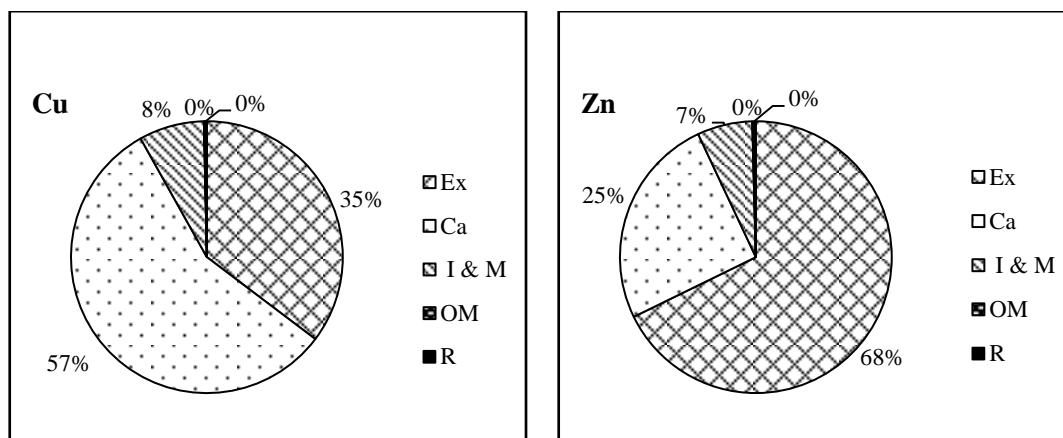
فرآیند استخراج ترتیبی همچنین برای جذب دو مولفه‌ای مس و روی بر روی خاک E مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۴۶-۵ مشاهده می‌شود فازهای کربناته، تبادل پذیر و اکسیدهای آهن و منگنز در جذب مس بر روی خاک E در حضور یون روی موثر هستند. همچنین در جذب روی در حضور مس به ترتیب مولفه‌های تبادل پذیر، کربناته، اکسیدهای آهن و منگنز از درجه

اهمیت بالایی برخوردارند. شکل ۵-۴۷ درصد مشارکت فازهای مختلف خاک E در فرآیند جذب

مس و روی را در سیستم دوجزئی نشان می‌دهد.



شکل ۵-۴۶ غلظت مس و روی در فازهای مختلف خاک E



شکل ۵-۴۷ درصد مشارکت فازهای مختلف خاک E در جذب مس و روی در سیستم دو جزئی

۵-۶- انتخاب اصلاح کننده برای خاک

با توجه به آنچه که در فصل قبل گفته شد به منظور افزایش ظرفیت جذب و اصلاح خاک معدنی مورد استفاده، چندین اصلاح کننده مورد ارزیابی قرار گرفتند. آزمایش‌های اولیه بر روی کربن فعال، بیوچار و کمپوست مورد بررسی قرار گرفت. که نتایج حاصل از آن‌ها در جدول ۵-۱۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده و در نظر گرفتن پارامترهای همچون سازگاری با محیط زیست، ارزان بودن و کارایی بالا دو اصلاح کننده بیوچار و کمپوست انتخاب شدند.

جدول ۵-۱۳ قابلیت جاذب های مختلف برای جذب مس و روی

اصلاح کننده	کربن فعال	بیوچار	کمپوست
ظرفیت جذب مس برای هر گرم جاذب	۷/۱	۲۱/۰۶	۳۳/۱
ظرفیت جذب روی برای هر گرم جاذب	۶/۸	۱۴/۱۳	۲۶/۲۳

۵-۷- شناسایی نمونه بیوچار

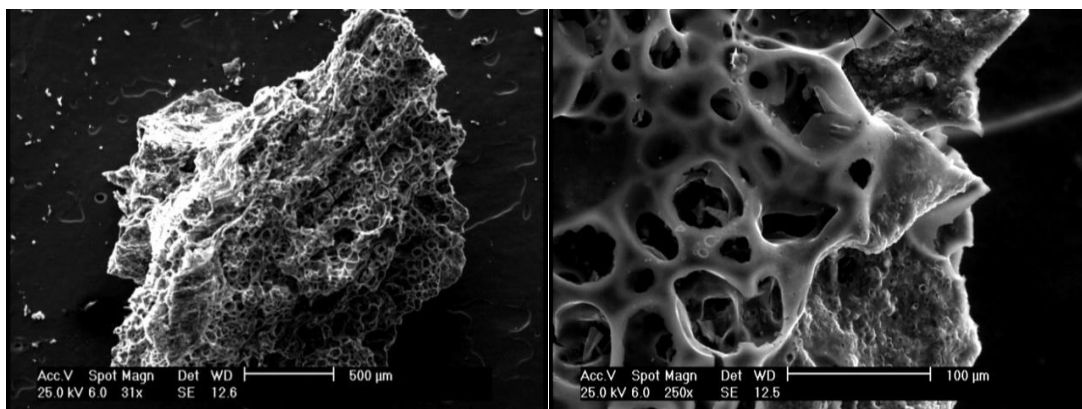
از جمله ویژگی‌های کاربردی در این تحقیق برای شناسایی جاذب‌ها می‌توان به چگالی توده‌ای، مساحت سطح ویژه، میزان کل حفرات و اندازه قطر متوسط حفرات جاذب‌ها اشاره کرد. نتایج حاصل برای بیوچار در جدول ۵-۱۴ ارائه شده است.

جدول ۵-۱۴ ویژگی بیوچار تولید شده در این مطالعه

ویژگی مورد نظر	واحد	بیوچار
چگالی توده‌ای	gr/cm ³	0.15
pH		8.5
مساحت سطح ویژه	m ² /g	18.7
حجم کل حفرات	cm ³ /g	0.0046
قطر متوسط حفرات	A	5.28

۵-۷-۱- مورفولوژی سطح

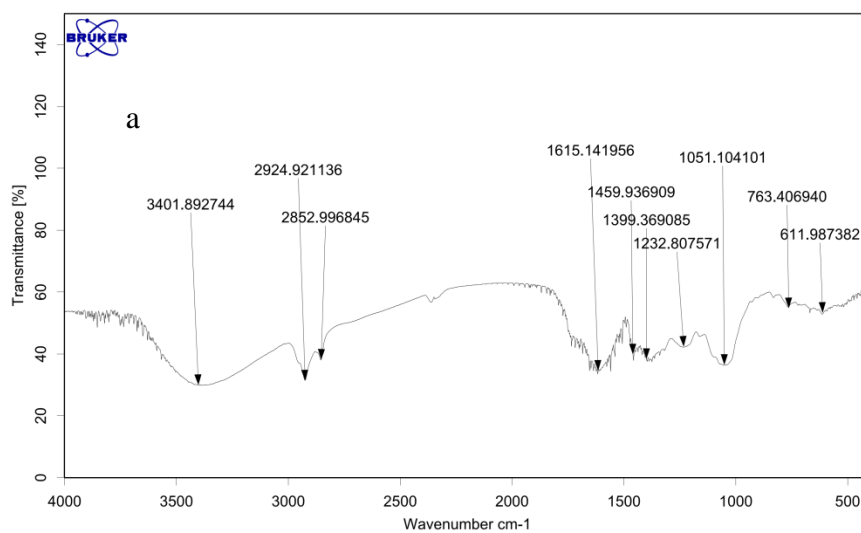
مورفولوژی سطح بیوچار با استفاده از SEM مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۵-۴۸). همانطور که مشاهده می‌شود سطح بیوچار دارای خلل و فرج‌های بسیار و سطح با واکنش پذیری بسیار بالا می‌باشد که می‌تواند قابلیت آن را برای جذب فلزات سنگین افزایش دهد.

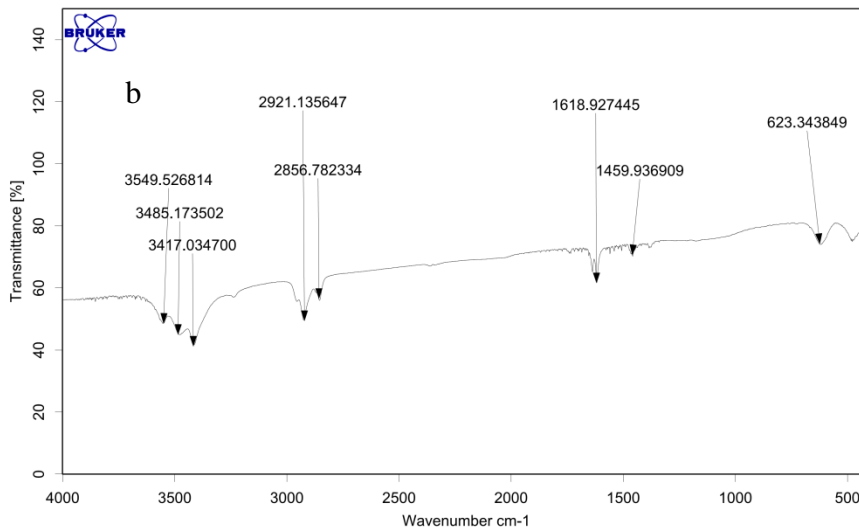


شکل ۴۸-۵ تصاویر SEM از مورفولوژی سطح بیوچار

۵-۷-۲- آنالیز FT-IR

به منظور شناسایی و بررسی گروه‌های عاملی موجود در سطح بیومس و بیوچار تولید شده آنالیز FT-IR انجام شد که در شکل ۴۹-۵ آنالیز FT-IR پوست پسته و بیوچار تولید شده مشاهده می‌شود. آنالیز FT-IR قبل و بعد از فرآیند پیرولیز تغییرات در گروه‌های عاملی موجود در روی سطح را نشان می‌دهد.





شکل ۵-۴۹ آنالیز FT-IR: a پوست پسته و b: بیوچار

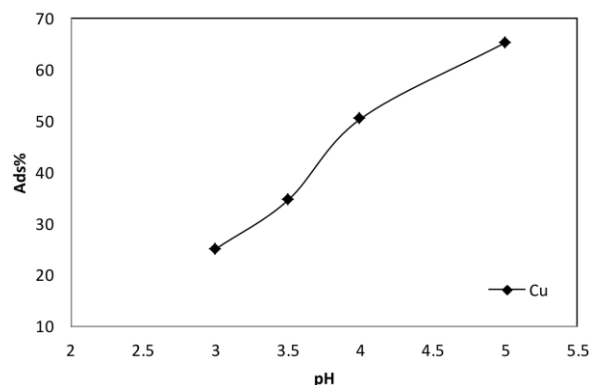
۵-۸- بررسی جذب مس و روی با بیوچار در سیستم ناپیوسته

برای بررسی مکانیزم جذب و همچنین ارزیابی قابلیت جذب بیوچار، در این مرحله به مطالعه جذب مس و روی در سیستم ناپیوسته پرداخته شد. در ادامه به منظور بررسی دقیق تاثیر پارامترهای مختلف در فرآیند جذب، به بررسی تاثیر pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه محلول و زمان انجام واکنش پرداخته شد.

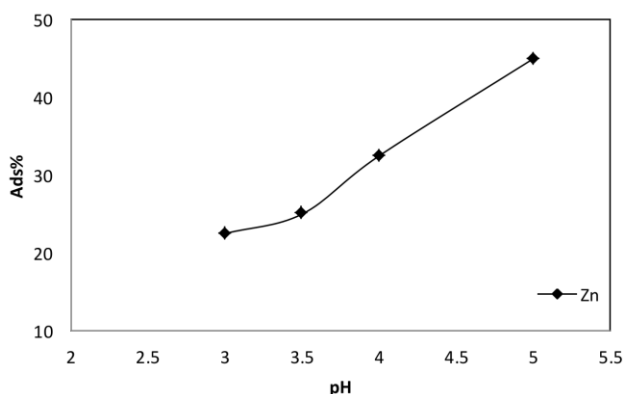
۵-۸-۱- بررسی تاثیر pH

pH عامل بسیار مهمی در فرآیند جذب مس و روی بر روی بیوچار است. در pH های اسیدی، به دلیل افزایش یون های H^+ رقابت بر سر اتصال به سطح بیوچار بین یون های H^+ و یون های مس و روی به وجود می آید که در این بین، یون های مس به سختی می توانند مکان های مناسب جذب را اشغال نمایند. این می تواند توضیحی برای مقدار کم جذب در pH های پایین باشد. با افزایش pH تاثیر رقابتی یون های H^+ و یون های مس و روی کاهش یافته، در نتیجه این یون ها راحت تر جذب می شوند.

شکل ۵-۵ و شکل ۵-۵۱ درصد جذب مس و روی را بر روی بیوچار در pH های مختلف نشان می دهد. با افزایش pH محلول از ۳ به ۵ درصد جذب در بیوچار برای مس و روی افزایش نشان می دهد. زمانی که pH افزایش می یابد، درجه تفکیک گروه های عاملی، الکترونگاتیویته سطح و همچنین تعداد مکان های مناسب جذب افزایش می یابد بنابراین قابلیت جذب بالا می رود. در pH های بالا گروه های عاملی تفکیک شده بیشتری در روی سطح بیوچار تشکیل می شوند که نقش بسیار مهمی را در جذب بازی می کنند (Guo et al., 2014). تغییرات pH نه تنها بر روی درجه تفکیک گروه های عاملی می تواند تاثیرگذار باشد بلکه شیمی محلول حاوی یون های فلزی (هیدرولیز، تشکیل کمپلکس، واکنش کاهشی و ترسیب) را نیز می تواند تحت تاثیر قرار دهد.



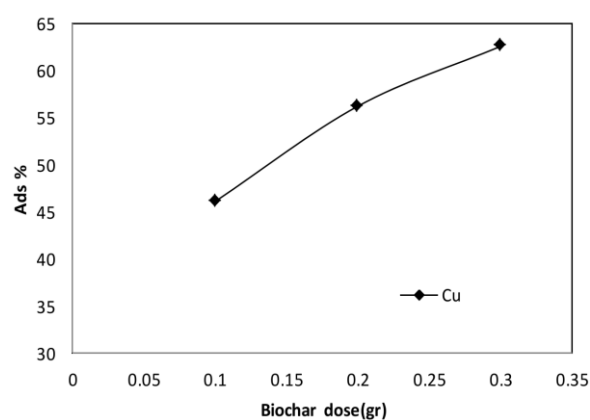
شکل ۵-۵۰ درصد جذب مس بر روی بیوچار در pH های مختلف



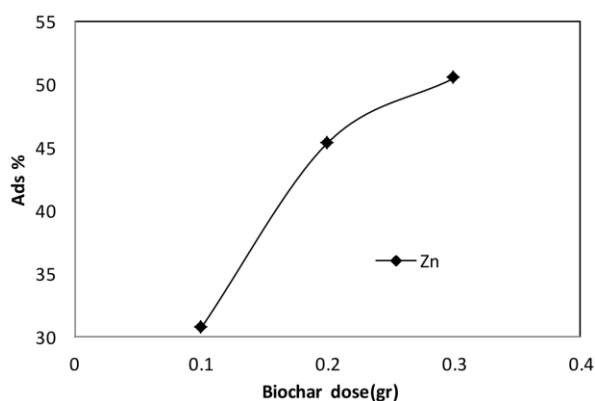
شکل ۵-۵۱ درصد جذب روی بر روی بیوچار در pH های مختلف

۵-۸-۲- مقدار بیوچار

پارامتر دیگری که مورد بررسی قرار گرفت مقدار بیوچار بود. مقادیر ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ گرم بیوچار برای بررسی تاثیر میزان گرم جاذب در فرآیند جذب مورد استفاده قرار گرفت. با افزایش مقدار گرم بیوچار درصد جذب برای هر دو یون مس و روی E افزایش یافت (شکل ۵-۵۲ و شکل ۵-۵۳). افزایش مقدار جاذب باعث افزایش سایت‌های مناسب جذب می‌شود و در نهایت منجر به افزایش مساحت سطح و افزایش درصد جذب می‌شود.



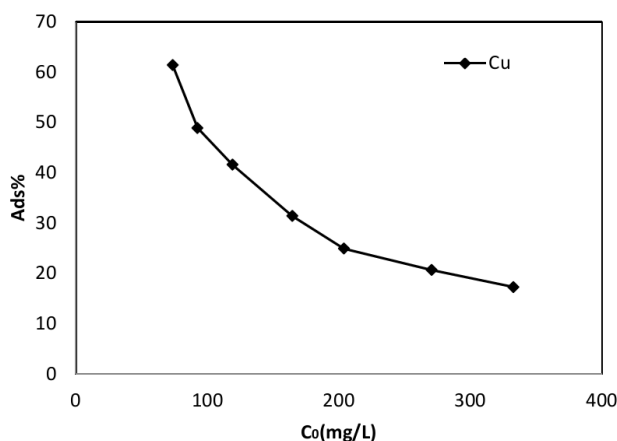
شکل ۵-۵۲ درصد جذب مس بر روی بیوچار در مقادیر مختلف از بیوچار



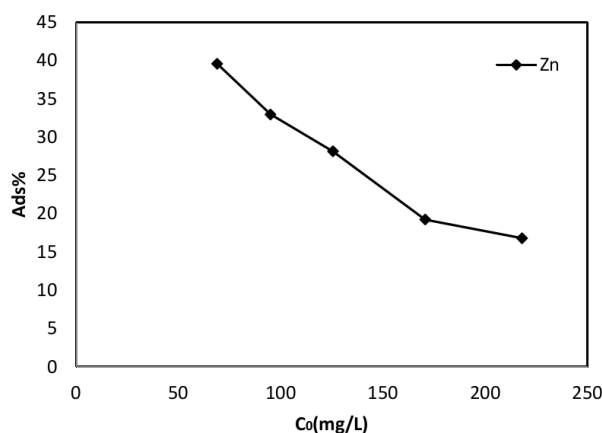
شکل ۵-۵۳ درصد جذب روی بر روی بیوچار در مقادیر مختلف از بیوچار

۵-۸-۳- تاثیر افزایش مقدار غلظت اولیه مس و روی

اثرات تغییر غلظت اولیه مس و روی بر ظرفیت جذب بیوپچار در شکل ۵-۵۴ و شکل ۵-۵۵ نشان داده شده است. تغییرات غلظت از ۷۰ تا ۳۳۰ میلی گرم بر لیتر برای مس و از ۷۰ تا ۲۲۰ میلی گرم بر لیتر برای روی می باشد. همان طور که در اشکال دیده می شود، با افزایش غلظت اولیه مس و روی، میزان جذب کاهش یافته است. با افزایش غلظت اولیه مس و روی در محلول به صورت جداگانه، تعداد یون های موجود در محلول زیادتر شده و رقابت برای دسترسی به مکان های مناسب برای جذب در سطح تماس با بیوپچار افزایش یافته است که می تواند منجر به کاهش فرایند جذب و در نهایت کاهش درصد جذب شود.



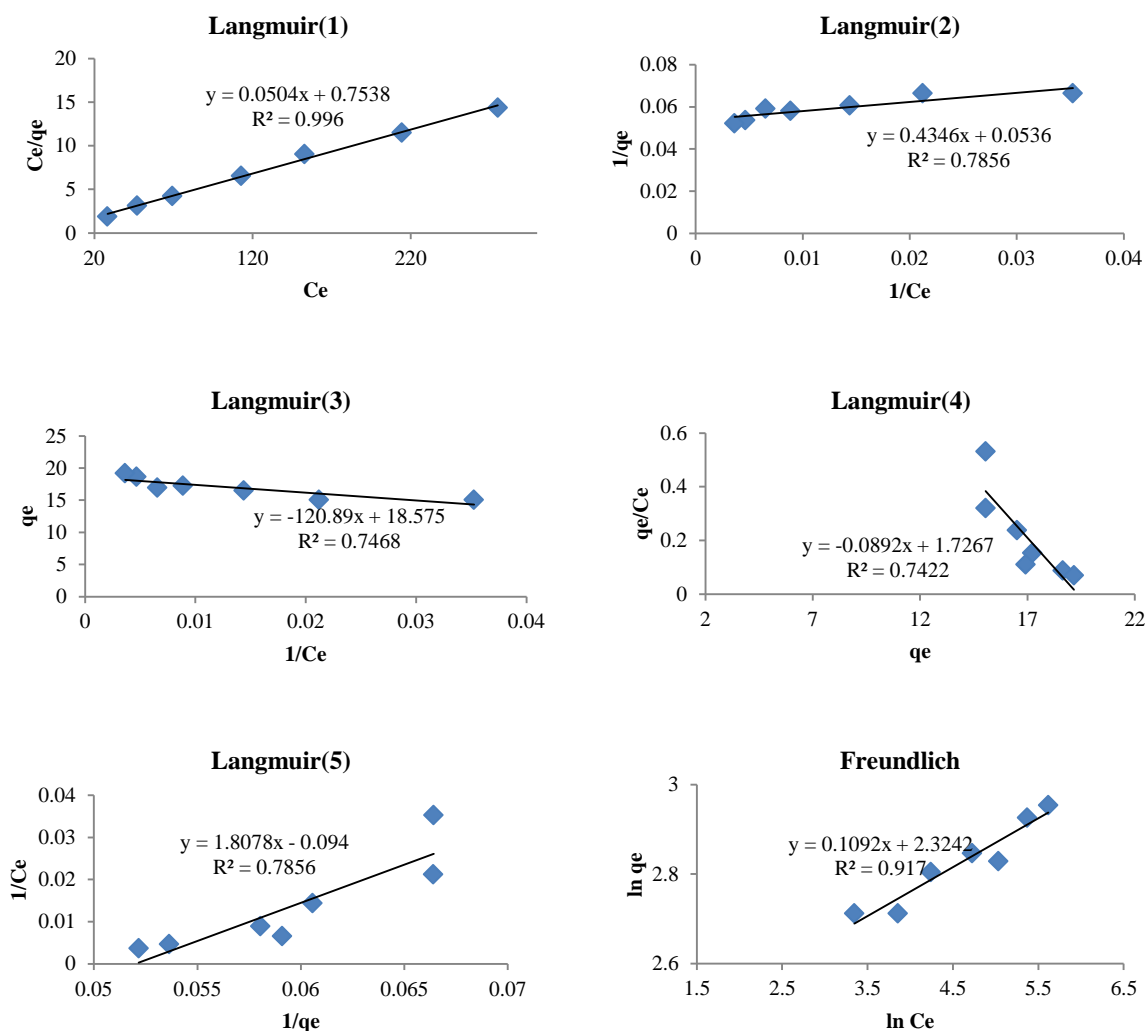
شکل ۵-۵۴ درصد جذب مس بر روی بیوپچار در غلظت های اولیه مختلف مس

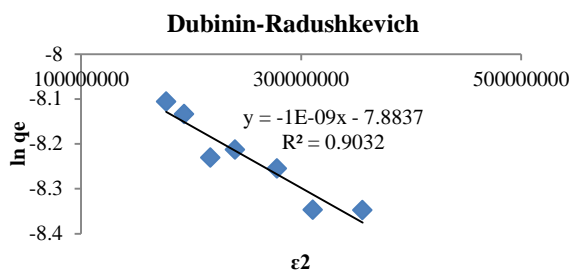
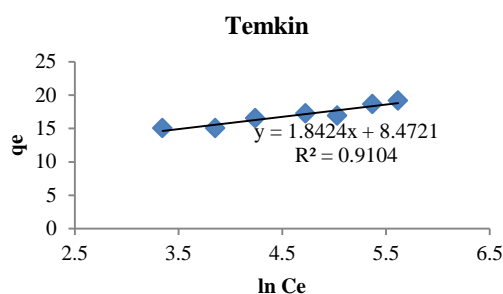


شکل ۵-۵۵ درصد جذب روی بر روی بیوپچار در غلظت های اولیه مختلف روی

۵-۸-۴- ایزوترم‌های جذب

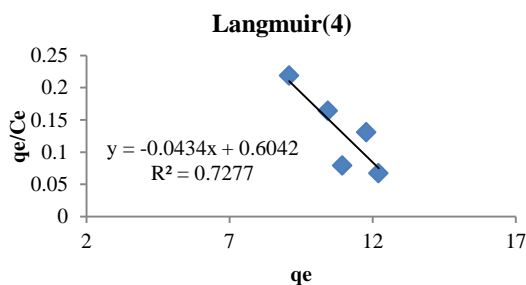
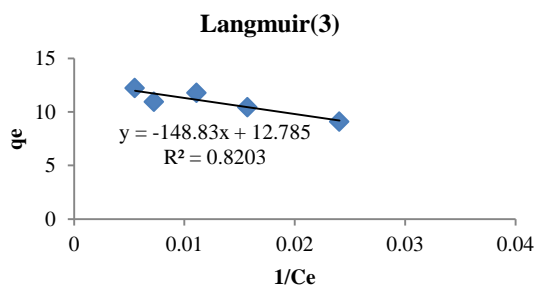
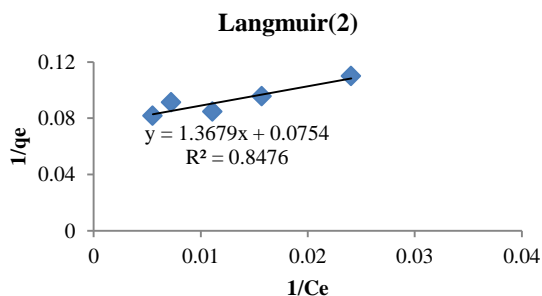
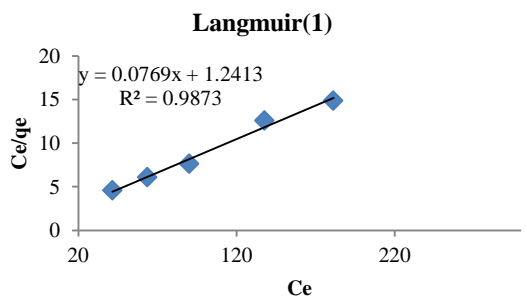
نتایج حاصل از ایزوترم‌های جذب مس بر روی بیوچار در شکل ۵-۵۶ نشان داده شده است. ثوابت و ضریب رگرسیون و همچنین میزان خطا این ایزوترم‌ها در جدول ۵-۱۵ ارائه گردید. نتایج حاصل نشان می‌دهند که ایزوترم لانگمویر نوع اول نسبت به سایر ایزوترم‌های دیگر برای جذب مس تطبیق پذیری بهتری با نتایج تجربی دارند که این می‌تواند نشان دهنده مکانیزم جذب شیمیایی باشد (Lia et al., 2013). مقدار ماکزیمم ظرفیت جذب مس به وسیله بیوچار برابر با ۱۹/۸۴ میلی گرم بر گرم می‌باشد.

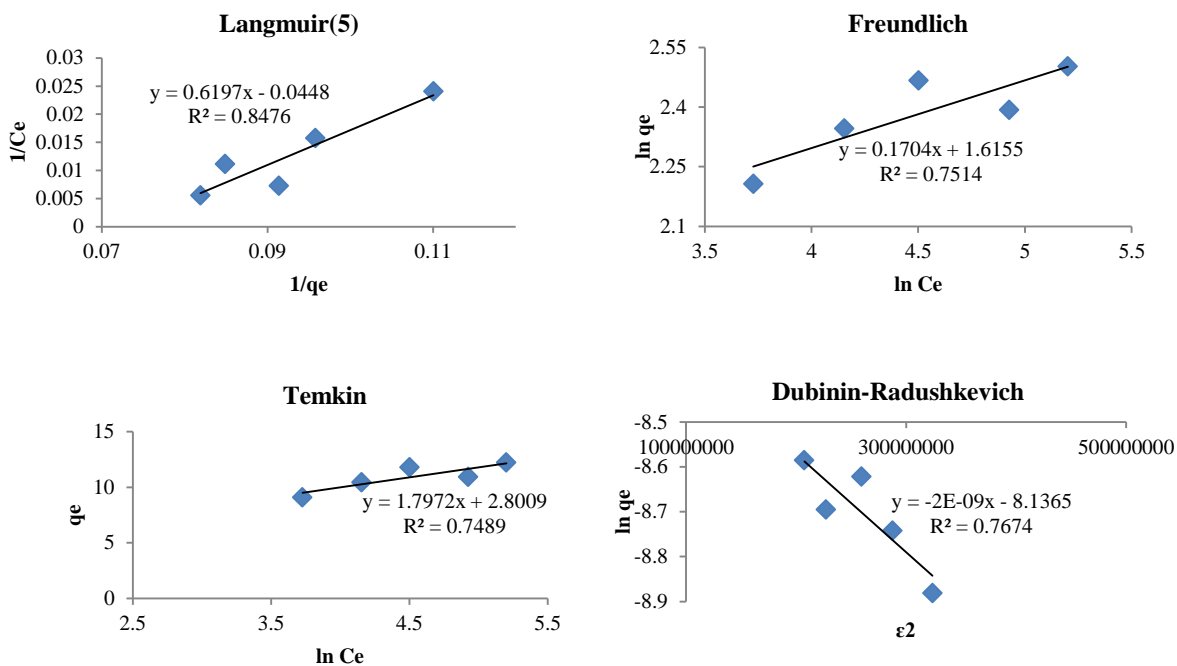




شکل ۵-۵ ایزوترم‌های جذب مس بر روی بیوچار

داده‌های تجربی بدست آمده از جذب روی بر روی بیوچار با ایزوترم‌های جذب مورد بررسی قرار گرفتند. که ایزوترم لانگمویر نوع اول نسبت به سایر ایزوترم‌ها برای جذب روی تطبیق‌پذیری بهتری با نتایج تجربی دارد (شکل ۵-۵). حداکثر ظرفیت جذب ماکزیمم روی توسط بیوچار برابر با ۱۳/۲۶ میلی گرم بر گرم می‌باشد. مقادیر پارامترها و همچنین میزان خطا این ایزوترم‌ها در جدول ۵-۱۵ نشان داده شده است.





شکل ۵-۵ ایزوترم‌های جذب روی بر روی بیوچار

جدول ۵-۱۵ مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترم جذب مس و روی بر روی بیوچار

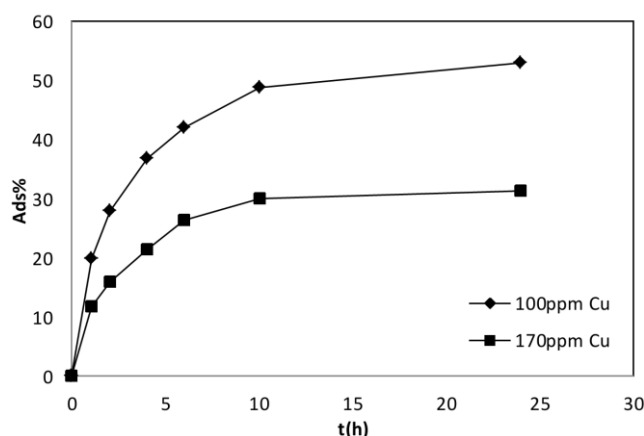
یون روی			یون مس			
R^2	ARE%	پارامترها	R^2	ARE%	پارامترها	
						لانگمویر
0.98	8.75	$q_m=3.81; K_L=0.13$; $R_L(0.08-0.41)$	0.99	3.67	$q_m=19.84; K_L=0.06$; $R_L(0.15-0.58)$	نوع (I)
0.84	11.57	$q_m=2.81; K_L=0.23$; $R_L(0.05-0.27)$	0.78	3.61	$q_m=18.65; K_L=0.12$; $R_L(0.09-0.42)$	نوع (II)
0.82	10.60	$q_m=2.84; K_L=0.27$; $R_L(0.04-0.25)$	0.74	50.92	$q_m=18.57; K_L=0.008$; $R_L(0.60-0.91)$	نوع (III)
0.72	9.60	$q_m=3.52; K_L=0.17$; $R_L(0.06-0.34)$	0.74	3.67	$q_m=19.35; K_L=0.08$; $R_L(0.12-0.50)$	نوع (IV)
0.84	10.22	$q_m=3.16; K_L=0.22$; $R_L(0.05-0.29)$	0.78	3.67	$q_m=19.23; K_L=0.09$; $R_L(0.11-0.49)$	نوع (V)
0.75	138.34	$K_F=1.31; n=2.49$	0.91	92.19	$K_F=10.21; n=9.15$	فرنرندلیچ
0.74	51.29	$q_m=0.75; K_T=0.50$	0.91	33.60	$q_m=1.84; K_T=4.59$	تمکین
0.76	9.95	$q_m=0.000171728;$ $D= 4.00E-09$ $E=11.18$	0.90	10.18	$q_m=0.00037683;$ $D= 1.00E-09$ $E=22.36$	دوبینین رادشکوویچ

با توجه به مقادیر به دست آمده برای R_L در جدول ۵-۱۵، فرایند جذب مس و روی بر روی بیوچار مطلوب می‌باشد. همچنین نتایج حاصل نشان داد که داده‌های آزمایشگاهی با مدل دوبینین

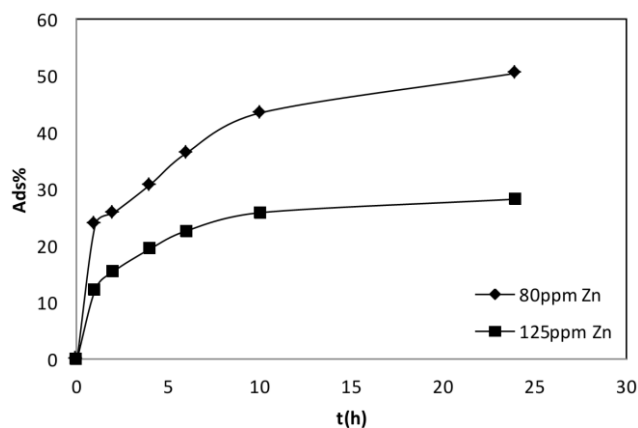
رادوشکوویچ نیاز تطابقی نسبتاً خوبی دارد. مقدار انرژی جذب برای جذب مس بر روی بیوچار بیشتر از ۱۶ بود که نشان از واکنش نفوذ درون ذره‌ای دارد. مقدار انرژی جذب برای روی، بین ۸ و ۱۶ بود که فرآیند غالب، شیمیایی و یا تبادل یونی می‌باشد.

۵-۸-۵- سینتیک جذب مس و روی بر روی بیوچار

نرخ جذب یون‌های مس و روی در زمان، فاکتور مهمی در طراحی فرایند جذب می‌باشد. برای بررسی سینتیک جذب، مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفتند که در ادامه به بررسی مدل‌های سینتیک جذب سطحی مس و روی در روی بیوچار پرداخته می‌شود. شکل ۵-۵ درصد جذب مس با غلظت‌های اولیه ۱۰۰ و ۱۷۰ ppm را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد و شکل ۵-۹ درصد جذب روی با غلظت‌های اولیه ۸۰ و ۱۲۵ ppm را نشان می‌دهد. میزان جذب با افزایش زمان هم خوردن تا ۲۴ ساعت روند افزایش داشته است. نرخ جذب یون مس و روی بر روی بیوچار در یک ساعت اول سریع تر و در ادامه روند افزایشی منظمی داشته است. علاوه بر این می‌توان مشاهده کرد که مدت زمان ۲۴ ساعت برای رسیدن به تعادل کافی می‌باشد.

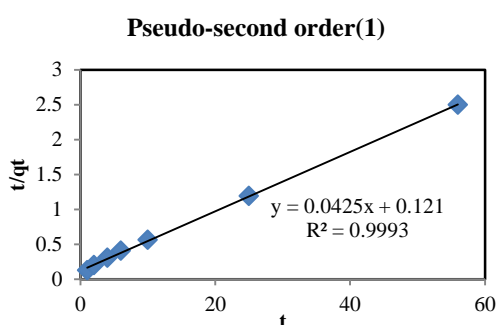
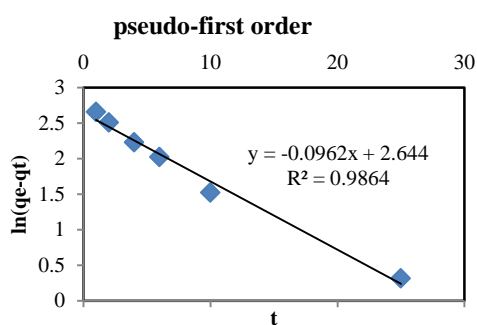


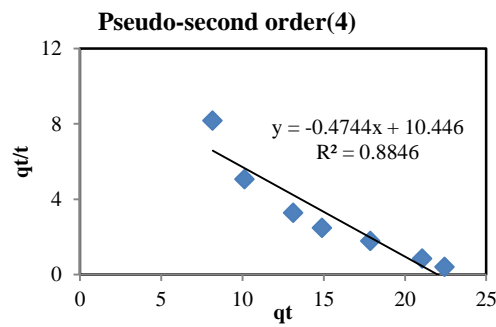
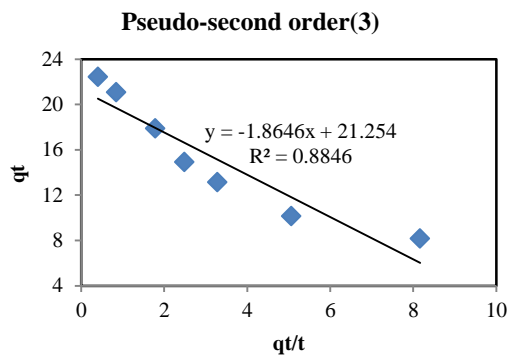
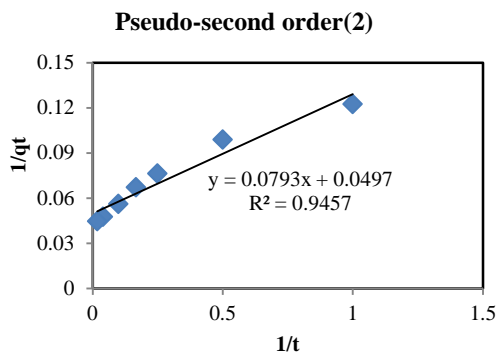
شکل ۵-۵ اثر زمان بر جذب مس با بیوچار



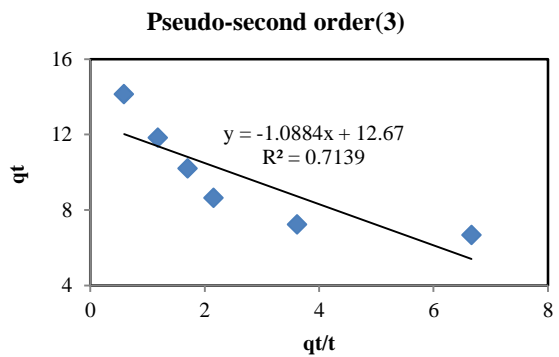
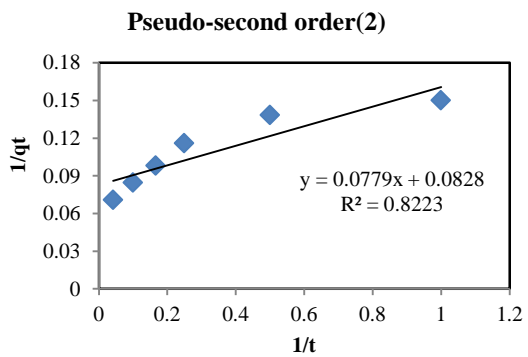
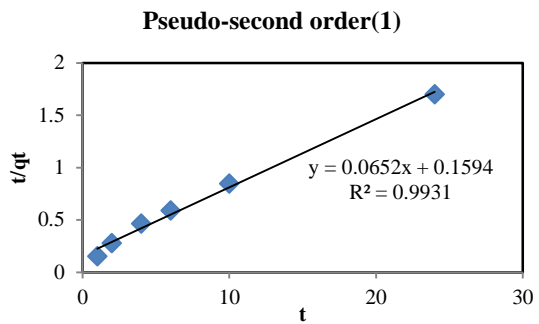
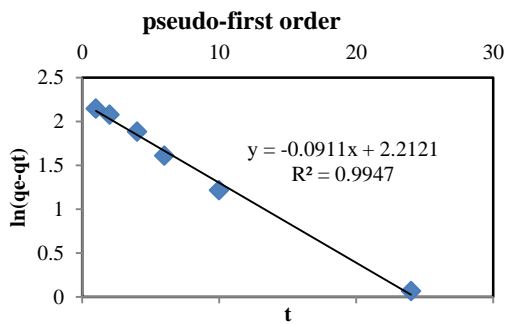
شکل ۵-۵۹ اثر زمان بر جذب روی با بیوچار

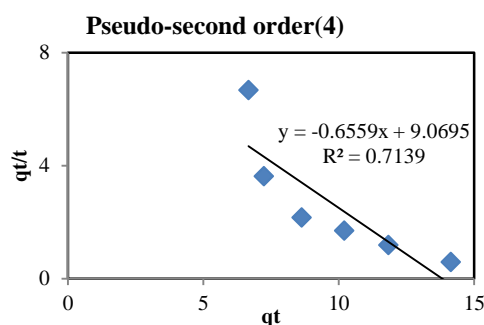
داده‌های حاصل از آزمایش‌های سینتیکی جذب مس و روی آنالیز شدند و نتایج حاصل در شکل ۵-۶۰ و شکل ۵-۶۱ نشان داده شده‌اند. ثوابت این مدل‌ها و ضریب رگرسیون (R^2) در جدول ۵-۱۶ ارائه شده‌اند. مقادیر R^2 و همچنین مقادیر خطا نشان می‌دهد که مدل سینتیکی مرتبه دوم نوع اول به خوبی داده‌های تجربی جذب مس و روی را تطبیق می‌دهد. مدل سینتیک مرتبه دوم جذب شیمیایی جذب شونده بر روی جاذب را فرض می‌کند و بنابراین یون‌های مس و روی از طریق واکنش‌های شیمیایی بر روی سطح بیوچار جذب شدند (Lu et al., 2012). نتایج حاصل با داده‌های حاصل از آنالیز FT-IR موافقت دارد.





شکل ۵-۶۰ تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با سینتیک‌های جذب مس بر بیوجار





شکل ۵-۶۱ تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با سینتیک‌های جذب روی بر بیوچار

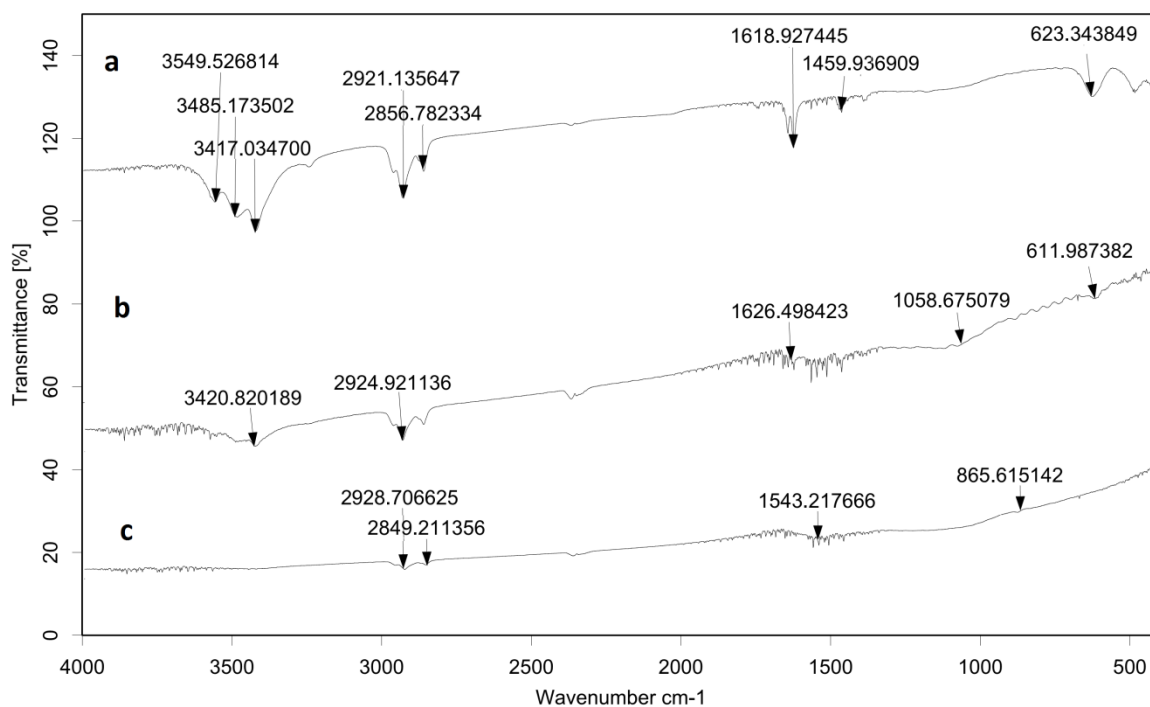
جدول ۵-۱۶ مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های سینتیک جذب مس و روی بر روی بیوچار

یون مس		یون روی		پارامترها		پارامترها	
R ²	ARE%	R ²	ARE%	R ²	ARE%	R ²	ARE%
0.99	229.25	0.98	53.55	K1p=0.09 qe=9.13	K1p=0.09 qe=14.06		
0.99	10.09	0.99	6.28	K2p=0.02 qe=15.33	K2p=0.01 qe=23.52		سینتیک شبه مرتبه اول
0.82	10.05	0.94	81.52	K2p=0.08 qe=12.07	K2p=2.57 qe=8.35		سینتیک شبه مرتبه دوم
0.71	10.1	0.88	7.36	K2p=0.07 qe=12.67	K2p=0.02 qe=21.25		نوع (I)
0.71	9.96	0.88	6.99	K2p=0.04 qe=13.82	K2p=0.02 qe=22.02		نوع (II)
							نوع (III)
							نوع (IV)

۵-۸-۶- بررسی جذب با استفاده از آنالیز FT-IR

به منظور بررسی و تایید جذب شدن این فلزات بر روی بیوچار و هم چنین شناسایی گروه‌های عاملی سطح بیوچار از نمونه‌های بیوچار قبل و بعد از جذب فلزات مس و روی FT-IR گرفته شد و نتایج در شکل ۵-۶۲ نشان داده شده است. پیک‌های موجود در ۳۴۱۷ و ۳۴۸۵ cm⁻¹ مربوط به گروه OH می‌باشد که شدت آن قبل از فرآیند جذب زیاد است. پیک موجود در ۳۵۴۹ cm⁻¹ ممکن است در ارتباط با NH کششی باشد. پیک‌های موجود در ۲۸۵۶ و ۲۹۲۱ cm⁻¹ را می‌توان به کشش CH و CH₂ گروه‌های آلیفاتیک نسبت داد. کشش CO گروه‌های کربوکسیل یا کربونیل با ظهور پیکی در ۱۶۱۸ cm⁻¹ مشخص می‌شود. پیک موجود در ۱۴۵۹ cm⁻¹ اشاره به وجود گروه C=C دارد. پس از جذب مس در آنالیز FT-IR تغییرات زیادی در شدت پیک‌های مربوط به O-H پدید آمد به طوریکه پیک‌ها در این منطقه از بین رفته است و

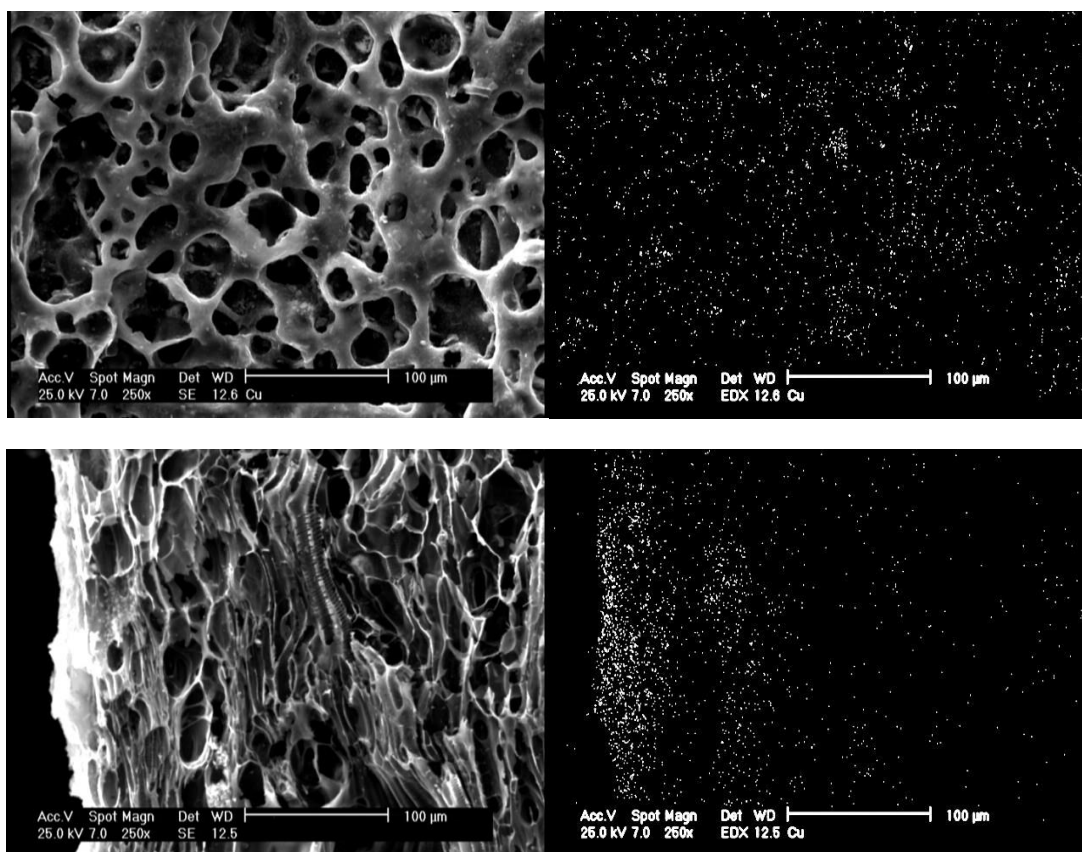
همچنین پیک جدیدی در 1058 cm^{-1} ظاهر شده است، این مشاهدات نشان از برهم کنش یون‌های مس با گروه‌های سطحی بیوچار دارد و همچنین حضور مکانیزم جذب شیمیایی در فرآیند را نشان می‌دهد. همچنین در بررسی سینتیک جذب مس مشاهده شد که سینیک شبه مرتبه دوم بهترین تطبیق با داده‌ها را داراست و می‌توان احتمال داد که جذب شیمیایی باشد. در جذب روی با بیوچار نیز پیک‌های گروه OH به طور کامل دیده نمی‌شود و پیک‌های مربوط به CH مقداری شفیت دارد و شدت آن کاهش یافته است. این حالت حاکی از نقش داشتن مکانیزم‌های جذب شیمیایی در مکانیزم جذب می‌باشد. آنالیز داده های سینتیکی جذب روی با بیوچار که با مدل شبه مرتبه دوم سازگاری خوبی داشته‌اند، این نتایج را تایید می‌کنند.



شکل ۵-۶ آنالیز FT-IR بیوچار قبل a و بعد از جذب مس b و روی c

۵-۸-۷- مطالعات SEM

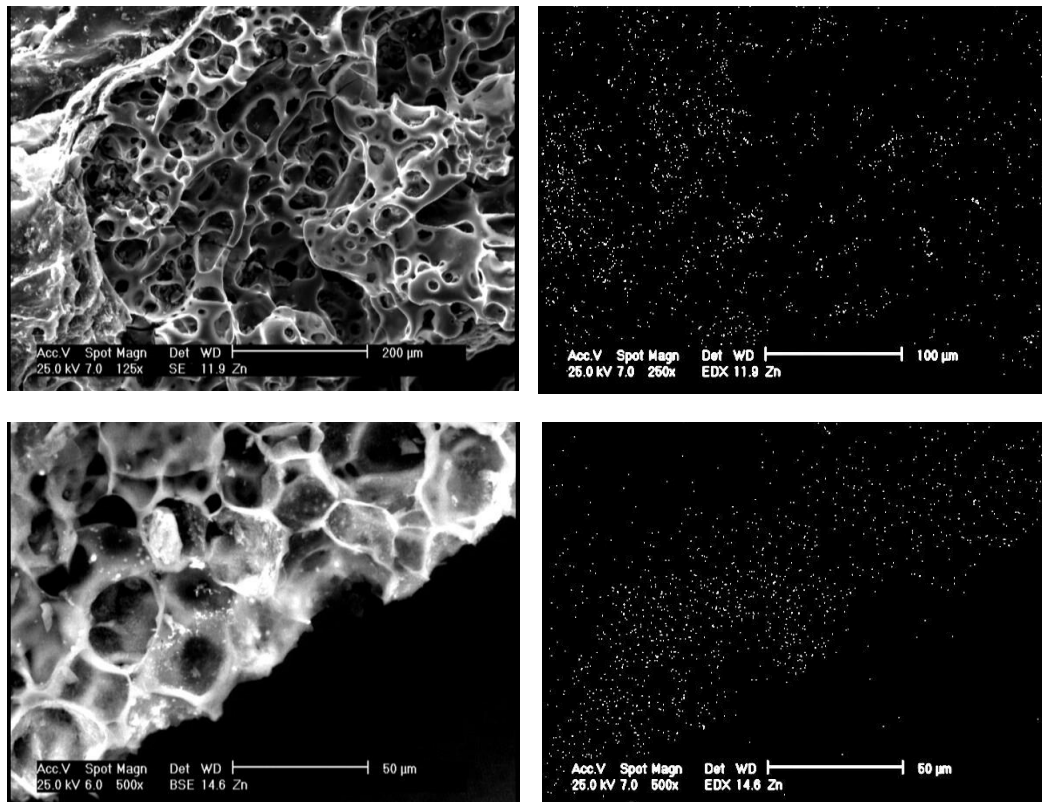
مورفولوژی سطح بیوپار بعد از فرآیند جذب مس و روی و همچنین نقشه توزیع عناصر مس و روی به وسیله تصاویر SEM در شکل ۵-۶۳ و شکل ۵-۶۴ مشاهده می‌شود. نقشه توزیع مس بعد از جذب بر سطح بیوپار نشان می‌دهد که مس به مقدار زیاد در روی سطح خارجی بیوپار قرار گرفته است. همچنین تصویر مقطع برش داده شده بیوپار در شکل ۵-۶۳ نشان می‌دهد که از لبه بیرونی بیوپار به سمت داخل مقدار مس کاهش می‌یابد.



شکل ۵-۶۳ مورفولوژی سطح بیوپار و نقشه توزیع مس بعد از جذب در روی سطح خارجی و مقطع بیوپار

شکل ۵-۶۴ نقشه توزیع روی بعد از جذب را روی سطح بیوپار نشان می‌دهد. تجمع مقدار زیادی روی بر روی سطح خارجی بیوپار دیده می‌شود. تصویر مقطع برش داده شده بیوپار را نیز می‌توان

در بخش دیگری از شکل ۵-۶۴ دید که از داخل به سمت لبه بیرونی بیوچار مقدار روی افزایش می‌یابد.

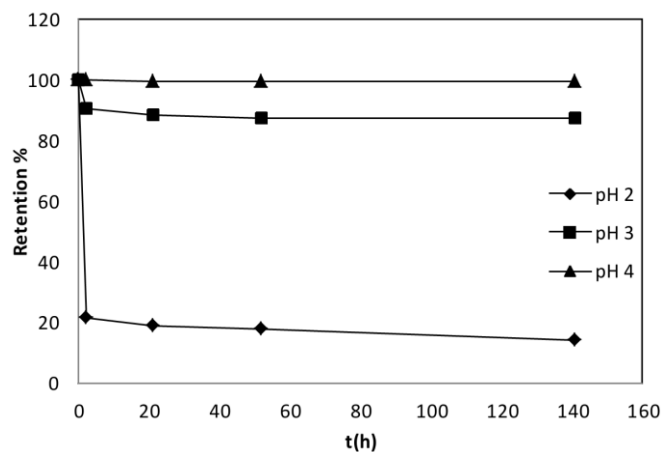


شکل ۵-۶۴ مورفولوژی سطح بیوچار و نقشه توزیع روی بعد از جذب در روی سطح خارجی و مقطع بیوچار

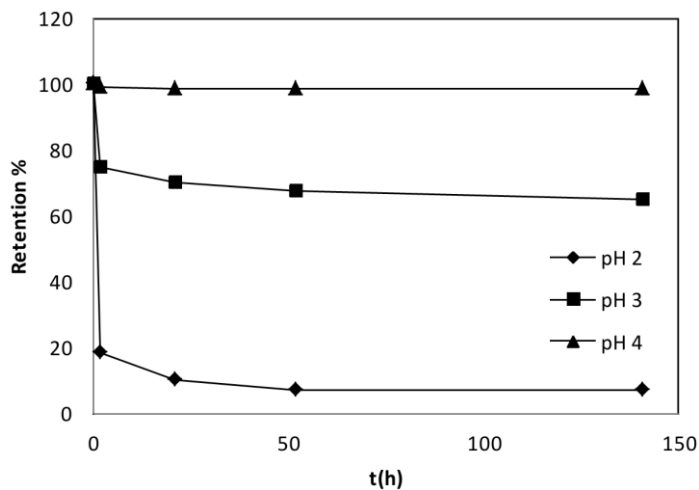
۵-۸-۸- بررسی نگهداشت مس و روی

مقدار نگهداشت مس و روی در بیوچار در pH ها و در مدت زمان مختلف مورد بررسی قرار گرفت که شکل ۵-۶۵ و شکل ۵-۶۶ درصد نگهداشت مس و روی را در pH های ۲، ۳ و ۴ نشان می‌دهند. همانطور که مشاهده می‌شود در pH ۴ مقدار یون مس و روی نگهداشته شده در روی بیوچار تقریباً با مقدار یون جذب شده برابر است و درصد نگهداشت مس و روی در روی بیوچار تا مدت ۱۴۱ ساعت نزدیک به ۱۰۰ می‌باشد. با کاهش pH درصد نگهداشت مس و روی کاهش می‌یابد. به طوریکه درصد نگهداشت در pH ۳ به ۹۰٪ نزدیک می‌شود. همچنین روند نمودارها نشان می‌دهد که در pH ۲ در دقایق ابتدایی درصد نگهداشت به طور قابل ملاحظه ای کاهش یافته است. درصد

نگهداشت در ساعات بعد روند ثابتی را طی می‌کند. نتایج حاصل نشان می‌دهد که در pH ۳ ابتدا یون‌هایی که پیوندهای ضعیف با سطح بیوچار تشکیل داده‌اند (که شامل نیروهای الکتروستاتیک می‌شوند) از سطح بیوچار جدا می‌شود و با کاهش pH به سمت ۲ یون‌هایی که پیوندهای قوی‌تری با سطح بیوچار تشکیل دادند از سطح آن جدا می‌شوند (Yong & Mulligan, 2004).



شکل ۵-۶ درصد نگهداشت مس بر روی بیوچار در pH های مختلف ۲، ۳ و ۴ در زمان های متفاوت



شکل ۵-۶ درصد نگهداشت روی بر روی بیوچار در pH های مختلف ۲، ۳ و ۴ در زمان های متفاوت

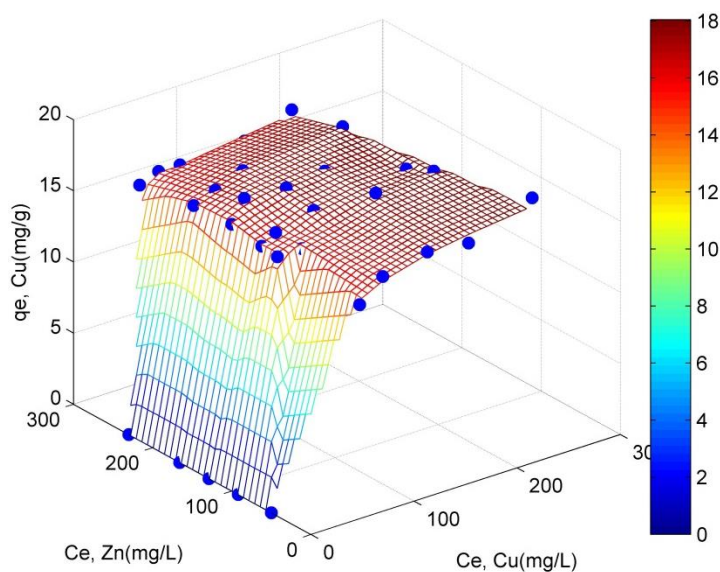
۵-۸-۹- آزمایش‌ها در سیستم دوجزئی

آزمایش‌های جذب در سیستم دو مولفه‌ای انجام شدند و نتایج این آزمایش‌ها با ایزوترم‌های چندجزئی (اصلاح شده لانگمیر، گسترش یافته لانگمیر، اصلاح شده فرنرلیچ و ایزوترم گسترش یافته فرنرلیچ) در ادامه مورد ارزیابی قرار گرفتند.

نتایج آزمایش‌ها در سیستم دوجزئی نشان داد که روی بر روی بیوجار در سیستم رقابتی جذب نشد و یون مس در غلظت‌های مختلف روی به مقدار ثابت جذب شده است.

۵-۸-۹-۱- مدل اصلاح شده لانگمیر

شکل ۵-۶۷ داده‌های آزمایشگاهی حاصل از جذب مس در حضور روی را با مدل پیش بینی شده لانگمویر اصلاح شده نشان می‌دهد. مقادیر خطا و سایر پارامترها در جدول ۵-۱۷ مشاهده می‌شود. با توجه به مقدار خطا به دست آمده و همچنین شکل ۵-۶۷ مقادیر پیش بینی شده توسط این مدل تطبیق نسبتاً خوبی با داده‌های تجربی دارد.



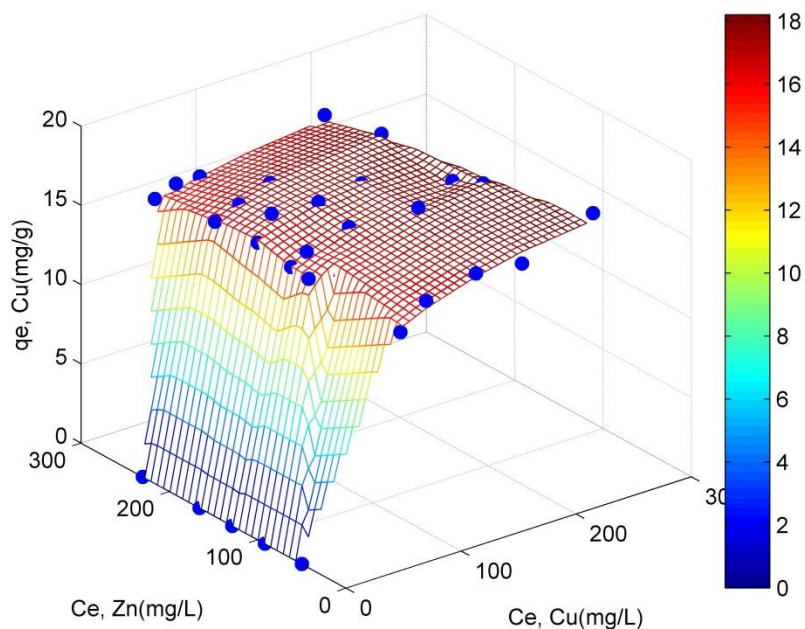
شکل ۵-۶۷ مدل ایزوترم جذب دو مولفه‌ای برای مس (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده لانگمیر)

جدول ۵-۱۷ پارامتر برهم کنش مدل اصلاح شده لانگمیر رقابتی و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.

سیستم جذب	η_1	η_2	ARE
مس - ۹۰ ppm روی	1.64	$1.57 \cdot 10^{12}$	0.83
مس - ۱۲۰ ppm روی	1.58	45.26	1.33
مس - ۱۶۰ ppm روی	1.18	23.91	0.83
مس - ۲۰۰ ppm روی	1.39	48.89	0.37
مس - ۲۷۰ ppm روی	1.52	13.28	1.04

۵-۸-۹-۲- مدل گسترش یافته لانگمیر

شکل ۵-۶۸ معرف نتایج تجربی و نتایج پیش بینی شده توسط ایزوترم چندجزئی گسترش یافته لانگمیر می باشد. ثوابت این ایزوترم و پارامتر ARE نیز در جدول ۵-۱۸ ارائه شده اند. مقادیر ARE حاکی از تطبیق داده های تجربی با مقادیر پیش بینی شده توسط مدل برای جذب مس در حضور روی بر روی بیوچار دارد.



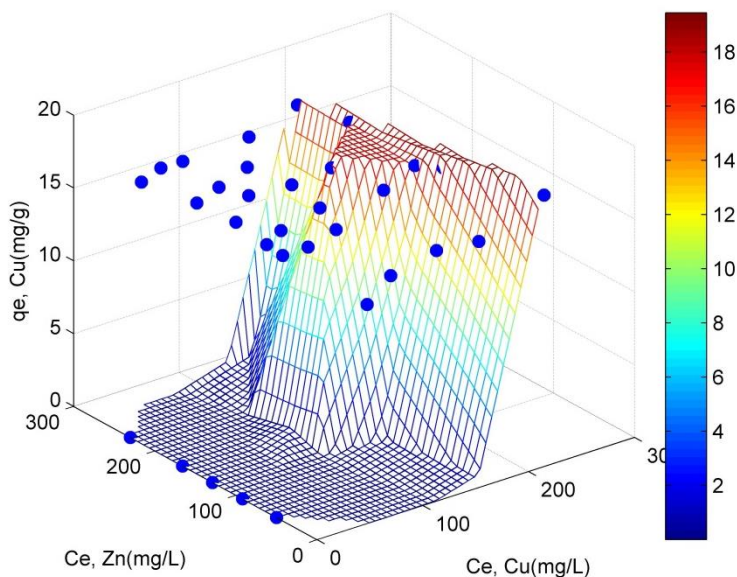
شکل ۵-۶۸ مدل ایزوترم جذب دو مولفه ای برای مس (نقاط داده های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته لانگمیر)

جدول ۵-۱۸ پارامترهای مدل رقابتی گسترش یافته لانگمیر و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.

سیستم جذب	q_{max}	$K_{EL,1}$	$K_{EL,2}$	ARE
مس - ۹۰ ppm روی	14.94	0.13	-0.03	1.19
مس - ۱۲۰ ppm روی	14.86	0.16	-0.04	1.37
مس - ۱۶۰ ppm روی	17.49	0.09	-0.008	1.06
مس - ۲۰۰ ppm روی	14.48	0.36	-0.09	0.51
مس - ۲۷۰ ppm روی	13.34	0.39	-0.11	1.96

۵-۸-۹-۳- مدل اصلاح شده فرندلیچ

شکل ۵-۶۹ مقادیر q حاصل از آزمایش را با مقادیر پیش بینی شده توسط این مدل مقایسه می کند. مقادیر ARE و همچنین شکل نشان از مناسب نبودن این مدل برای جذب مس در حضور روی بر روی بیوچار می باشد. جدول ۵-۱۹ مقادیر ARE و پارامتر ضریب رقابتی این مدل را ارائه می دهد.



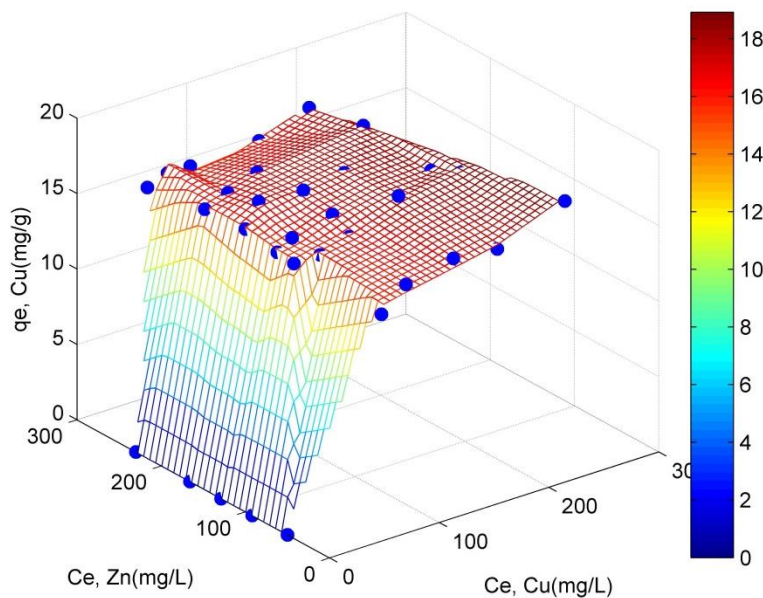
شکل ۵-۶۹ مدل ایزوترم جذب دو مولفه ای برای مس (نقاط داده های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده لانگمیر)

جدول ۵-۱۹ پارامترهای مدل رقابتی اصلاح شده فرندلیچ و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.

ARE	a_{ij}	سیستم جذب
79.9	0.002	مس - ۹۰ ppm روی
57	0.003	مس - ۱۲۰ ppm روی
74.89	0.004	مس - ۱۶۰ ppm روی
74.97	0.0029	مس - ۲۰۰ ppm روی
79.55	0.0029	مس - ۲۷۰ ppm روی

۵-۸-۹-۴- ایزوترم گسترش یافته فرندلیچ

شکل ۵-۷۰ نتایج حاصل از این مدل را با نتایج آزمایشگاهی بدست آمده برای جذب مس در حضور روی مقایسه می‌کند. سه پارامتر این مدل و مقادیر ARE در جدول ۵-۲۰ ارائه شده‌اند. شکل‌های حاصل و مقادیر ARE نشان می‌دهند که پیش بینی‌های این مدل با داده تجربی حاصل برای جذب سیستم دو جزئی با بیوچار تطابق خوبی دارد.



شکل ۵-۷۰ مدل ایزوترم جذب دو مولفه‌ای برای مس (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته فرندلیچ)

جدول ۵-۲۰ پارامترهای مدل رقابتی گسترش یافته فرندلیچ و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.

ARE	Z ₁	Y ₁	X ₁	سیستم جذب
1.01	0.01	1.42	-8.97	مس - ۹۰ ppm روی
1.12	-0.16	1.24	-9.18	مس - ۱۲۰ ppm روی
0.87	-0.74	3.41	-9.59	مس - ۱۶۰ ppm روی
0.16	-0.04	0.94	-9.10	مس - ۲۰۰ ppm روی
2.1	0.88	9.26	-7.81	مس - ۲۷۰ ppm روی

بررسی جذب مس و روی توسط بیوچار نشان می‌دهد که در جذب مس توسط بیوچار به دلیل حضور روی تغییر چندانی حاصل نشده است و روی در حضور مس جذب نشده است. که این نشان می‌دهد که انتخاب پذیری مس از روی بیشتر بوده است. رفتار مس و روی در حضور بیوچار تابع دو پارامتر، خصوصیات بیوچار و خصوصیات مس و روی است. با توجه به اینکه بیوچار در سیستم تک مولفه‌ای مس را به میزان بیشتر و روی را به مقدار کمتر جذب می‌کند نشان از قابلیت آن برای جذب مس بیشتر از روی دارد. بنابراین این واقعیت که حضور مس تاثیر منفی در جذب روی دارد را می‌توان به خصوصیات این دو مولفه نسبت داد. مطالعات زیادی این تفاوت در رفتار مس و روی را به دلیل اختلاف در الکترونگاتیویته و ثابت هیدرولیز می‌دانند (Nwachukwu, 2007).

۵-۹- شناسایی ورمی کمپوست

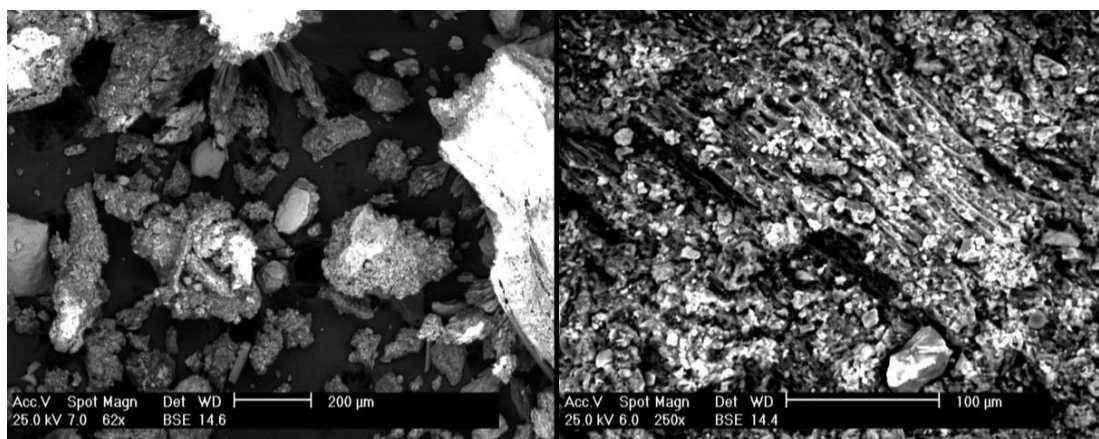
به منظور بررسی فرآیند جذب مس و روس توسط ورمی کمپوست در ابتدا به خواص سنجی این ماده پرداخته شد.

جدول ۵-۲۱ ویژگی ورمی کمپوست در این مطالعه

ورمی کمپوست	واحد	ویژگی مورد نظر
0.63	gr/cm ³	چگالی توده‌ای
8.5		pH
6.05	m ² /g	مساحت سطح ویژه
0.001	cm ³ /g	حجم کل حفرات
33.91	A	قطر متوسط حفرات

۵-۱۰- مورفولوژی سطح

مورفولوژی سطح ورمی کمپوست با استفاده از SEM مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۵-۷۱ مورفولوژی سطح ورمی کمپوست را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۷۱ مورفولوژی سطح ورمی کمپوست

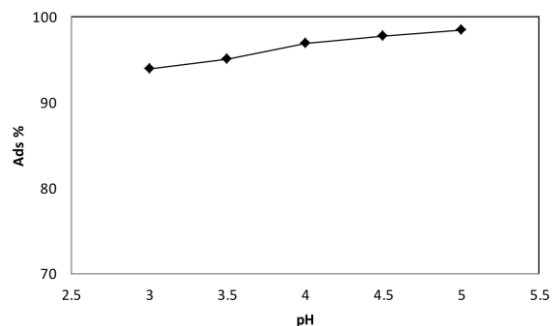
۵-۱۱- بررسی جذب مس و روی بر روی ورمی کمپوست در سیستم ناپیوسته

به منظور بررسی قابلیت جذب ورمی کمپوست برای مس و روی آزمایش‌ها در سیستم جذب ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله به بررسی تاثیر عواملی مختلف در فرآیند جذب همچون pH، گرم جاذب، غلظت اولیه محلول و زمان فرآیند جذب پرداخته شد.

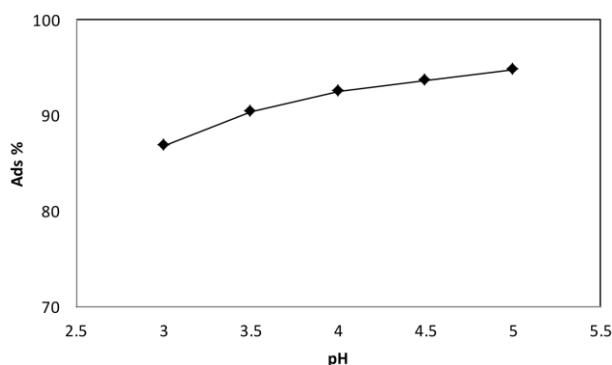
۵-۱۱-۱- تاثیر pH

جذب مس و روی متاثر از تغییرات pH هستند. تاثیر pH می‌تواند مرتبط با این واقعیت که در محیط‌های اسیدی رقابت بین یون‌های فلزی و H^+ اتفاق می‌افتد. با افزایش pH دافعه الکتروستاتیک به دلیل کاهش چگالی بارهای مثبت در روی سایت‌های جذب افزایش می‌یابد بنابراین یک افزایش در جذب فلزات دیده می‌شود. نگهداشت فلزات توسط ورمی کمپوست می‌تواند به صورت تشکیل کمپلکس، واکنش‌های الکتروستاتیک و رسوب اتفاق بیفتد.

شکل ۵-۷۲ و شکل ۵-۷۳ درصد جذب مس و روی را بر روی ورمی کمپوست در رنج pH بین ۳ تا ۵ نشان می‌دهد. که با افزایش pH از ۳ به ۵ مقدار درصد جذب مس از ۹۳ به ۹۸٪ به مقدار کمی افزایش دارد و مقدار درصد جذب روی از ۸۶ به ۹۴٪ رسیده است.



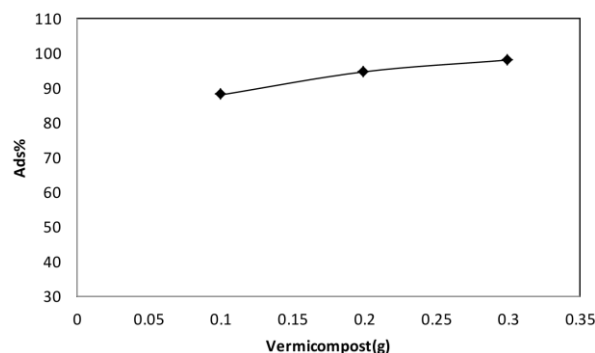
شکل ۵-۷۲ درصد جذب مس به وسیله ورمی کمپوست در pH های مختلف



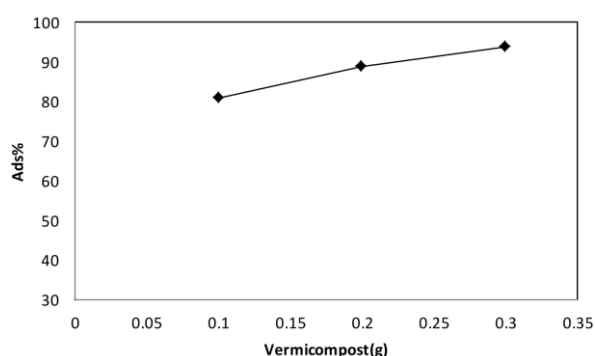
شکل ۵-۷۳ درصد جذب روی به وسیله ورمی کمپوست در pH های مختلف

۵-۱۱-۲- مقدار ورمی کمپوست

پارامتر دیگری که مورد بررسی قرار گرفت مقدار گرم ورمی کمپوست بود. مقادیر ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ گرم ورمی کمپوست برای بررسی تاثیر میزان جذب مورد استفاده قرار گرفت. با افزایش مقدار گرم ورمی کمپوست درصد جذب برای هر دو یون مس و روی E افزایش یافت. افزایش مقدار گرم جذب منجر به افزایش سطح قابل دسترس برای جذب می‌شود که در نهایت این افزایش موجب افزایش دسترسی یون‌ها به گروه‌های فعال در روی سطح می‌شود.



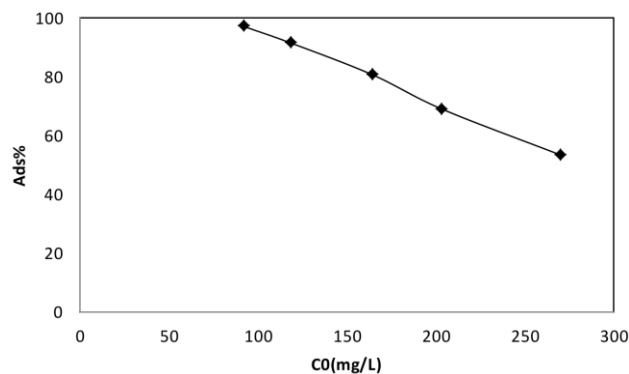
شکل ۷۴-۵ تاثیر مقدار گرم ورمی کمپوست بر درصد جذب مس و روی



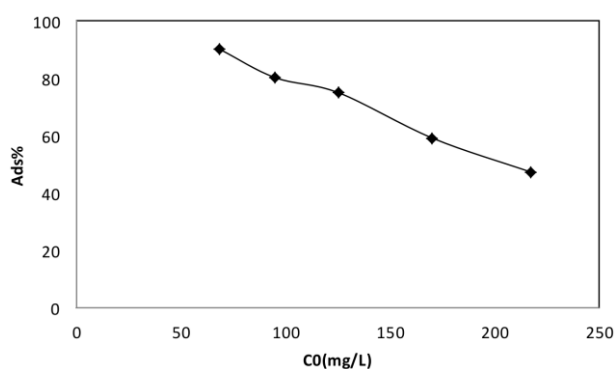
شکل ۷۵-۵ تاثیر مقدار گرم ورمی کمپوست بر درصد جذب مس و روی

۵-۱۱-۳- تاثیر افزایش مقدار غلظت اولیه مس و روی

اثرات تغییر غلظت اولیه مس و روی بر ظرفیت جذب ورمی کمپوست در شکل ۷۶-۵ و شکل ۷۷-۵ نشان داده شده است. تغییرات غلظت از ۹۰ تا ۲۷۰ میلی گرم بر لیتر برای مس و از ۷۰ تا ۲۲۰ میلی گرم بر لیتر برای روی می باشد. با افزایش غلظت اولیه مس و روی، میزان جذب کاهش یافته است. با افزایش غلظت اولیه مس و روی در محلول به صورت جداگانه، تعداد یون های موجود در محلول زیادت تر شده و رقابت برای دسترسی به محل های اتصال با ورمی کمپوست افزایش یافته است. همچنین با افزایش یون های موجود در محلول سطح جاذب سریعتر اشباع شده که می تواند منجر به کاهش فرایند جذب و در نهایت کاهش درصد جذب شود.



شکل ۷۶-۵ تاثیر غلظت اولیه مس بر درصد جذب مس بر روی ورمی کمپوست

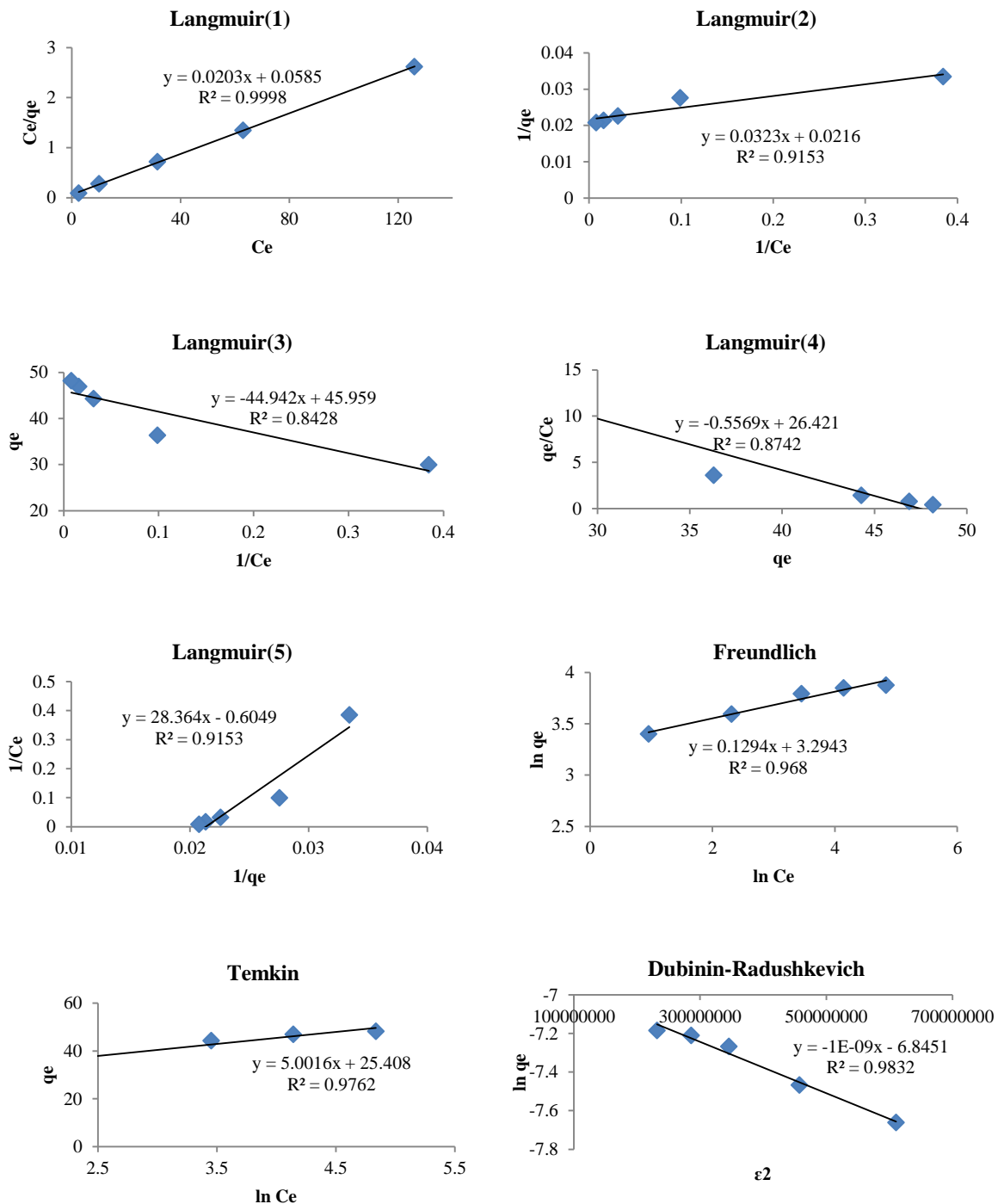


شکل ۷۷-۵ تاثیر غلظت اولیه روی بر درصد جذب روی بر روی ورمی کمپوست

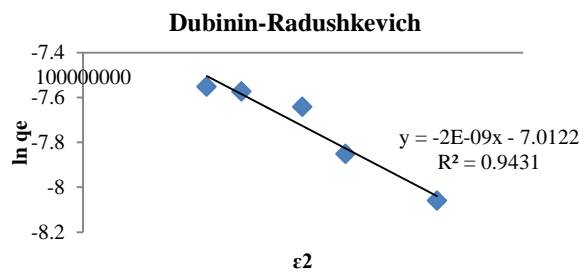
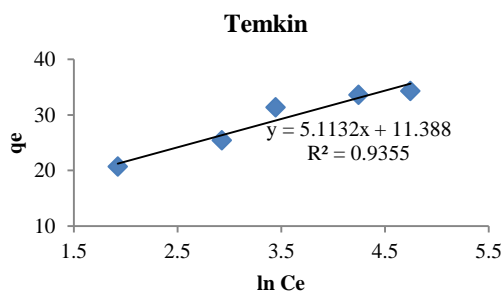
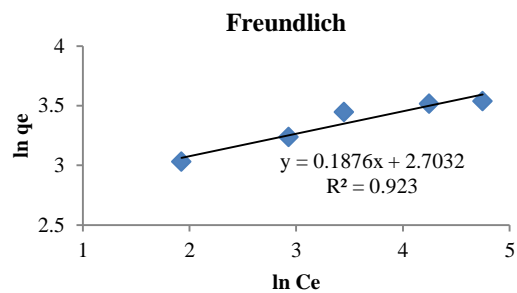
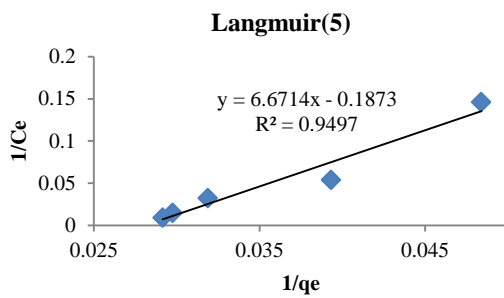
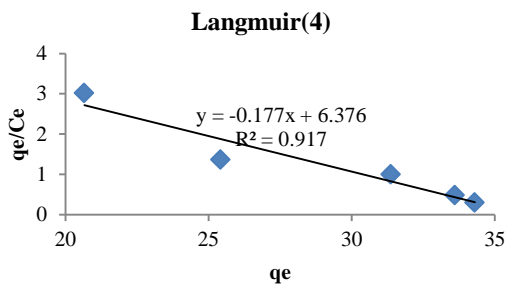
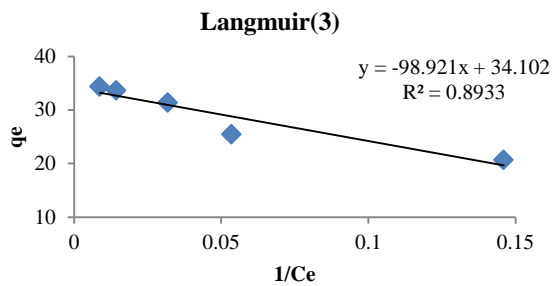
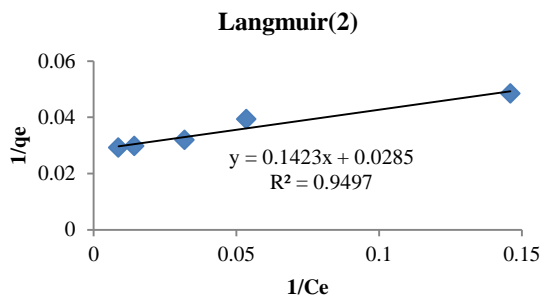
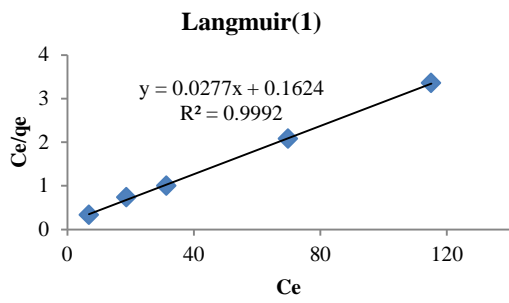
۵-۱۱-۴- ایزوترم‌های جذب مس و روی

نتایج حاصل از ایزوترم‌های جذب مس و روی بر روی ورمی کمپوست در شکل ۷۸-۵ و شکل ۷۹-۵ نشان داده شده است. ثوابت و ضرایب رگرسیون و همچنین میزان خطا این ایزوترم‌ها در جدول ۲۲-۵ ارائه گردید. نتایج حاصل نشان می‌دهند که ایزوترم لانگمویر نوع اول نسبت به سایر ایزوترم‌ها دیگر برای جذب مس بر روی ورمی کمپوست تطبیق پذیری بهتری با نتایج آزمایشگاهی دارند. این تطبیق نشان از جذب تک لایه و همچنین وجود مکانیزم‌های مختلف به خصوص مکانیزم‌های شیمیایی جذب می‌باشد. با استفاده از ایزوترم لانگمویر می‌توان حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) هر جاذب برای هر جذب شونده مورد نظر را محاسبه کرد. مقدار این پارامتر برای جذب مس با ورمی کمپوست برابر با $46/2$ میلی گرم بر گرم می‌باشد. همچنین داده‌های آزمایشگاهی بدست آمده از جذب روی بر روی ورمی کمپوست با ایزوترم‌های جذب ذکر شده، مورد بررسی قرار

گرفتند. که ایزوترم لانگمویر نوع پنجم و اول نسبت به سایر ایزوترمها برای جذب روی بر روی
 ورمی کمپوست تطابق بهتری با نتایج آزمایشگاهی دارد. حداکثر ظرفیت جذب ماکزیمم روی توسط
 ورمی کمپوست برابر با ۳۶/۱ میلی گرم بر گرم می باشد.



شکل ۵-۷ ایزوترمهای جذب مس بر روی ورمی کمپوست



شکل ۵-۷۹ ایزوترم‌های جذب روی بر روی ورمی کمپوست

جدول ۵-۲۲ مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترم جذب مس و روی بر روی ورمی کمپوست

یون روی			یون مس			
R ²	ARE%	پارامترها	R ²	ARE%	پارامترها	
						لانگمویر
0.99	3.6	q _m =36.10; K _L =0.17; R _L (0.07-0.02)	0.99	5.97	q _m =49.26; K _L =0.34; R _L (0.03-0.01)	نوع (I)
0.94	3.74	q _m =35.08; K _L =0.20; R _L (0.06-0.02)	0.91	4.32	q _m =46.29; K _L =0.66; R _L (0.015-0.005)	نوع (II)
0.89	69.26	q _m =34.10; K _L =0.01; R _L (0.58-0.31)	0.84	59.59	q _m =45.95; K _L =0.02; R _L (0.32-0.14)	نوع (III)
0.91	55.03	q _m =36.02; K _L =0.01; R _L (0.45-0.20)	0.87	4.6	q _m =47.44; K _L =0.55; R _L (0.019-0.006)	نوع (IV)
0.94	3.47	q _m =35.61; K _L =0.18; R _L (0.07-0.02)	0.91	4.45	q _m =46.89; K _L =0.60; R _L (0.017-0.006)	نوع (V)
0.92	100.43	n=5.33; K _F =14.92	0.96	76.06	n=7.72; K _F =26.95	فرندلیچ
0.93	25.76	q _m =5.11; K _T =2.22	0.97	79.58	q _m =1.84; K _T =4.59	تمکین
0.94	350.89	q _m =0.0009; D= 2.00E- 9; E=15.81	0.98	159.19	q _m =0.001; D=1.00E- 9; E=22.36	دوبینین رادشکوویچ

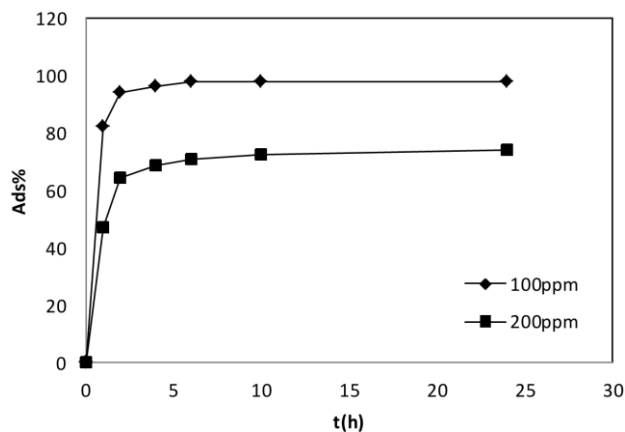
با توجه به مقادیر به دست آمده برای R_L در جدول ۵-۲۲، فرایند جذب مس و روی بر روی بیوجار مطلوب می‌باشد. همچنین نتایج حاصل از مقدار خطا و ضریب رگرسیون نشان داد که داده‌های آزمایشگاهی با مدل دوبینین رادشکوویچ تطابق خوبی ندارد.

۵-۱۱-۵- سینتیک جذب سطحی مس بر روی ورمی کمپوست

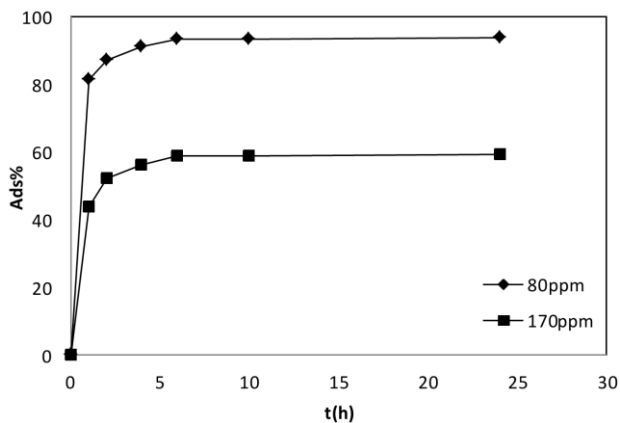
آزمایش‌های سینتیک جذب تک مولفه‌ای یون‌های مس در دو غلظت ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm در زمان‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین سینتیک جذب روی با استفاده از ورمی کمپوست در دو غلظت ۷۰ و ۱۷۰ ppm و در زمان‌های مختلف ارزیابی شد. در ادامه مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و دوم مورد ارزیابی قرار گرفتند. شکل ۵-۸۰ و شکل ۵-۸۱ درصد جذب مس و روی با غلظت‌های اولیه را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. میزان درصد جذب در ابتدای فرآیند جذب (یک ساعت اولیه) بسیار زیاد است و با گذشت زمان در ساعات بعدی درصد جذب ثابت می‌شود. مدت زمان رسیدن به تعادل ۲۴ ساعت در نظر گرفته می‌شود. درصد جذب روی در یک

ساعت در غلظت ۷۰ ppm به ۸۱٪ و در پایان ۲۴ ساعت به ۹۳٪ می‌رسد. درصد جذب روی

برای غلظت اولیه ۱۷۰ ppm در یک ساعت اول به ۴۴٪ و در نهایت به ۵۹٪ می‌رسد.

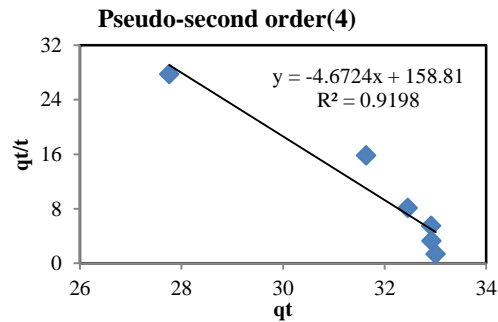
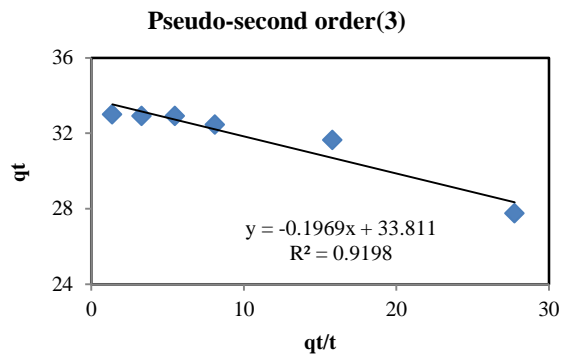
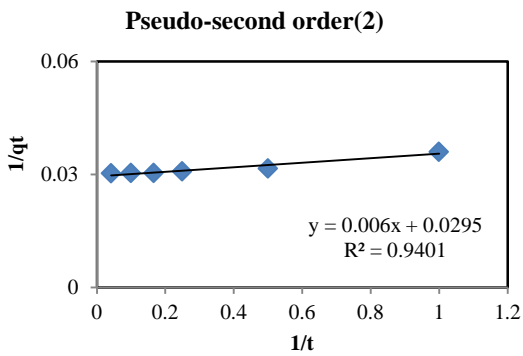
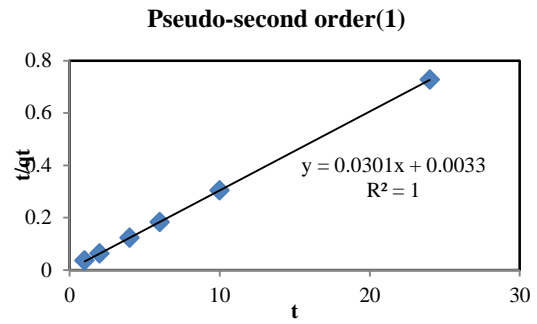
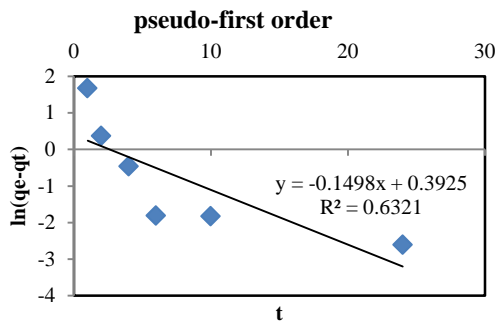


شکل ۵-۸۰ اثر زمان بر جذب مس با ورمی کمپوست

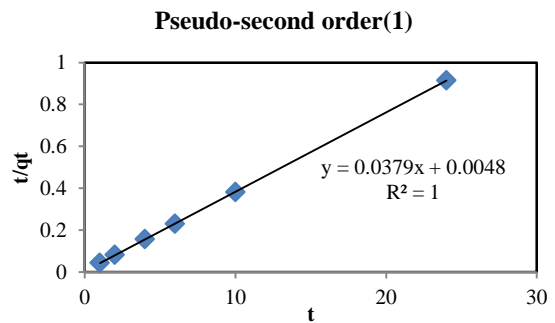
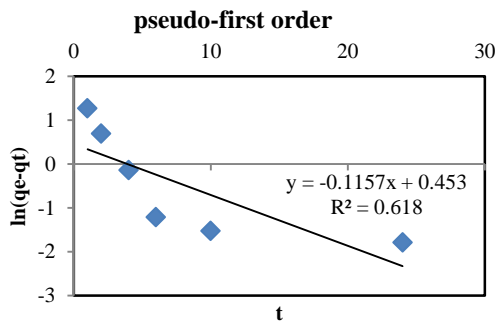


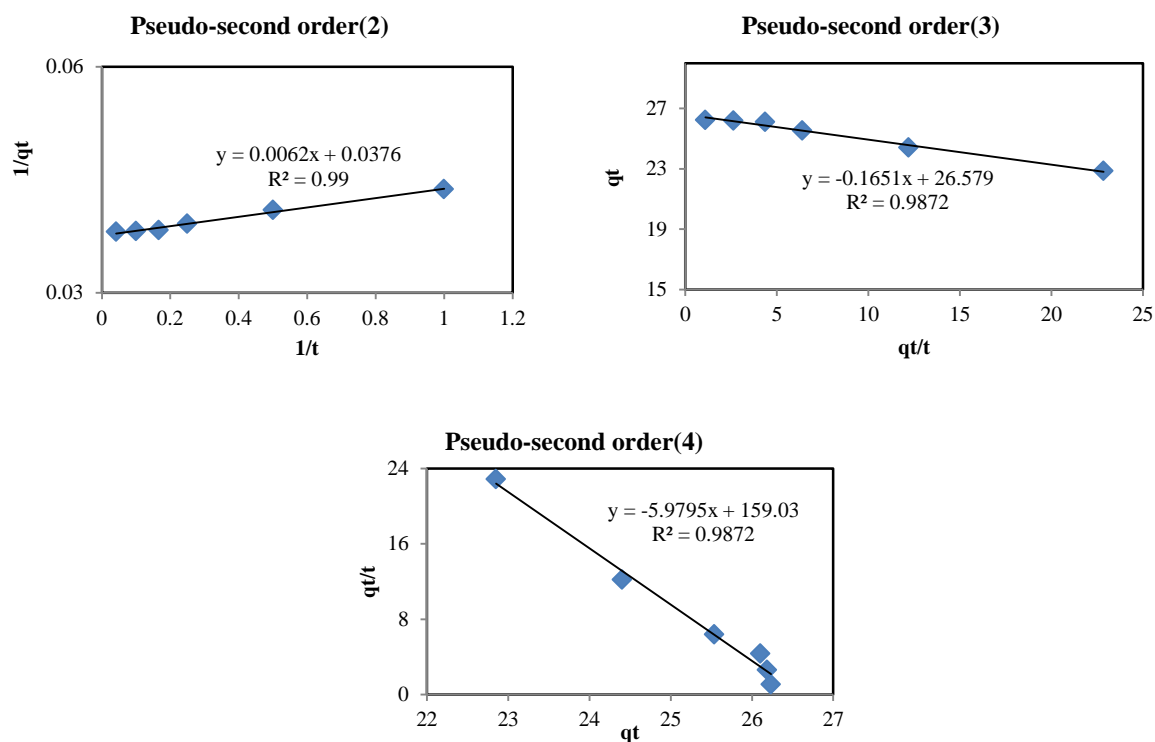
شکل ۵-۸۱ اثر زمان بر جذب روی با ورمی کمپوست

داده‌های حاصل از آزمایش‌های سینتیکی جذب مس و روی با مدل‌های ذکر شده آنالیز شدند و نتایج حاصل در شکل ۵-۸۲ و شکل ۵-۸۳ نشان داده شده‌اند. ثوابت این مدل‌ها و ضرایب رگرسیون در جدول ۵-۲۳ ارائه شده‌اند. مقادیر R^2 و همچنین مقادیر خطا نشان می‌دهد که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نوع دوم برای جذب مس و مدل سینتیکی مرتبه دوم نوع اول و دوم برای جذب روی به خوبی با داده‌های آزمایشگاهی تطابق دارد. مدل سینتیک مرتبه دوم جذب شیمیایی جذب شونده بر روی جاذب را فرض می‌کند و بنابراین امکان دارد که یون‌های مس و روی از طریق واکنش‌های شیمیایی بر روی سطح ورمی کمپوست جذب شده‌اند.



شکل ۵-۸۲ سینتیک جذب سطحی مس بر روی ورمی کمپوست





شکل ۵-۸۳ سینتیک جذب سطحی روی بر روی ورمی کمپوست

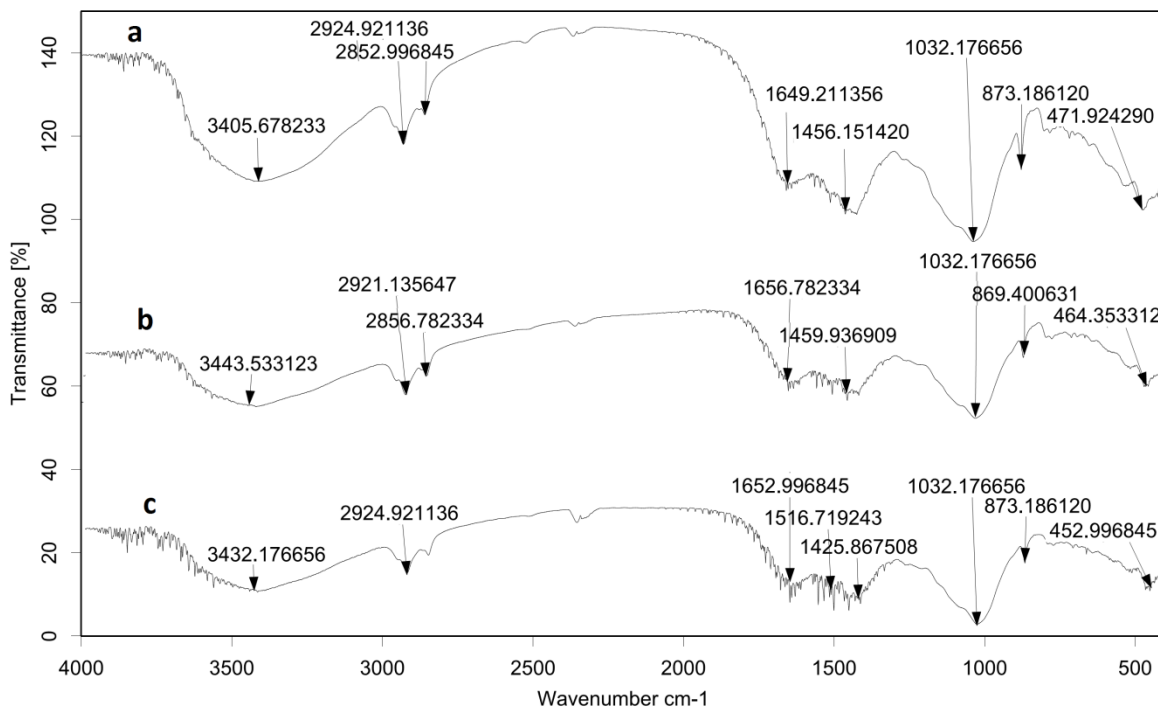
جدول ۵-۲۳ مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های سینتیکی جذب مس و روی بر روی بیوچار

یون مس		یون روی				
R ²	ARE%	پارامترها	R ²	ARE%	پارامترها	
0.61	83.26	K _{1p} =0.11 q _e =1.57	0.63	97.97	K _{1p} =0.39 q _e =0.86	سینتیک شبه مرتبه اول
						سینتیک شبه مرتبه دوم
1	0.84	K _{2p} =0.29 q _e =26.38	1	89.54	K _{2p} =0.01 q _e =23.52	نوع (I)
0.99	0.34	K _{2p} =0.22 q _e =25.59	0.94	1.32	K _{2p} =0.14 q _e =33.89	نوع (II)
0.98	0.35	K _{2p} =0.22 q _e =26.57	0.91	1.34	K _{2p} =0.15 q _e =33.81	نوع (III)
0.98	0.36	K _{2p} =0.22 q _e =26.59	0.91	1.3	K _{2p} =0.13 q _e =33.98	نوع (IV)

۵-۱۱-۶- بررسی جذب سطحی با استفاده از آنالیز FT-IR

به منظور بررسی جذب مس و روی بر روی ورمی کمپوست و همچنین شناسایی گروه‌های عاملی سطح ورمی کمپوست از نمونه‌های ورمی کمپوست قبل و بعد از جذب مس و روی FT-IR گرفته شد و نتایج در شکل ۵-۸۴ نشان داده شده است. پیک موجود در ۳۴۰۵ مربوط به گروه

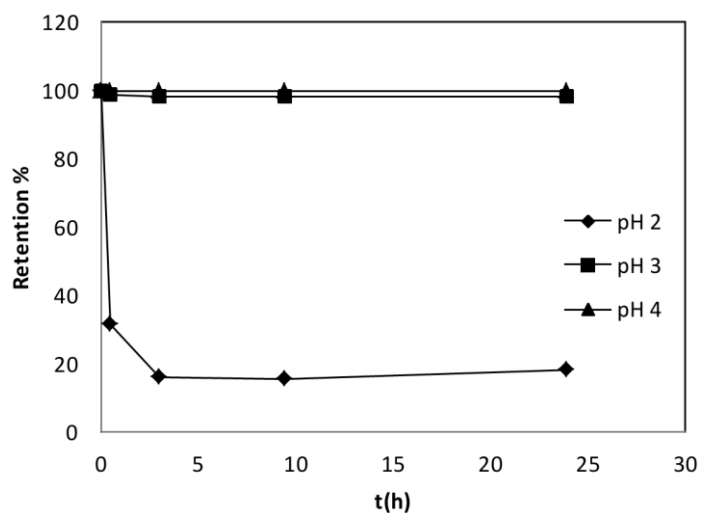
OH می‌باشد که شدت آن قبل از فرآیند جذب زیاد است. پیک‌های موجود در ۲۸۵۲ و ۲۹۲۴ cm^{-1} را می‌توان به کشش CH و CH_2 گروه‌های آلیفاتیک نسبت داد. کشش CO گروه‌های کربوکسیل یا کربونیل با ظهور پیکی در 1649 cm^{-1} مشخص می‌شود. پیک موجود در ۱۴۵۶ cm^{-1} اشاره به وجود گروه C=C دارد. پس از جذب مس در آنالیز FT-IR تغییرات زیادی در شدت پیک‌های مربوط به O-H و سایر پیک‌ها پدید آمد به طوری‌که شدت پیک‌ها در این منطقه کاهش یافته است و همچنین پیک‌ها مقداری شیف‌ت دارند. این مشاهده‌ها نشان از برهم کشش یون‌های مس با گروه‌های سطحی ورمی کمپوست دارد. در بررسی مدل‌های سینتیکی، مدل شبه مرتبه دوم بهترین تطبیق را با داده‌های آزمایشگاهی داراست و می‌توان احتمال داد که فرآیند جذب شیمیایی باشد. در جذب روی با ورمی کمپوست نیز پیک‌های گروه OH و CH به شدت کاهش یافتند و سایر پیک‌ها مقداری شیف‌ت دارند و همچنین پیک جدیدی در ناحیه ۱۵۱۶ cm^{-1} دیده می‌شود. این حالت حاکی از نقش داشتن مکانیزم‌های جذب شیمیایی در مکانیزم جذب می‌باشد. آنالیز داده‌های سینتیکی جذب روی با ورمی کمپوست نیز با مدل شبه مرتبه دوم سازگاری خوبی داشته‌اند و این نشان از نقش داشتن جذب شیمیایی در مکانیزم جذب روی با ورمی کمپوست دارد.



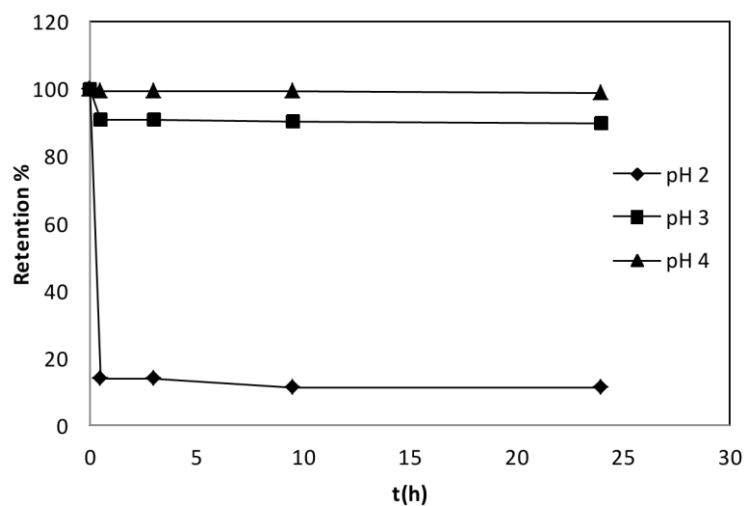
شکل ۵-۸۴ آنالیز FT-IR ورمی کمپوست قبل a و بعد از جذب مس b و روی c

۵-۱۱-۷- بررسی نگهداشت مس و روی

مقدار نگهداشت مس و روی بر روی ورمی کمپوست در pH های ۲، ۳ و ۴ مورد بررسی قرار گرفت که شکل ۵-۸۵ و شکل ۵-۸۶ درصد نگهداشت مس و روی را در pH های مختلف نشان می‌دهند. همانطور که مشاهده می‌شود در pH ۴ مقدار یون مس و روی آزاد شده از روی سطح ورمی کمپوست بسیار کم است و درصد نگهداشت مس و روی بر روی ورمی کمپوست تا مدت ۲۴ ساعت نزدیک به ۱۰۰ می‌باشد. با کاهش pH درصد نگهداشت مس و روی کاهش می‌یابد.



شکل ۵-۸۵ درصد نگهداشت مس بر روی ورمی کمپوست در pH های مختلف ۲، ۳ و ۴ در زمان های متفاوت



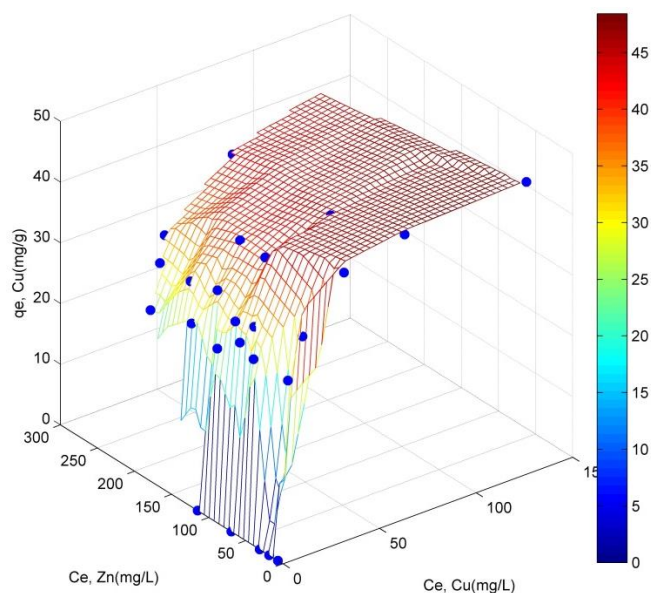
شکل ۵-۸۶ درصد نگهداشت روی بر روی ورمی کمپوست در pH های مختلف ۲، ۳ و ۴ در زمان های متفاوت

۵-۱۱-۸- آزمایش ها در سیستم دوجزئی

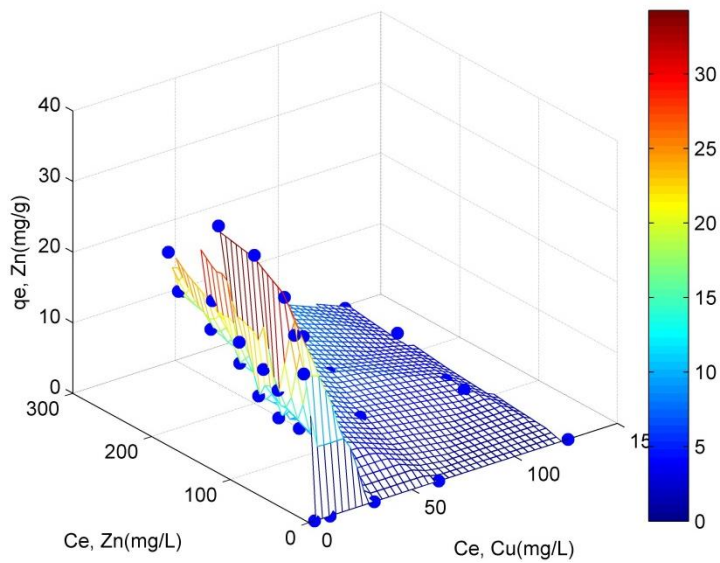
آزمایش های جذب سطحی در سیستم دوجزئی انجام شدند و نتایج این آزمایش ها با ایزوترم های چندجزئی (اصلاح شده لانگمیر، گسترش یافته لانگمیر، اصلاح شده فرنلیچ و ایزوترم گسترش یافته فرنلیچ) مورد ارزیابی قرار گرفتند

۵-۱۱-۸-۱- مدل اصلاح شده لانگمیر

شکل ۵-۸۷ و شکل ۵-۸۸ داده‌های آزمایشگاهی حاصل از جذب سطحی دو مولفه مس و روی در حضور یکدیگر را با مدل پیش بینی شده لانگمویر اصلاح شده نشان می‌دهد. مقادیر خطا و سایر پارامترها در جدول ۵-۲۴ مشاهده می‌شود. با توجه به مقدار خطا به دست آمده و همچنین اشکال مقادیر پیش بینی شده توسط این مدل تطبیق خوبی با داده‌های تجربی دارد.



شکل ۵-۸۷ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده لانگمیر)



شکل ۵-۸۸ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده لانگمیر

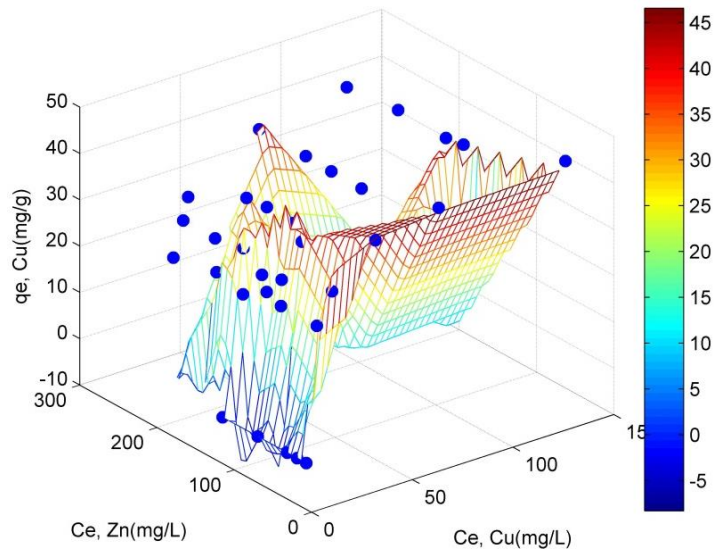
جدول ۵-۲۴ پارامتر برهم کنش مدل اصلاح شده لانگمیر رقابتی و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.

ARE	η_2	η_1	سیستم جذب
2.1	-0.40	-0.77	مس - ۹۰ ppm روی
4.79	2.2	1.7	مس - ۱۲۰ ppm روی
2.76	-1.22	-2.67	مس - ۱۶۰ ppm روی
7.31	-1.50	-2.66	مس - ۲۰۰ ppm روی
4.64	-1.52	-2.28	مس - ۲۷۰ ppm روی
3.47	6.7	1.06	روی - ۹۰ ppm مس
1.3	9.6	2.06	روی - ۱۱۰ ppm مس
4.22	1.58	0.73	روی - ۱۴۰ ppm مس
8.51	1.41	0.62	روی - ۱۹۰ ppm مس
12.13	-34.57	-1.88	روی - ۲۴۰ ppm مس

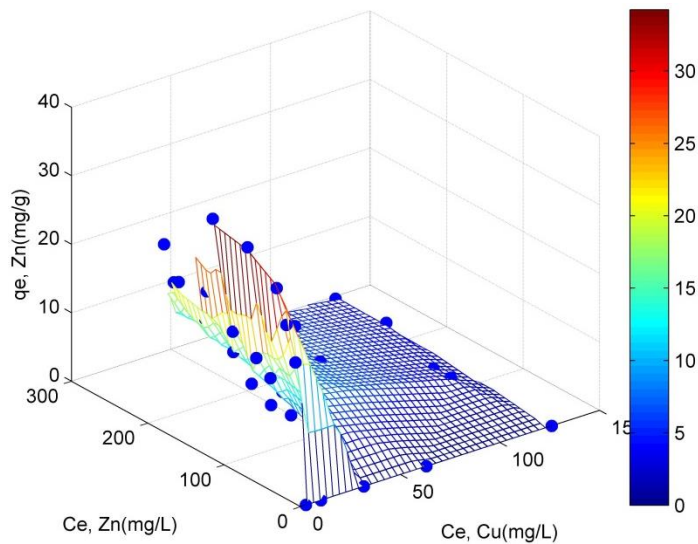
۵-۱۱-۸-۲- مدل گسترش یافته لانگمیر

شکل ۵-۸۹ و شکل ۵-۹۰ معرف نتایج تجربی و نتایج پیش بینی شده توسط ایزوترم چندجزئی گسترش یافته لانگمیر می باشد. ثوابت این ایزوترم و پارامتر ARE نیز برای هر سیستم در جدول ۵-۲۵ ارائه شده اند. مقادیر ARE حاکی از تطبیق قابل ذکر داده های تجربی با مقادیر پیش بینی شده توسط مدل برای جذب مس و روی در حضور یکدیگر بر روی خاک دارد. ثابت حداکثر

ظرفیت جذب خاک پیش بینی شده توسط این مدل نیز نشان از توانایی جذب مس در حضور یون روی بر روی خاک دارد و همچنین کاهش حداکثر ظرفیت جذب برای روی نشان می‌دهد که حضور یون های مس عامل بازدارنده برای جذب روی بوده است.



شکل ۵-۸۹ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته لانگمیر)



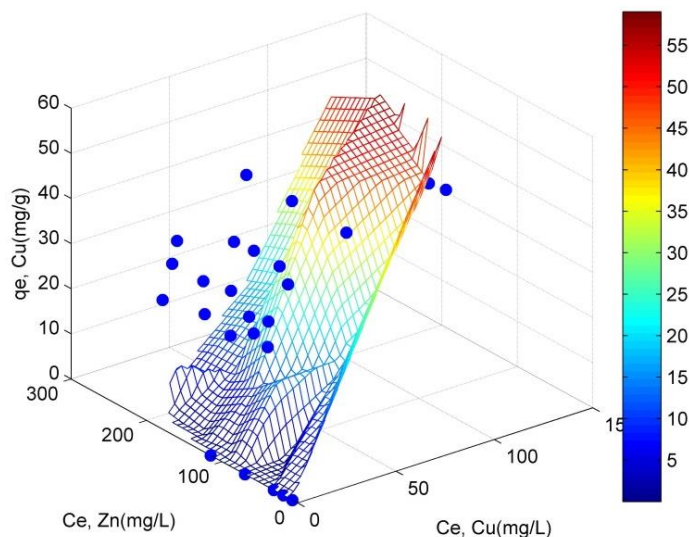
شکل ۵-۹۰ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته لانگمویر)

جدول ۵-۲۵ پارامترهای مدل رقابتی گسترش یافته لانگمیر و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.

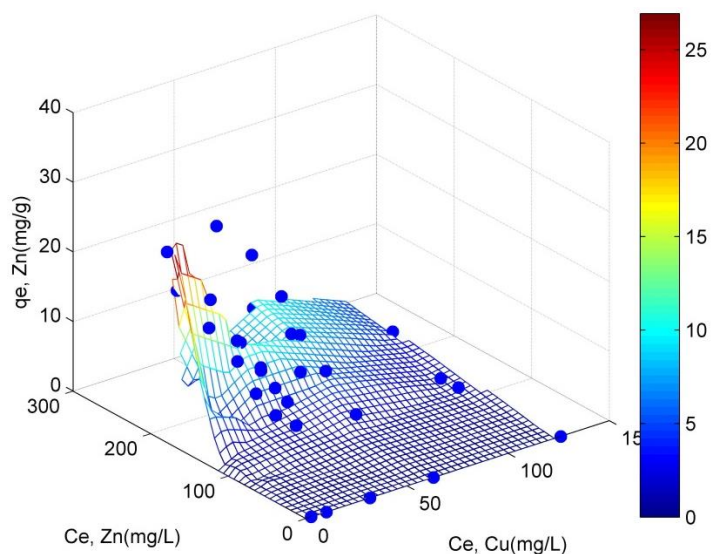
ARE	$K_{EL,2}$	$K_{EL,1}$	q_{max}	سیستم جذب
81.17	-3.702	1.54	6.45	مس - ۹۰ ppm روی
42.89	-0.0165	0.0086	6.92	مس - ۱۲۰ ppm روی
60.71	-4.474	6.432	7.66	مس - ۱۶۰ ppm روی
55.5	-0.0076	0.0104	3.17	مس - ۲۰۰ ppm روی
72.97	-6.88	28.06	4.75	مس - ۲۷۰ ppm روی
17.1	-2.75	4.11	19.32	روی - ۹۰ ppm مس
19.52	-3.68	1.06	14.27	روی - ۱۱۰ ppm مس
12.2	-1.59	-4.20	18.21	روی - ۱۴۰ ppm مس
36.24	-5.76	2.07	5.66	روی - ۱۹۰ ppm مس
3.32	-0.006	0.009	4.31	روی - ۲۴۰ ppm مس

۵-۱۱-۸-۳ مدل اصلاح شده فرندلیچ

شکل ۵-۹۱ و شکل ۵-۹۲ مقدار میلی گرم ماده جذب شده بر روی یک گرم جاذب حاصل از آزمایش را با مقادیر پیش بینی شده توسط مدل اصلاح شده فرندلیچ مقایسه می کند. مقادیر ARE و همچنین اشکال نشان از مناسب نبودن این مدل برای جذب مس و روی در حضور یکدیگر می باشد. جدول ۵-۲۶ مقادیر ARE و پارامتر ضریب رقابتی این مدل را ارائه می دهد.



شکل ۵-۹۱ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده فرندلیچ)



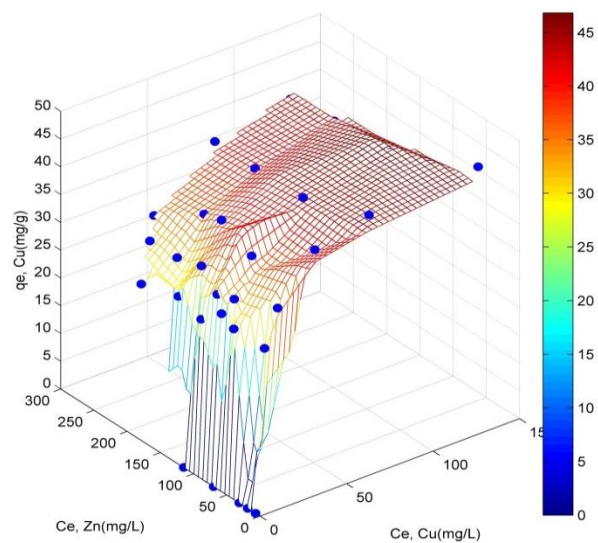
شکل ۵-۹۲ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی اصلاح شده فرنلیچ)

جدول ۵-۲۶ پارامترهای مدل رقابتی اصلاح شده فرنلیچ و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.

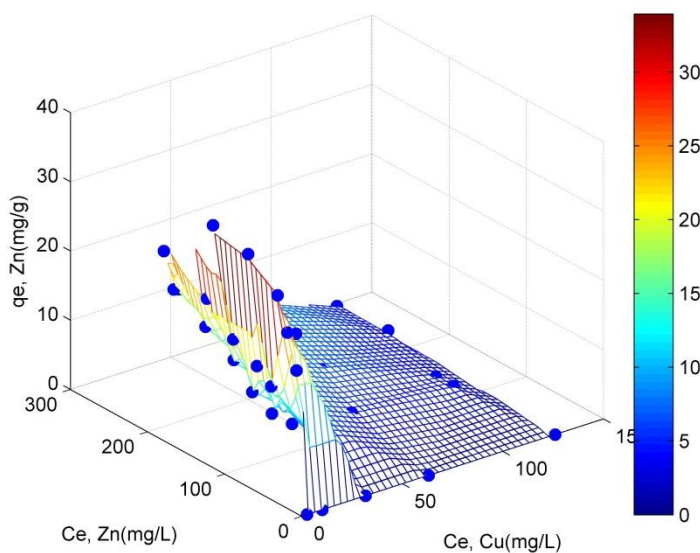
ARE	a_{ij}	سیستم جذب
70.8	0.0062	مس - ۹۰ ppm روی
59.81	0.0049	مس - ۱۲۰ ppm روی
57.6	0.0041	مس - ۱۶۰ ppm روی
65.13	0.0028	مس - ۲۰۰ ppm روی
73.69	0.0021	مس - ۲۷۰ ppm روی
75.16	0.048	روی - ۹۰ ppm مس
76.45	-0.023	روی - ۱۱۰ ppm مس
66.59	-0.009	روی - ۱۴۰ ppm مس
33.39	0.003	روی - ۱۹۰ ppm مس
32.62	0.0018	روی - ۲۴۰ ppm مس

۵-۱۱-۸-۴- ایزوترم گسترش یافته فرنلیچ

شکل ۵-۹۳ و شکل ۵-۹۴ نتایج حاصل از این مدل را با نتایج آزمایشگاهی بدست آمده برای جذب مس و روی در حضور یکدیگر مقایسه می کند. پارامترهای این مدل و مقادیر ARE در جدول ۵-۲۷ ارائه شده اند. شکل های حاصل و مقادیر ARE نشان می دهند که پیش بینی های این مدل با داده تجربی حاصل از جذب مس و روی با ورمی کمپوست تطابق نسبتاً خوبی دارد.



شکل ۵-۹۳ مدل ایزوترم جذب دوجزئی (نقاط داده های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته فرنرلیچ)



شکل ۵-۹۴ مدل ایزوترم جذب دو مولفه‌ای (نقاط داده های آزمایشگاهی و سطح پیش بینی شده به وسیله مدل رقابتی گسترش یافته فرنرلیچ)

جدول ۵-۲۷ پارامترهای مدل رقابتی گسترش یافته فرندلیچ و مقدار ARE برای هر سیستم جذب.

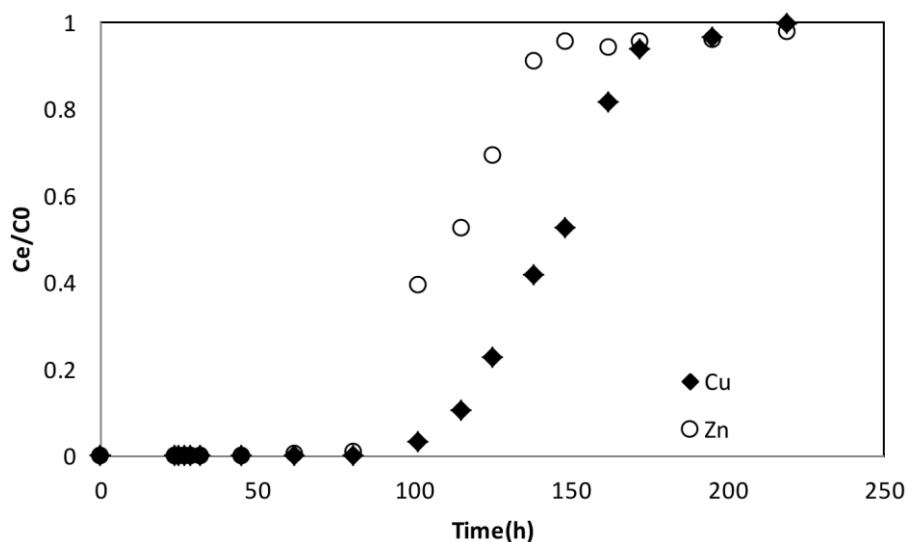
سیستم جذب	X_1	Y_1	Z_1	ARE
مس - ۹۰ ppm روی	-7.66	5	-0.41	2.41
مس - ۱۲۰ ppm روی	-7.35	4.55	-0.06	3.14
مس - ۱۶۰ ppm روی	-7.18	11.94	-0.06	4.13
مس - ۲۰۰ ppm روی	-7.57	0.47	0.19	1.84
مس - ۲۷۰ ppm روی	-7.63	10.05	-0.42	8.23
روی - ۹۰ ppm مس	-5.067	3.322	-0.184	0.55
روی - ۱۱۰ ppm مس	-4.785	10.555	0.11	0.82
روی - ۱۴۰ ppm مس	-4.64	2.4	0.85	6.32
روی - ۱۹۰ ppm مس	-4.71	46.46	-0.004	7.24
روی - ۲۴۰ ppm مس	-5.21	41.13	0.36	4.69

بررسی جذب مس و روی توسط ورمی کمپوست نشان می‌دهد که قابلیت جذب ماکزیمم مس و روی به دلیل رقابت این دو مولفه برای بدست آوردن سایت‌های جذب مناسب کاهش یافته است. با توجه به جذب بالای ورمی کمپوست در سیستم‌های تک مولفه‌ای، خصوصیات مس و روی می‌تواند بیانگر این حقیقت باشد. حضور مس و روی تاثیر منفی در جذب همدیگر دارند. آنچه که در این مطالعه قابل ذکر است الکترون‌گاتیویته بالای مس نسبت به روی و همچنین ثابت هیدرولیز نسبتاً بیشتر مس در مقابل روی است که منجر به جذب بیشتر مس نسبت به روی می‌شود. که ماتوس و آرودا در مطالعه خود نیز، خصوصیات الکترون‌گاتیویته و ثابت هیدرولیز را دلیل جذب یون‌های فلزی دانستند (Matos & Arruda 2003).

۵-۱۲- بررسی میرایی طبیعی در مقیاس ستونی

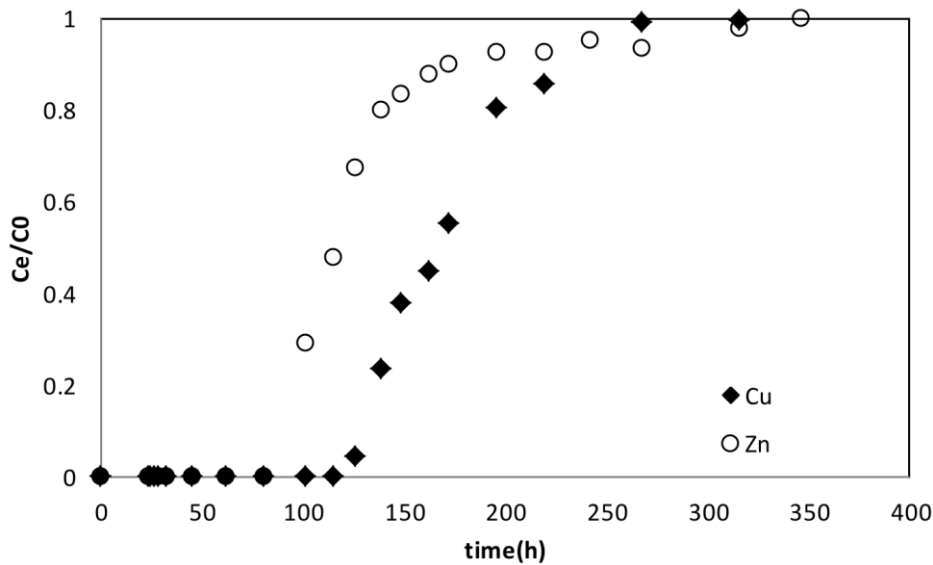
به منظور ارزیابی فرآیند میرایی طبیعی آزمایش‌ها در سیستم پیوسته در ستون انجام گرفت که سه ستون حاوی خاک منطقه، خاک حاوی بیوجار و در مرحله بعد خاک حاوی ورمی کمپوست بودند. منحنی رخنه نسبت غلظت یون را در خروجی ستون به ورودی ستون به صورت تابعی از زمان را برای ستون حاوی خاک در شکل نشان می‌دهد.

پساب مصنوعی ساخته شده با دبی 0.7 ml/min از بالای ستون وارد ستون شد و پس از عبور از ستون خاک از قسمت پایین ستون خارج شد. مدت زمان اجرای ستون حاوی خاک ۲۲۰ ساعت بود که در پایان ۲۲۰ ساعت، مقدار غلظت مس با غلظت ورودی ستون برابر شد. بعد از مدت ۱۵۰ ساعت مقدار غلظت روی ثابت شده و با مقدار اولیه آن برابر می‌شود (شکل ۵-۹۵). نتایج نشان می‌دهد که رفتار مس و روی در ستون جذب بسیار مشابه با رفتار آن‌ها در سیستم ناپیوسته است به طوری که مقدار جذب مس بسیار بیشتر از روی می‌باشد. مقدار جذب ماکزیمم مس و روی در سیستم پیوسته به ترتیب $12/3$ و $8/5$ میلی گرم بر گرم بود که مقدار آن از سیستم ناپیوسته بیشتر بوده است که این نشان از قابلیت بالاتر خاک در سیستم پیوسته نسبت به سیستم ناپیوسته دارد.



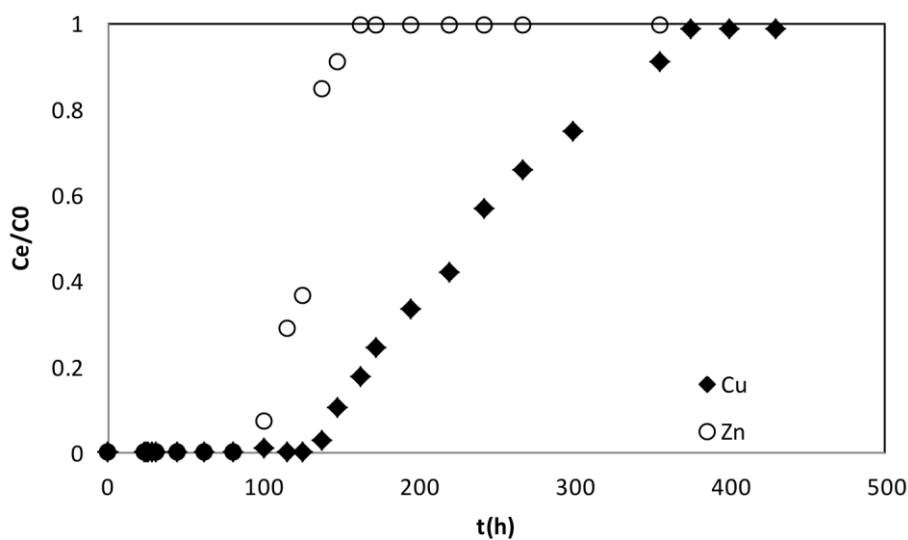
شکل ۵-۹۵ منحنی رخنه جذب یون مس و روی بر روی خاک

در مرحله بعد از بیوچار به منظور اصلاح خاک استفاده شد. مقدار غلظت مس در زمان ۲۷۰ ساعت در خروجی ستون برابر با مقدار غلظت ورودی مس می‌شود. بعد از مدت ۱۶۰ ساعت مقدار غلظت روی ثابت شده و با مقدار اولیه آن تقریباً برابر می‌شود (شکل ۵-۹۶). نتایج نشان می‌دهد که کاربرد بیوچار با خاک منجر به افزایش قابلیت میرایی خاک شده است.



شکل ۹۶-۵ منحنی رخنه جذب یون مس و روی بر روی خاک اصلاح شده با بیوچار

ورمی کمپوست برای بهبود خصوصیات خاک به میزان ۵٪ به ستون اضافه شد و آزمایش‌ها در سیستم پیوسته انجام گرفت. پس از گذشت ۳۷۵ ساعت مقدار غلظت مس در خروجی ستون برابر با مقدار غلظت ورودی مس می‌شود. همچنین بعد از مدت ۱۶۳ ساعت مقدار غلظت روی ثابت شده و با مقدار اولیه آن برابر می‌شود (شکل ۹۷-۵). نتایج نشان می‌دهد که ورمی کمپوست قابلیت بسیار بالایی در اصلاح خاک و همچنین منجر به افزایش قابلیت میرایی خاک شده است.



شکل ۹۷-۵ منحنی رخنه جذب یون مس و روی بر روی خاک اصلاح شده با ورمی کمپوست

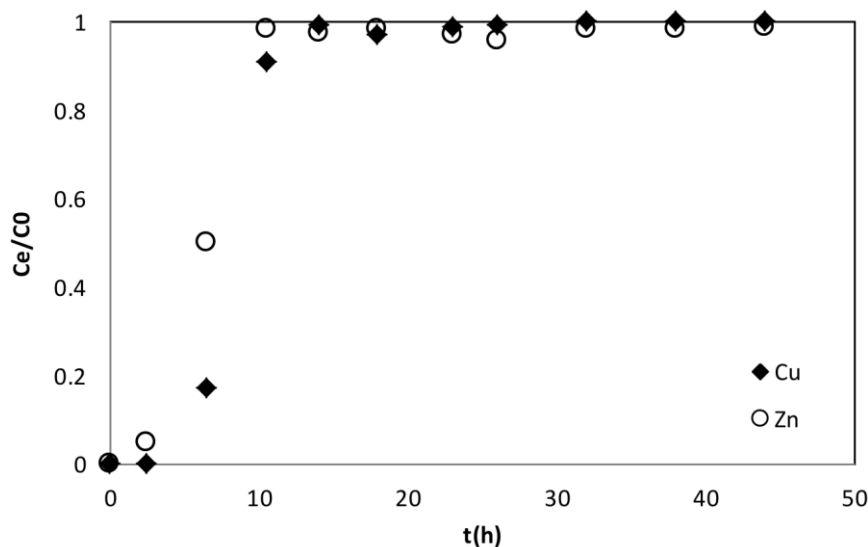
۵-۱۳- بررسی میرایی طبیعی با استفاده از پساب طبیعی

نمونه پساب اسیدی معدن در فاصله بین پایلوت و سنگ‌شکن از معدن مس سرچشمه برداشته شد و سپس مورد آنالیز قرار گرفت. از این نمونه برای آزمایش‌ها در مقیاس ستون استفاده شد. آنالیز پساب در جدول ۵-۲۸ دیده می‌شود.

جدول ۵-۲۸ آنالیز پساب نمونه برداری شده

Ca	Mg	Zn	Sr	Ni	Na	Mn	K	Cu	Co	Cd	Ca
209.17	243.06	58.31	1.39	5.6	35.2	100.38	2.34	100.78	1.93	0.66	209.17

در طی فرآیند جذب پیوسته از خروجی ستون نمونه‌برداری انجام گرفت. بعد از مدت ۱۰/۵ ساعت مقدار غلظت خروجی روی با مقدار اولیه آن برابر شد همچنین با گذشت ۱۴ ساعت غلظت مس به مقدار غلظت اولیه آن در پساب رسید (شکل ۵-۹۸).



شکل ۵-۹۸ منحنی رخنه جذب یون مس و روی پساب اسیدی معدن بر روی خاک

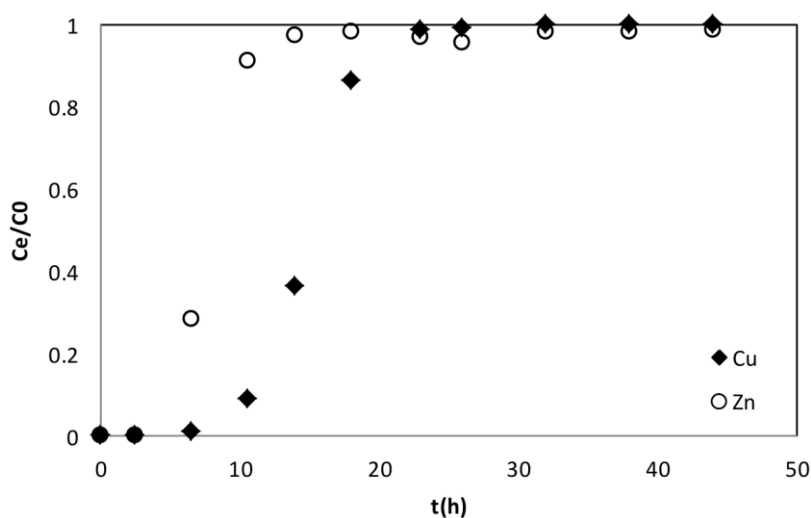
نتایج مربوط به سایر عناصر در جدول آورده شده است (جدول ۵-۲۹). غلظت کلسیم در ساعات اولیه فرآیند، افزایش چشم‌گیری داشته است که نشان از غالب بودن تبادل کاتیونی در ساعات اولیه دارد و با افزایش زمان تبادل کاتیونی کاهش می‌یابد. مقدار سدیم، پتاسیم و منیزیم نیز در ساعات اولیه افزایش نسبتاً زیادی داشتند که با مرور زمان کاهش یافتند. غلظت بالای این عناصر نیز

شاهدی بر این حقیقت است. همچنین غلظت سایر فلزات سنگین در ابتدا نسبت به غلظت اولیه پساب کاهش پیدا کردند و بعد از مدت زمانی با غلظت اولیه پساب یکسان شدند.

جدول ۵-۲۹ غلظت عناصر در طی فرآیند جذب در ستون حاوی خاک

Mg(mg/l)	Ni(mg/l)	Na(mg/l)	Mn(mg/l)	K(mg/l)	Co(mg/l)	Cd(mg/l)	Ca(mg/l)	t(h)
421.11	0.02	70.92	3.34	37.64	0.03	0.02	747.96	0
381.21	2.18	48.23	28.63	32.12	0.41	0.3	515.61	2.5
360.25	5.1	45.95	70.4	27.78	0.94	0.49	489.37	6.5
321.79	5.31	47.16	99.89	19.03	1.55	0.69	480.28	10.5
308.37	5.59	46.68	100.12	17.75	1.86	0.63	437.24	14
327.11	5.6	44.88	100.01	17.45	1.8	0.64	427.06	18
301.37	5.6	40.87	100.01	15.61	1.94	0.64	385.65	23
300.14	5.6	38.33	100.01	15.29	2.15	0.65	382.82	26
301	5.43	38.28	100.01	14.55	2.29	0.65	351.3	32
327.23	5.63	42.22	100.21	13.67	2.32	0.65	331.21	38
310.41	5.604	40.63	100.36	11.73	2.32	0.65	328.12	44

در مرحله بعد خاک با استفاده از بیوچار اصلاح شد و نتایج حاصل نشان داد که بیوچار منجر به نگهداشت بیشتر فلزات سنگین شده است. از جمله مکانیزم‌های غالب در این فرآیند با توجه به نتایج حاصل می‌توان به تبادل کانیونی و ترسیب اشاره کرد. شکل ۵-۹۹ مقدار غلظت مس و روی خروجی از ستون را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. همچنین جدول ۵-۳۰ نتایج حاصل از فرآیند جذب در سیستم پیوسته در حضور بیوچار و خاک را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد.

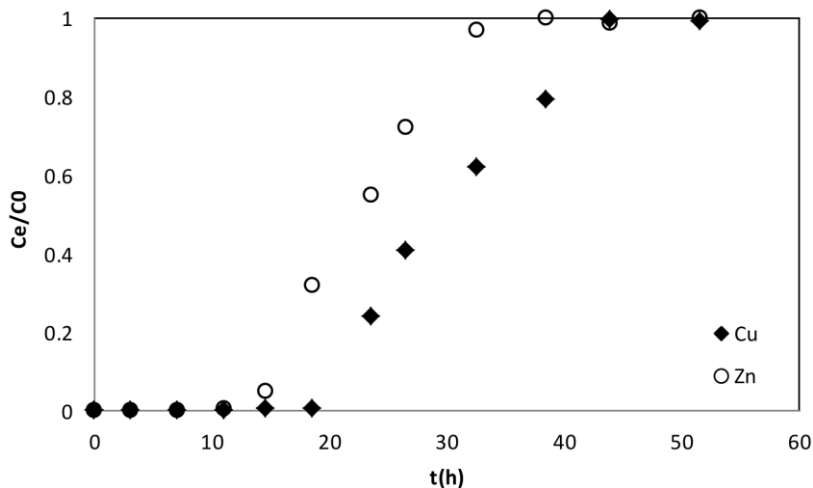


شکل ۹۹-۵ منحنی رخنه جذب یون مس و روی بر روی خاک اصلاح شده با بیوچار

جدول ۵-۳۰ غلظت عناصر در طی فرآیند جذب در ستون حاوی خاک و بیوجار

Mg(mg/l)	Ni(mg/l)	Na(mg/l)	Mn(mg/l)	K(mg/l)	Co(mg/l)	Cd(mg/l)	Ca(mg/l)	t(h)
782.193	< 0.001	79.271	0.3	83.523	< 0.001	< 0.001	790	0
770.255	0.007	49.313	2.688	49.274	< 0.001	0.005	470.25	2.5
462.727	1.741	45.185	80.536	70.467	0.201	0.211	462.72	6.5
536.746	4.43	48.807	91.691	68.754	0.41	0.428	536.74	10.5
433.544	5.145	42.968	100.328	55.697	1.002	0.615	433.54	14
445.299	5.237	43.599	110.11	48.941	1.821	0.727	445.29	18
360.662	5.674	42.517	98.837	29.09	2.235	0.654	360.66	23
283.036	5.863	37.555	100.097	20.172	2.015	0.552	283.03	26
276.071	5.97	38.095	101.085	17.293	2.081	0.552	276.07	32
288.61	5.328	40.208	100.621	15.843	2.266	0.567	288.61	38
280.412	5.366	38.895	102.345	12.939	2.283	0.557	280.41	44

در فاز نهایی این مطالعه خاک با استفاده از ورمی کمپوست اصلاح شد و نتایج حاصل نشان داد که قابلیت میرایی خاک در حضور ورمی کمپوست افزایش یافته است. مکانیزم‌های غالب در این فرآیند شامل تبادل کانیونی و ترسیب می‌باشند. شکل ۵-۱۰ مقدار غلظت مس و روی خروجی از ستون را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. همچنین جدول ۵-۳۱ نتایج حاصل از فرآیند جذب در سیستم پیوسته در حضور ورمی کمپوست و خاک را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد.



شکل ۵-۱۰ منحنی رخنه جذب مس و روی بر روی خاک اصلاح شده با ورمی کمپوست

جدول ۵-۳۱ غلظت عناصر در طی فرآیند جذب در ستون حاوی خاک و ورمی کمپوست

Mg(mg/l)	Ni(mg/l)	Na(mg/l)	Mn(mg/l)	K(mg/l)	Co(mg/l)	Cd(mg/l)	Ca(mg/l)	t(h)
301.215	0.005	283.101	0.31	210.653	< 0.001	0.002	881.321	0
216.349	0.008	235.6	1.437	179.157	< 0.001	0.005	772.713	3.08
292.014	0.009	47.526	16.66	144.162	< 0.001	0.003	840.964	7.08
311.051	1.513	42.452	83.229	101.493	0.757	0.027	768.327	11.08
316.884	4.441	41.141	108.679	70.264	1.519	0.232	667.924	14.58
369.062	4.738	45.663	126.503	63.025	1.743	0.511	620.814	18.58
318.442	4.894	40.33	138.85	38.409	1.603	0.421	466.535	23.58
319.185	5.611	42.254	159.12	30.724	1.83	0.477	534.114	26.58
338.379	5.416	43.495	182.062	28.551	2.231	0.478	556.524	32.58
314.213	5.65	45.574	168.86	22.115	2.576	0.598	491.792	38.58
299.317	5.301	44.639	152.367	15.578	2.739	0.763	424.616	44.58

مقایسه سه شکل ۵-۹۸، ۵-۹۹ و ۵-۱۰۰ نشان داد که قابلیت میرایی خاک به تنهایی برای پساب

طبیعی بسیار کم بود. همچنین اصلاح کننده ورمی کمپوست نسبت به بیوچار قابلیت میرایی خاک

را به مقدار زیادی افزایش داد.

فصل ۶- نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۶-۱- نتیجه‌گیری

در این پروژه ابتدا آزمایش‌ها در سیستم تک جزئی یون‌های مس و روی برای ارزیابی قابلیت میرایی طبیعی خاک انجام شد و در مرحله بعد کاربرد اصلاح‌کننده‌ها برای بهبود شرایط خاک مورد مطالعه قرار گرفت. مهمترین نتایج حاصل عبارتند از:

۱. خاک مجتمع مس سرچشمه قابلیت نسبتاً خوبی در میرایی یون‌های مس و روی داشت. فازهای کربناته و تبادل‌پذیر بیشترین سهم را در میرایی مس و روی به صورت جداگانه داشتند. قابلیت میرایی خاک در حضور دو یون مس و روی به مقدار بسیار کمی برای مس و به مقدار بیشتری برای روی کاهش یافت. نتایج حاصل از سیستم دو جزئی نشان داد که فاز کربناته در میرایی مس بسیار موثر و فاز تبادل‌پذیر در میرایی روی اثرگذار بود.
۲. نتایج حاصل نشان دادند که مدل سینتیکی مرتبه دوم سازگاری بسیار خوبی با داده‌های تجربی دارد. داده‌های حاصل از ایزوترم‌های تعادلی (مقادیر رگرسیون و خطا) نشان داد

جذب دو فلز با خاک، بیوچار و ورمی کمپوست سازگاری خوبی با مدل لانگمویر داشتند. حداکثر ظرفیت جذب خاک A برای جذب مس و روی برابر با ۳/۹۹ و ۳/۶۴ میلی گرم بر گرم و برای خاک E ۴/۰۲ و ۳/۸۱ می باشد. همچنین حداکثر ظرفیت جذب بیوچار برای جذب مس و روی برابر با ۱۹/۸۴ و ۱۳/۲۶ میلی گرم بر گرم است که نسبت به بیوچار-های تولید شده در شرایط مشابه از قابلیت بالایی برخوردار بود. حداکثر ظرفیت جذب ورمی کمپوست برای جذب مس و روی برابر با ۴۶/۲ و ۳۶/۱ میلی گرم بر گرم بدست آمد. این نتایج نشان از انتخاب پذیری بالاتر مس نسبت به روی برای هر دو جاذب دارد.

۳. طیف‌های FT-IR برای نمونه‌های بیوچار و ورمی کمپوست قبل و بعد از جذب و همچنین نتایج حاصل از ایزوترم‌ها و سینتیک جذب نشان‌دهنده این است که جذب این فلزات با بیوچار و ورمی کمپوست، جذب شیمیایی است.

۴. نتایج نگهداشت برای خاک، بیوچار و ورمی کمپوست نشان داد که تمامی جاذب‌ها در pH ۴ دارای درصد نگهداشت بالا نزدیک به ۱۰۰٪ بودند. با کاهش pH درصد نگهداشت در هر سه کاهش می‌یابد. همچنین نتایج نشان داد که درصد نگهداشت بیوچار نسبت به ورمی کمپوست در pH های پایین بیشتر از ورمی کمپوست است و درصد نگهداشت خاک‌ها نسبت به بیوچار و ورمی کمپوست در تمامی pH ها پایین‌تر می باشد.

۵. آنالیز SEM و نقشه توزیع دو یون مس و روی نشان از جذب آن‌ها بر روی سطح جاذب‌ها داشت.

با توجه به وجود همزمان این یون‌ها در پساب‌های معدن، در مرحله دوم آزمایش‌ها ایزوترم‌های تعادلی برای محلول حاوی یون‌های مس و روی تعیین شد. نتایج سیستم دو جزئی فلزات عبارت است از :

۶. بررسی داده های حاصل از جذب رقابتی با خاک، بیوچار و ورمی کمپوست مورد ارزیابی قرار گرفت. که برای هر فلز به دلیل وجود فلز دیگر توانایی جذب جاذبها کاهش یافته است. این کاهش نشان از رقابت هر دو فلز برای جذب بر مکانهای جذب مثبت جاذبها دارد. هم چنین با افزایش مقدار یون ثانویه میزان کاهش حداکثر ظرفیت جذب بیشتر بوده است. براساس نتایج حساسیت یونهای روی به وجود یون های مس در جذب با تمامی جاذبها بیشتر می باشد. همچنین توانایی بیوچار برای جذب روی در حضور مس بسیار کم شده است و عملاً یون روی بر روی بیوچار در حضور مس جذب نمی شود.

۷. نتایج حاصل از جذب مس و روی بر روی بیوچار نشان داد که علاوه بر رقابت یون مس در برابر روی بر سر مکانهای جذب و موفقیت آن نسبت به روی جاذب بیوچار خود نیز به صورت انتخابی به جذب مس کمک می کند و یون روی در روی سطح آن جذب نمی شود.

۸. مدل سازی ایزوترمهای چند مولفه ای انجام گرفت و نتایج نشان داد که داده های تجربی حاصل از جذب مس و روی در حضور یکدیگر با خاک با مدل های گسترش یافته لانگمیر و گسترش یافته فرنرلیچ سازگاری خوبی داشته اند. داده های تجربی حاصل از جذب با بیوچار با مدل های گسترش یافته لانگمیر، اصلاح شده لانگمیر و گسترش یافته فرنرلیچ سازگاری خوبی داشته اند. همچنین داده های تجربی حاصل از جذب با کمپوست با مدل های اصلاح شده لانگمیر و گسترش یافته فرنرلیچ سازگاری خوبی داشته اند.

در مرحله بعد به بررسی فرآیند میرایی در سیستم پیوسته پرداخته شد و در نهایت میرایی پساب اسیدی معدن از طریق ستونها مورد مطالعه قرار گرفت. که نتایج سیستم پیوسته به شرح زیر است:

۹. نتایج حاصل از عملیات میرایی در سیستم پیوسته نشان از قابلیت جذب بالای ستون حاوی ۵٪ وزنی خاک، ورمی کمپوست نسبت به ستون حاوی بیوچار و ستون حاوی خاک خالی داشت.
۱۰. نتایج حاصل از عبور پساب اسیدی معدن از روی ستون‌های خاک، خاک همراه با ورمی کمپوست و خاک همراه با بیوچار نشان داد که ظرفیت جذب در سه ستون برای مس و روی بسیار پایین‌تر از حالتی است که پساب مصنوعی از ستون‌ها عبور داده شد. همچنین زمان رسیدن به نقطه اشباع ستون‌ها در این حالت بسیار سریع‌تر اتفاق افتاد.
۱۱. قابلیت میرایی خاک به تنهایی برای پساب طبیعی بسیار کم بود. همچنین اصلاح‌کننده ورمی کمپوست نسبت به بیوچار قابلیت میرایی خاک را به مقدار زیادی افزایش داد.

۶-۲- پیشنهادها

۱. بررسی سایر مولفه‌های موجود در پساب مانند مواد آلی و بررسی تاثیر آن‌ها در فرآیند میرایی طبیعی
۲. ارزیابی سناریوهای بلند مدت ژئوشیمیایی به منظور بررسی بیشتر گونه‌های موجود در فرآیند میرایی طبیعی با استفاده از مدل‌های ژئوشیمیایی با استفاده از نرم افزار PHREEQC
۳. انجام آزمایش‌ها تحت شرایط نیتروژن به منظور بررسی دقیق‌تر مکانیزم‌های رخ داده در فرآیند میرایی و همچنین پیش بینی و مدل سازی کمپلکس‌های تشکیل شده در طی فرایند با استفاده از نرم افزارهای موجود
۴. استفاده از ترکیب بیوچار و ورمی کمپوست به منظور بهبود قابلیت خاک و همچنین بررسی تاثیر حضور این دو در کنار یکدیگر در فرآیند میرایی

۵. بررسی تداخل ایجاد شده یون های آلومنیوم و منگنز موجود در پساب برای میرایی سایر فلزات
۶. بررسی اثر رقابت مس و روی بر سینتیک جذب سطحی هر یک از آن ها
۷. تهیه و تولید بیوچار به صورت هدفمند و ارزیابی پارامترهای موثر در تولید آن برای استفاده از آن در حذف عناصر مختلف با خصوصیات مختلف
۸. با توجه به حضور غلظت بالای منگنز در پساب، کاربرد باکتری های مناسب (که منگنز به عنوان یک منبع مغذی برای آن ها به حساب می آید) به عنوان یک مولفه موثر برای میرایی پساب ها می تواند مد نظر قرار گیرد.
۹. امکان سنجی قابلیت میرایی و همچنین بررسی میرایی در کل منطقه
۱۰. نتایج به دست آمده از فرآیند میرایی طبیعی برای منطقه مس سرچشمه ارزشمند است. پیشنهاد می شود مطالعه حاضر به دلیل اهمیت آن به لحاظ زیست محیطی برای سایر معادن موجود در ایران مورد مطالعه قرار گیرد.

مراجع

اخباری زاده، ر.، (۱۳۹۱)، تعیین وضعیت آلودگی پساب معدن مس سرچشمه کرمان و حذف کروم، مس، منگنز، نیکل و کادمیوم به روش رقابتی از آن، با استفاده از نانو ذرات اکسید آهن، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه باهنر کرمان

اورندی، س.، (۱۳۸۵)، تاثیر دامپ های باطله در ایجاد زهاب اسیدی معدن مس سرچشمه، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت معلم، دانشکده علوم

دوراندیش، م.، (۱۳۸۱)، نقش هوازدگی در تولید زهاب اسیدی در معادن فعال استان کرمان، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه باهنر کرمان

دولتی ارده جانی ف.، شفایی تنکابنی س. ض.، میرحبیبی ع.، و بدیعی خ.، (۱۳۸۴)، بیوتکنولوژی، ژئوشیمی زیست محیطی مدیریت پسابها، جلد اول، پژوهشکده صنایع رنگ، تهران.

رحیمی، م.، (۱۳۸۹)، کاهش مقدار فلزات سنگین از زهاب اسیدی خروجی معدن مس سرچشمه به کمک زئولیت، کلئید و تغییرات PH، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه باهنر کرمان

کمیزی ع.، (۱۳۷۹)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "بررسی آلودگی آب رودخانه شور مجتمع مس سرچشمه"، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان

مروندی رضا، ابراهیمی زرنندی محمد جواد، بررسی تصفیه بیولوژیکی آب زهکش اسیدی معدن مس سرچشمه بر پایه عملکرد رآکتورهای ناپیوسته با عملیات متوالی (SBR)، علوم و تکنولوژی

محیط زیست، دوره دوازدهم، شماره سه، پاییز ۸۹

Abdel-Fattah T. M., Mahmoud M. E., Ahmed S. B. , Huff M. D., Lee J. W., Kumar S., (2014), Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration, **J Ind Eng**, In press

Adamson A. W., Gast A. P., (1997) "Physical Chemistry of Surfaces" John Wiley & Sons, Inc. New York.

Alloway, B., (1995) “**Heavy Metals in Soils**” 1st Edition. Blackie Academic and Professional, Glasgow.

Allison L. E., Moodie C. D., Carbonate. In: Black C. A., editor, *Methods of Soil Analysis*, Amer. Madison, WI, USA: **Am Soc Agron**, (1965) 1379–1396

Anirudhan T. S., Sreekumari S. S., (2011), Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons, **J Environ. Sci.**, 23 pp: 1989–1998

ASTM D4972 – 13, Standard Test Method for pH of Soils.

ASTM D422 - 73, Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils.

Babel S., Kurniawan T.A., (2003) “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review” **J. Hazard. Mater.** 97 pp: 219–243.

Bazin D. and Hubner H. (1969), Report, “copper deposit in Iran”, Iran Geology Survey.

Behnamfard A., Salarirad M.M., (2009), Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon, **J. Hazard. Mater.** 170: 127–133.

Bektas N., Agım B. Akman, Kara S., (2004), Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite, **J. Hazard. Mater.** B112 pp: 115–122.

Betts A. R., Chen N., Hamilton J. G., Peak D., (2013) Rates and Mechanisms of Zn²⁺ Adsorption on a Meat and Bonemeal Biochar, **Environ Sci Technol**, 47,PP 14350–14357

Bhattacharyya K. G., Gupta S. S., (2008), Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, **Adv Colloid Interface Sci** 140 pp: 114–131

Biozot H., Jowitt R., (1983) “**Using the GAB model to Construct Sorption isotherms. Physical Properties of Foods**” Applied Science Publisher, New York

Bower, C. A., Reitemeier, R. F. and Fireman, M., 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. **Soil Sci.**, 73: 251-261.

Calviño D. F., Novo C.P., Couso A. B., Periago E. L., Estévez M. A., (2010), Batch and stirred flow reactor experiments on Zn sorption in acid soils: Cu competition Original Research Article, **Geoderma**, 159: 417-424

Cheong Y.W., Min J.S. , Kwon K.S., (1998), Metal removal efficiencies of substrates for treating acid mine drainage of the Dalsung mine, South Korea, **J Geochem Explor**, 64 pp: 147–152

Chen X, Chen G, Chen L, Chen Y, Lehmann J, McBride M B., Hay A G., (2011) Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution, **Bioresource Technol** 102 pp: 8877–8884

Covelo E.F., Álvarez N., Andrade Couce M.L., Vega F.A., Marcet P., (2004), Zn adsorption by different fractions of Galician soils, **J. Colloid Interface Sci.** 280: PP 343–349.

Covelo E.F., Vega F.A., Andrade M.L., (2007), Heavy metal sorption and desorption capacity of soils containing endogenous contaminants, **J Hazard Mater** 143: 419–430

Dang VBH, Doan HD, Dang-Vu T, Lohi A. (2009) Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. **Bioresour Technol.** 100:211-19.

Derbyshire F, Jagtoyen M, Andrews R, Rao A, Martin-Gullon I, Grulke E, (2001), “**Carbon Materials in Environmental Applications**” Marcel Decker, New York.

Dias Joana M., Alvim-Ferraz Maria C.M., Almeida Manuel F., Rivera-Utrilla Jose, Sanchez-Polo Manuel, (2007) “Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review” **J Environ Manag** 85 pp: 833–846

Doung D.Do., (1998) "**adsorption analysis: equilibria and kinetics**", Imperial college press.

Drahota P, Filippi M, Ettler V, Rohovec J, Mihaljevič M, Šebek O, (2012), Natural attenuation of arsenic in soils near a highly contaminated historical mine waste dump, **Sci Total Environ**, 414 pp: 546–555

Eby, G.N, (2004). principle of environmental Geochemistry. Thompson Brooks/Cole publication, 514p.

El Nemr A, (2009), Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies, **J. Hazard. Mater.** 161 (1), 132-141

EPA (2010), Drinking Water Strategy.

EPA (1986), Method 9080, CATION-EXCHANGE CAPACITY OF SOILS (AMMONIUM ACETATE)

Evangelou VP. Pyrite chemistry: the key for abatement of acid mine drainage. In: Geller A, Klapper H, Salomons W, editors. *Acidic Mining Lakes: Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation*. Berlin: Springer; 1998. p. 197–222.

Feng D, Aldrich C, Tan H, (2000) “Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange” **Miner Eng**, 13 pp: 623-642

Foo K.Y., Hameed B.H., (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, **Chem. Eng. J.** 156: 2–10

Freundlich H., (1906), Uber die adsorption in losungen, **Z. Phys. Chem.** 57A: 385–470.

Furniss G., Hinman NW., Doyle GA., Runnells DD. (1999) “Radiocarbon-dated ferricrete provides a record of natural acid rock drainage and paleoclimatic changes” **J Environ Geol** 37, pp: 102–106.

Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., (1974), “A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical” **J. Colloid Interf. Sci.** 47, pp: 755–765.

Gleyzes, Ch., Tellier, S., and Astruc, M. (2002) “Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures” **Trend. Anal. chem.**, 21, pp: 451-467.

Goldani E., Camilo Moro C., Maria Maia S., (2013), “A Study Employing Different Clays for Fe and Mn Removal in the Treatment of Acid Mine Drainage”, **Water Air Soil Pollut** 224 pp:1401

Guo Y, Tang W, Wu J, Huang Z, Dai J, (2014) Mechanism of Cu(II) adsorption inhibition on biochar by its aging process, **J Environ Sci**, 26 pp: 2123–2130

Gutiérrez-Ruiza M.E., Ceniceros-Gómez A.E., Villalobos M., Romero F., Santiago P., (2012), Natural arsenic attenuation via metal arsenate precipitation in soils contaminated with metallurgical wastes: II. Cumulative evidence and identification of minor processes, **App Geochem**, 27 pp: 2204–2214

Hayes, M.H.B. and Swift, R.F., The chemistry of soil organic colloids, in *The Chemistry of Soil Constituents*, Greenland, D.J. and Hayes M.H.B., Eds., John Wiley & Sons, New York, 1985, 409 pp

Hizal J, Apak R, Hoell W.H. (2008), Modeling Competitive Adsorption of Copper(II), Lead(II), and Cadmium(II) by Kaolinite-Based Clay Mineral/ Humic Acid System, **Environ Prog Sustainable Energy**, 28: 493- 506

Ho Y.S., McKay G., (1998) “Sorption of dye from aqueous solution by peat” , **Chem. Eng. J.** 70 (2): 115–124.

Huang B, Li Z, Huang J, Guo L, Nie X, Wang Y, Zhang Y, Zeng G, (2014) Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil Original Research Article, **J Hazard Mater**, 264: PP 176-183

Johnson DB, Hallberg KB. (2002) Pitfalls of passive mine water treatment. **Re/Views Environ Sci Bio/Technol**, 1:335–43.

Johnson DB, Hallberg KB. (2005) “Acid mine drainage remediation options: a review” **Sci Total Environ.** 338: 3–14

Jordao C P, Bragan R, Fernandes A, Ribeiro K de L, Nascimento B de S, Priscila Barros M de, Zn(II) adsorption from synthetic solution and kaolin wastewater onto vermicompost, **J Hazard Mater** 162 (2009) 804–811

Jordao C. P., Pereira M.deGodoi, Einloft R., Santana M.B., Bellato C.R., deMello J.W.V., “Removal of Cu,Cr,Ni, Zn, and Cd from electroplating wastes and synthetic solutions by vermicompost of cattle manure,” **J Environ Sci Health A**, 37 pp.875–892, 2002.

Jordao C. P., Fialho L.L., Neves J. C.L., Cecon P.R., Mendonc E.S, and Fontes R. L. F., (2007) “Reduction of heavy metal contents in liquid effluents by vermicomposts and the use of the metal enriched vermicomposts in lettuce cultivation,” **Bioresource Technol**, 98, pp. 2800–2813.

Jordao C P, Fernandes R B A. , Ribeiro K de L, de Barros P M. , Fontes M P F. , Souza F M de P, (2010), A Study on Al(III) and Fe(II) Ions Sorption by Cattle Manure Vermicompost, **Water Air Soil Poll**, 210 pp:51–61

Kadirvelu K., Kavipriya M., Karthika C., Vennilamani N., Pattabhi S., (2004) “Mercury (II) adsorption by activated carbon made from sago waste” **Carbon** 42 pp: 745–752

Kalavathy H, Karthik B., Rose Miranda L., (2010), “Removal and recovery of Ni and Zn from aqueous solution using activated carbon from Hevea brasiliensis: Batch and column studies” **Colloid Surface B**, 78 pp: 291–302

- Kambole M.S., (2003) "Managing the water quality of the Kafue River", **Phys. Chem. Earth** 28 pp: 1105-1109
- Karlsson, S, Sandén, P & Allard, B. (1987), Environmental impacts of an old mine tailings deposit: metal adsorption by particulate matter, *Nordic Hydrology*, 18: 313-324
- Khorasanipour M., Tangestani M. H., Naseh R., Hajmohammadi H. Hydrochemistry, mineralogy and chemical fractionation of mine and processing wastes associated with porphyry copper mines: a case study from the Sarcheshmeh mine, SE Iran. **Appl Geochem.** 26 (2011) 714–730
- Kleinmann RLP, Hedin RS, Nairn RW. Treatment of mine drainage by anoxic limestone drains and constructed wetlands. In: Geller A, Klapper H, Salomons W, editors. *Acidic Mining Lakes: Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation*. Berlin: Springer; 1998. p. 303–19
- Kim, W.K., Shim, T., Kim, Y.S., Hyun, S., Ryu, C., Park, Y.K., Jung, J., (2013) Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures, **Bioresour. Technol.** 138, 266–270.
- Kimball, B., Broshears, R., Bencala, K., 1994. Environmental geochemistry of sulfide oxidation, effects of instream pH modification on transport of sulfide-oxidation products, ACS Symposium Series 550, **Am Chem Soc**, 224–243.
- Koby M., Demirbas E., Senturk E., Ince M.,(2005), “Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone” **Bioresour Technol**, 96 pp: 1518–1521
- Kołodynska D., Wnetrzak R., Leahy J.J., Hayes M.H.B., Kwapinski W., Hubicki Z., (2012), Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal, **Chem Eng J** 197:PP 295–305.
- Krauskopf, K.B., Bird, D.K., 1995. **Introduction to Geochemistry**, 3rd ed. McGraw Hill ,Inc., New York.
- LaGrega, M. D., Buckingham P.L. and Evans J. C., (1994), **Hazardous waste management**, McGraw-Hill, Inc, USA, 1146p
- Langmuir I., (1918), “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum” **J. Am. Chem. Soc.**, 40 pp: 1361-1403.

Li L, Liu F, Jing X, Ling P, Li A, (2011) “Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating resin: Isotherm and kinetic modeling” **Water Res** 45: PP 1177-1188

Lia M, Liu Q, Guo L, Zhang Y, Lou Z, Wang Y, Qian G, (2013), Cu(II) removal from aqueous solution by *Spartina alterniflora* derived biochar, **Bioresour Technol** 141 pp: 83–88

Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Sznknect S., Barthes V., Krimissa M., (2007) “Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement” **Appl Geochem**, 22 pp: 249–275

Liu Q., Gao Y., (2015) “Binary adsorption isotherm and kinetics on debittering process of ponkan (*Citrus reticulata* Blanco) juice with macroporous resins” **LWT - Food Sci Technol** 63: PP 1245-1253

Liu, Z., Zhang, F.S., Wu, J., 2010. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. **Fuel** 89, 510–514.

Liu, Z., Zhang, F.S., 2009. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. **J. Hazard. Mater.** 167, 933–939.

Lo Sheng-Fong, Wang Song-Yung, Tsai Ming-Jer, Lin Lang-Dong, (2012), “Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons”, **Chem Eng Res Des**, 90 pp: 1397–1406

Lottermoser B. G. (2007), “**Mine Wastes**”, 2nd edn, Springerlink, Berlin Heidelberg New York.

Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., Wang, S., Qiu, R., (2012). Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. **Water Res.** 46, 854–862

Madhava Rao M., Ramesh A., Chandra Rao G. P., Seshaiiah K., (2006), “Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from *Ceiba pentandra* hulls” **J Hazard Mater** 129 pp: 123–129

MacGregor D, (2000), Possible mechanisms of natural attenuation of metal-bearing waters in soils in northern climates.

MacGregor D. B., (2002), Natural attenuation of aqueous zinc in shallow soils over permafrost downslope of Galkeno 300 mine Adit, United Keno Hill mines, central

Markiewicz-Patkowska J, Hursthouse A, Przybyla-Kij H, (2005), The interaction of

heavy metals with urban soils: sorption behavior of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed brownfield deposit, **Environ Int** 31: PP 513– 521 Yukon, the University of British Columbia.

Matos G. D. and Arruda M. A. Z., (2003) “Vermicompost as natural adsorbent for removing metal ions from laboratory effluents,” **Process Biochem**, 39: pp. 81–88.

McCauley Craig A., O’Sullivan Aisling D., Milkea Mark W., Weber Paul A., Trumm

Mingcan C, Min Jangc, Sang-Hyun C, Jeehyeong K, Cannon Fred S., (2012) “A continuous pilot-scale system using coal-mine drainage sludge to treat acid mine drainage contaminated with high concentrations of Pb, Zn, and other heavy metals” **J. Hazard. Mater.** 215–216 pp: 122–128

Mohan, D., Pittman Jr., C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V., Gong, H., 2007. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. **J. Colloid Interface Sci.** 310 pp: 57–73.

Motsi T., Rowson N.A., Simmons M.J.H., (2011), Kinetic studies of the removal of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite, **Int J Miner Process** 101: 42–49

Mouni L., Merabet D., Robert D., Bouzaza A., (2009), Batch studies for the investigation of the sorption of the heavy metals Pb^{2+} and Zn^{2+} onto Amizour soil (Algeria), **Geoderma**, 154: 30-35

Nannoni F., Protano G., Riccobono F., (2011), Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in northern Kosovo, **Geoderma** 161: 63–73

Nordstrom, D.K., (1982), Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals: **in Acid Sulfate Weathering**, eds J.S. Kittrick et al., Soil Society of America, p. 37-56.

Nwachukwu, Olayinka Ibiwumi (2007), The use of organic materials as amendments in the remediation of soils contaminated by lead, copper and zinc, PhD thesis, University of Glasgow.

Patrick, W.H., Gambrell, R.P., and Khalid, R.A. (1977). Physiochemical factors regulating solubility and bioavailability of toxic heavy metals in contaminates dredge sediment. **J. Environ. Sci. Health.** Vol. 12, pp. 475 – 492.

Pereira M.G. and Arruda M.A.Z., (2003) "Vermicompost as a natural adsorbent material: characterization and potentialities for cadmium adsorption," **J Braz Chem Soc**, 14, pp.39–47.

Pickering, W.F. (1986). metal ion speciation- soil and sediments(A review). **Ore Geol. Rev.** 1, 83- 146.

Paul Epp A., (2000), Recommendations for Regulatory Implementation of Monitored Natural Attenuation at Contaminated Sites in Alberta, Thesis, Department of Civil and Environmental Engineering

Rao. C. R. M., Sahuquillo. A, Lopez Sanchez. J. F. (2008). A Review of different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials, **Water Air and Soil Poll.** 189, pp. 291- 333.

Reddi L. N. and Inyang H. I., (2000), **Geoenvironmental engineering, principles and applications**, Marcel Dekker, Inc., New York, 294p

Rios C.A., Williams C.D. b, Roberts C.L., (2008),Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites **J Hazard Mater** 156 pp: 23–35

Roy C. H., 1988, The Operation and Maintenance of Surface Finishing Wastewater Treatment Systems, William Andrew

Selection Trust Limited, (1970), Report, "Feasibility report for sarcheshmeh project of Kerman copper industries", Sarcheshmeh Copper Complex.

Seo D. C., Yu K., DeLaune R.D., (2008), Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: Batch and column experiments, **Chemosphere.** 73:PP1757-1764

Shahabpour J, Doorandish M (2007) Mine drainage water from the Sar Cheshmeh porphyry copper mine, Kerman, IR Iran. **Environ Monit Assess** 141:105–120

Sharma I.,Goyal D., (2009) Kinetic modeling: Chromium(III) removal from aqueous solution by microbial waste biomass, **J. Sci. Ind. Res.**, 68: 640- 646

Sheikhhosseini A., Shirvani M., Shariatmadari H., (2013), Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals, **Geoderma** 192: PP 249–253

Shen Z., Jin F., Wang F., McMillan O., Al-Tabbaa A., (2015), Sorption of lead by Salisbury biochar produced from British broadleaf hardwood, *Bioresource Technology*, In press

Shen, Y.S., Wang, S.L., Tzou, Y.M., Yan, Y.Y., Kuan, W.H., (2012) Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars—the effect of surface functionality, ***Bioresour. Technol.*** 104, 165–172.

Sherdrick, B.H., McKeague, J.A., (1975) A comparison of extractable Fe and Al data using methods followed in the U.S.A. and Canada, ***Can. J. Soil Sci.*** 55 pp: 77-78.

Singh S.K., (2009), Sorption and leaching characteristics of heavy metals through clay, IGC, Guntur, INDIA

Sipos P., Németh T., V. Kovács Kis, I. Mohai, (2009), Association of individual soil mineral constituents and heavy metals as studied by sorption experiments and analytical electron microscopy analyses, ***J. Hazard. Mater.*** 168 pp: 1512–1520.

Soleimani, M. Kaghazchi, T. (2008) “Adsorption of Gold Ions from Industrial Wastewater Using Activated Carbon Derived from Hard shell of Apricot Stones – An Agricultural Waste”. ***Bioresource Technol.*** 99: PP 5374-5383.

Sparks, D.L. 1995. ***Environmental soil chemistry.*** Academic Press, San Diego, CA
Sparks, D.L. (ed.). 1996. ***Methods of soil analysis: Chemical methods.*** SSSA Book Series. SSSA, Madison, WI.

Sparks, D.L., Editor. 1999. ***Soil physical chemistry,*** 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL.

Sposito G. (2008) “***The Chemistry of Soils***” Second Edition, Oxford university

Srivastava, V.C. Mall, I.D. Mishra, I.M., (2008), ”Antagonistic Competitive Equilibrium Modeling for the Adsorption of Ternary Metal Ion Mixtures from Aqueous Solution onto Bagasse Fly Ash “. ***Ind Eng Chem Res.*** 47,:PP 3129-3137.

Stoeckli H. F., (1990), Microporous carbons and their characterization: The present state of the art, ***Carbon*** 28 pp: 1-6.

Taha S., Ricordel S., Cisse I., (2011), Kinetic study and modeling of heavy metals removal by adsorption onto peanut husks incinerated residues, ***Energy Procedia*** 6: 143–152

Takeno N, (2005), Atlas of Eh-pH diagrams, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Tempkin M I, Pyzhev V (1940) Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, **Acta. Phys. Chim. USSR** 12: 327–356.

Tessier A., Campbell P. G. C., and Blsson M., (1979) “Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals,” **Anal Chem**, 51 pp: 844–851.

Tong, X.J., Li, J.Y., Yuan, J.H., Xu, R.K., (2011) Adsorption of Cu (II) by biochars generated from three crop straws. **Chem. Eng. J.** 172, 828–834

Thomas John W. Crittenden B, 1998, **Adsorption Technology & Design**, Oxford: Butterworth- Heinemann.

Thornton I., Ramsey M., Atkinson N. (1995) “**Metals in the global environment: facts and misconceptions**”, International Council on Metals and the Environment, Ottawa.

Trakal L., Sigut R., Sillerova H., Faturikova D., Komarek M., (2014), Copper removal from aqueous solution using biochar: Effect of chemical activation, **Arabian J Chem**, 7: pp 43–52

Urdaneta C., Parra L.M., Matute S., Garaboto M.A., Barros H., and Vazquez C., (2008) “Evaluation of vermicompost as bioadsorbent substrate of Pb, Ni, V and Cr for wastewaters remediation using total reflection X-ray fluorescence,” **Spectrochimica Acta B**, 63 ,pp.1455–1460.

Van Hille R.P., Boshoff G.A., Rose P.D., Duncan J.R., (1999), A continuous process for the biological treatment of heavy metal contaminated acid mine water, *Resour. Conserv. Recycl.*, 27 pp: 157–167

Vega F.A., Covelo E.F., Andrade M.L., (2006), Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics, **J Colloid Interface Sci**, 298: PP 582–592

Veli S. and Alyüz B., (2007) “Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay,” **J. Hazard. Mater.** 149: 226–233.

Waterman G. C. and Hamilton R. L. (1975) “The Sarchemeh porphyry copper deposit” **Econ. Geol.**, 70, 568-576.

Webber T.W., Chakravorti R.K., Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, **AIChE J.** 20 (1974) 228–238. WHO, 2004. Guidelines for drinking-water quality. In: Chemical Fact Sheets. World Health Organization, Geneva.

WHO, 2006. Guidelines for drinking-water quality, 1st Addendum. In: Chemical Fact Sheets. World Health Organization, Geneva.

Walkley A. J. and Black I. A., (1934) Estimation of Soil Organic Carbon by Chromic acid Titration Method, **Soil Sci.** 34 pp: 29-38.

Wang, J. Chen, C., (2009), "Biosorbents for Heavy Metals Removal and Their Future". **Biotechnol Adv.** 27,:PP 195–226.

Wang M, Faber J H., Chen W, Li X, Markert B, (2015), Effects of land use intensity on the natural attenuation capacity of urban soils in Beijing, China, **Ecotoxicol Environ Saf**, 117 pp: 89–95

Xu, X., Cao, X., Zhao, L., Wang, H., Yu, H., Gao, B., (2013) Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar. **Environ. Sci. Pollut. Res.** 20, 358–368.

Yariv S, Cross H, (1979), **Geochemistry of colloid systems for earth scientists**, Springer, Berlin Heidelberg New York.

Yasemin B., Zeki T., (2007), Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, **J Environ Sci** 19 pp: 160-166.

Yong, RN, Mulligan, CN (2004) **Natural Attenuation of Contaminants in Soils**. CRC Press, Boca Raton

Zaragoza V. M. D., Carrillo R., and Gutierrez Castorena C. M., (2011) "Lead sorption-desorption from organic residues," **Environ Technol**, 32 :pp.353–361.

Zimmerman, Amanda Jo., and Weindorf, David C. (2010). HeavyMetal and TraceMetal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures. **Int J Anal Chem.** pp. 1-7.

Abstract

Soil is as the main element is natural attenuation. The physical, chemical and biological processes that cause the reduction of the pollutants and their retention is defined natural attenuation. Natural attenuation is a sub-category of environmental sciences which has been of great attention to the scientists, industrialists and miners in the last few decades. In the current study, the attention has been concentrated on the investigation of the soil efficiency, as the main element in attenuation of the heavy metals, in the Sarcheshmeh copper mine. The soil capability in continuous and batch systems for removal of Cu and Zn ions, which are of high concentrations in the effluents of Sarcheshmeh copper mine, has been studied. Results confirm that different phases of soil were of different importance for the attenuation of target ions such that the carbonate and exchangeable phases were among the highest active phases. The maximum adsorption of Cu and Zn by various soil samples were measured 4.02 mg/g and 3.81 mg/g, respectively. Kinetic and isotherm models were studied for both Cu and Zn in the soils and the results indicated that the pseudo second order kinetic model and Langmuir isotherms show the best fit with experimental data. In addition, the results from the competitive adsorption of these ions in the presence of each other showed the Zn adsorption has experienced significant reduction. To enhance capability of soil for adsorption and retention of target ions and also to improve the soil properties, the use of amendment was taken into account. Elementary experiments were conducted to study the effects of various amendment. Based on their efficiency and production costs, two amendments, biochar and vermicompost, were utilized. The experiments were carried out using single components and two components. The adsorption capacity of biochar for Cu and Zn were 19.84 mg/g and 13.26 mg/g, respectively, which was of higher efficiency contrast to the produced biochars produced at the same conditions. In the two component system, the adsorption of Zn was significantly decreased as if in the presence of Cu, none of Zn were adsorbed on the biochar. Maximum adsorption capacity of vermicompost for Cu and Zn was obtained 46.2 mg/g and 36.1 mg/g, respectively. In two component adsorption process for vermicompost, Cu and Zn adsorption was decrease in their presence with together. These results imply higher selectivity of Cu in comparison with Zn. The investigation of Cu and Zn retention by Biochar and vermicompost indicates that the retention capacity of Biochar is higher

than vermicompost. The attenuation experiments in column for synthetic wastewaters and acid mine drainage were conducted and the findings show high capacity of soil, soil with biochar and soil with vermicompost for attenuation of synthetic wastewaters. Moreover, further investigations show a reduction in the adsorption capacity of soil column in attenuation of acid mine drainage .

Key words: Natural attenuation, Soil, Biochar, Vermicompost, Heavy metal, Acid Mine Drainage



University of Shahrood

Faculty of mining, Petroleum & Geophysics Engineering

**Investigation of Heavy Metal Removal from Acid Mine
Drainage by Natural Attenuation**

Haniyeh Jalayeri

Supervisors:

Dr. Mansour Ziaii

Dr. Mohammad Mehdi Salarirad

September 2015