

مقاله علمی-پژوهشی

ارزیابی حذف آرسنیک از آب با استفاده از کربن فعال تولید شده از پسماندهای کشاورزی گردو و بادام

فرزاد هاشم زاده^۱ - سپهر پارسا^{۲*}

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۲/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۵/۲۱

چکیده

رشد مصرف آب در سال‌های اخیر، باعث کاهش منابع آب شیرین تجدیدپذیر در کشور شده است. از این رو تامین آب از منابع غیرمتعارف یکی از راهکارهای اساسی است. استفاده از آب‌های آلوده باید با تصفیه تکمیلی همراه بوده تا استانداردهای آب شرب تامین گردد. هدف از این پژوهش، بررسی میزان حذف آرسنیک با استفاده از یک جاذب در مقیاس آزمایشگاهی است. در این مطالعه نمونه محلول آرسنیک در غلظت‌های مختلف با رقیق‌سازی محلول تترازول استاندارد ppm ۱۰۰۰ آرسنیک و آب دی‌یونیزه تهیه شده است و غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰، ۱۲۰، ۱۶۰، ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ میکروگرم بر لیتر این محلول مورد آزمایش قرار گرفت. همچنین از پودر زغال حاصل از پسماند پوست بادام و گردو به صورت حرارت دیده، بعنوان جاذب استفاده شده است. در ابتدا با اسیدشویی، کارایی و مشخصه‌های زغال را بهبود داده و پس از انجام مراحل فعال‌سازی، حذف آرسنیک از نمونه‌های فوق با جذب سطحی با استفاده از زغال اسیدشویی شده بررسی شد. پارامترهای موثر در حذف مانند زمان تماس، pH و غلظت محلول با استفاده از فرآیند بهینه‌سازی گام به گام بررسی شد. پس از تحلیل نتایج، مشخص گردید حذف آرسنیک در شرایط بهینه برابر با ۱۰۰ درصد، ظرفیت جذب برابر ۱۲۰ میکروگرم بر لیتر و pH بهینه برابر ۵ است. زمان ماند تعادلی نیز ۱۰ دقیقه است که در مقایسه با مطالعات قبلی، کاهش چشم‌گیری دارد. همچنین با رسم نمودارهای هم‌دمایی جذب لانگمویر، فروندلیش و ردلیچ-پترسون مشخص شد که فرآیند جذب از هم‌دمایی جذب لانگمویر تبعیت می‌کند.

واژه‌های کلیدی: آرسنیک، تصفیه آب، جذب سطحی، زغال پسماند کشاورزی

مقدمه

فرسایش و انحلال به آب‌های طبیعی منتقل می‌شود. آرسنیک در آب‌های طبیعی به اشکال آلی و غیرآلی وجود دارد، اما شکل غالب آن، آرسنیک غیرآلی است. یکی دیگر از منابع بزرگ آرسنیک زائدات باقی مانده از معادن است. آرسنیک بصورت محصول فرعی در فرآیند تصفیه مس، طلا، سرب، بصورت فضولات معدنی انباشته می‌شود. آرسنیک از آلاینده‌های بسیار سمی رایجی است که هم به طور طبیعی و هم در پساب‌های انسانی باعث آلودگی آب می‌شود. آرسنیک با ایجاد اختلال در سیستم عصبی، گردش خون، گوارش و پوست، سلامتی انسان را تهدید می‌کند به طوری که در مسمومیت‌های حاد باعث مرگ افراد می‌شود (۱).

استفاده از آب‌های سطحی و زیرزمینی آلوده به آرسنیک جهت آبیاری مزارع کشاورزی باعث افزایش غلظت این آلاینده در خاک شده و انتقال آن به بخش‌های مختلف گیاه را افزایش می‌دهد که در نتیجه منجر به مختل شدن رشد طبیعی گیاه با علائم سمیتی نظیر کاهش بیوماس ریشه و ساقه، کاهش سطح فتوسنتز و غیره می‌شود (۲).

آلودگی منابع آب به آرسنیک به عنوان یک مشکل جهانی مطرح است. آرسنیک یکی از عناصر طبیعی است که بصورت گسترده‌ای در پوسته زمین توزیع یافته است. این عنصر معمولاً بصورت ترکیباتی با اکسیژن، کلر یا گوگرد که عموماً شامل ترکیبات غیرآلی آرسنیک است، یافت می‌شود. ترکیبات آلی آرسنیک نیز با هیدروژن و کربن‌ها شکل می‌گیرد. آرسنیک در آب آشامیدنی به طور طبیعی وجود دارد، به نحوی که از صخره‌ها و خاک‌های آهکی نشأت گرفته و از طریق

۱- دانشجوی دکترای مهندسی محیط زیست گرایش آب و فاضلاب، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران
۲- کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران، دانشکده محیط زیست
(*) نویسنده مسئول:
Email: sepehrparsa@ut.ac.ir
DOI: 10.22067/jsw.v34i4.85942

حلال، تصفیه هوا به ویژه در رستوران‌ها، صنایع غذایی و شیمیائی است. (۳)

ونگ و همکاران (۲۱) حذف آرسنیک با استفاده از کیتوسان اشباع شده با ذرات نانومغناطیس را مطالعه و گزارش کرده‌اند. ویتلا-رودریگز و رندل مندر (۲۰) از کربن فعال اصلاح شده برای حذف آرسنیک استفاده کرده‌اند. سطح کربن فعال در این مطالعه برابر ۶۳۲ تا ۱۰۱۱ مترمربع بر گرم بوده و حداکثر میزان جذب آرسنیک ۳۷۰ تا ۱۲۵۰ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است. در این مطالعه با افزایش pH از ۶ به ۸ میزان حذف ۳۲ درصد کاهش یافته است که نشان می‌دهد میزان حذف آرسنیک در مقادیر پایین pH موثرتر است.

میرحسینی و همکاران (۱۳) از میکروذرات هیدروکسی آپاتیت برای حذف آرسنیک در آب در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر استفاده کرده‌اند. راندمان حذف برای در شرایط بهینه عملکرد سیستم، تا حدود ۶۲ درصد بوده است. همچنین فروتن و مصطفی‌پور (۹) اثر مقادیر جاذب بر کارایی جذب آرسنیک با پودر پوست درخت کاج در pH مساوی ۷ و دوز جاذب‌های (۱، ۳، ۵ و ۶ گرم بر لیتر) را بررسی کرده و نتایج آن‌ها نشان داده که با افزایش مقدار جاذب از ۱ به ۶ گرم در لیتر، مقدار حذف از ۵۵/۹ تا ۷۲/۱ درصد افزایش یافته است.

همانطور که ذکر گردید با توجه به افزایش نیاز آبی و محدودیت منابع و در نتیجه لزوم تامین آب از منابع غیر متعارف و نیز هزینه‌های بالای انتقال آب و آسیب‌های تخلیه پساب آلوده به محیط زیست، لازم است برای تصفیه و بهره برداری مجدد از این منابع نامتعارف چاره‌ای اندیشیده شود. یکی از روش‌های پایدار و سازگار با محیط زیست برای این هدف، حذف آلاینده‌ها با استفاده از پسماندهای طبیعی کشاورزی است. در این مطالعه کربن فعال شده از پسماندهای کشاورزی گردو و بادام برای حذف آرسنیک از آب مورد مطالعه قرار می‌گیرد. مطالعاتی که تاکنون در زمینه حذف آرسنیک از آب صورت گرفته اغلب زمان بیشتری برای حذف نیاز بوده است که این در مرحله تصفیه تکمیلی هزینه‌بر است. همچنین با توجه به این که از یک پسماند جهت حذف یک آلودگی استفاده می‌شود خود یک نقطه قوت بشمار می‌رود.

مواد و روش‌ها

این تحقیق یک مطالعه آزمایشگاهی است در سال ۱۳۹۵ در پردیس فنی مهندسی شهید عباسپور دانشگاه شهید بهشتی انجام شده است. در این تحقیق زغال به روش فیزیکی - شیمیایی فعال سازی و فرآوری شده و سپس زغال فرآوری شده تحت آزمایش‌های مختلف از قبیل SEM برای تعیین مورفولوژی، شکل و بررسی ریز ساختارها، FT-IR (طیف سنجی مادون قرمز) برای تجزیه و شناسایی پلیمرها و برخی افزودنی‌های آن‌ها، XRD (طیف سنجی پراش پرتو ایکس)

سازمان جهانی بهداشت^۱ مقدار ۱ میکروگرم بر لیتر را به عنوان مقدار رهنمود نظارتی برای میزان آرسنیک در آب شرب و برای تخلیه پساب به آب‌های سطحی و زیرزمینی و کشاورزی ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر وضع کرده است (۲۲).

بحران کمبود آب در کشور به دلیل افزایش تقاضای مصرف در بخش‌های صنعت، کشاورزی و خانگی به یکی از مهمترین مسائل تبدیل شده است. افزایش مصرف به همراه خشکسالی‌های اخیر موجب کاهش شدید منابع آبی شده و در نتیجه تامین آب از منابع غیرمتعارف مانند پساب، منابع آب سطحی و زیرزمینی آلوده، آب‌های شور و لب شور مورد توجه قرار گرفته است. از میان منابع متنوع آب‌های غیرمتعارف، استفاده از پساب تولیدی در بخش‌های مختلف شهری، صنعتی و کشاورزی به عنوان منبعی پایدار برای مدیریت بحران آب به عنوان راهکاری استراتژیک مورد توجه است.

روش‌های متعددی در تصفیه آب وجود دارد که قادرند مقادیر آرسنیک را در آب و پساب به حد مجاز برسانند؛ از جمله شناورسازی با هوای محلول، اسمز معکوس، الکترولیز، انعقاد و لخته‌سازی، ترسیب شیمیایی، جذب سطحی، فرآیندهای تبادل یونی و ... که هر کدام بنا به شرایط استفاده مزایا و معایب خاص خود را دارند (۸).

یکی از روش‌های بهینه برای حذف فلزات سنگین از آب، جذب سطحی به وسیله جاذب‌های ارزان و طبیعی است که به دلیل سادگی و کارایی بالا در حذف فلزات سنگین و بسیاری از مواد ریزآلاینده نوظهور مورد توجه قرار گرفته است (۴، ۶).

در تصفیه آب آشامیدنی، از فرآیند جذب برای حذف ترکیبات مولد طعم و بو، مواد شیمیایی آلی سنتتیک (SOCs^۲)، مواد آلی مولد رنگ، محصولات جانبی گندزدایی (DBPs^۳)، پرکلرات، آرسنیک و سایر فلزات سنگین استفاده می‌شود. (۱۰)

در این فرآیند، هر جامدی که تمایل به جذب محیط سیال روی سطحش داشته باشد یک جاذب محسوب می‌شود. ظرفیت جذب، گزینش‌پذیری، قابلیت تولید مجدد، سینتیک، سازگاری و هزینه مهم‌ترین مشخصه جاذب است.

جاذب‌ها در سه دسته معدنی، آلی و بیوجاذب‌ها تقسیم می‌شوند. یکی از جاذب‌های بسیار معروف و مورد استفاده، کربن فعال است و به گروهی از مواد کربنی با تخلخل و سطح داخلی بالا اطلاق می‌شود که در مقایسه با جاذب‌های غیرآلی مانند زئولیتیک، ماده منحصر به فرد هستند. کاربرد مهم و قابل اهمیت آن‌ها در جداسازی بو، رنگ، مزه‌های غیردلخواه از آب در عملیات‌های خانگی و صنعتی، بازیافت

- 1- World Health Organization
- 2- Synthetic Organic Chemicals
- 3- Disinfection By-Products

زغال چندین بار با آب دی‌یونیزه شستشو داده شده تا ناخالصی‌هایی از قبیل گرد و غبار و سایر مواد شیمیایی احتمالی از سطح زغال پاک شود.

روش انجام آزمایش‌ها به صورت گام به گام بوده و پس از بهینه کردن هر پارامتر و با ثابت نگه داشتن پارامترهای دیگر آزمایش‌ها صورت می‌گیرد تا به ترتیب تمام پارامترها بهینه شود. آزمایش اول برای بدست آوردن زمان ماند بهینه با محلول‌هایی با غلظت ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر آرسنیک در pH برابر ۷ و با غلظت ۰/۳ گرم بر لیتر در مدت زمان‌های تماس ۱، ۳، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ دقیقه، مقدار جذب بدست می‌آید. در مرحله بعدی با زمان ماند بهینه بدست آمده از مرحله قبلی، برای به دست آوردن pH بهینه نمونه‌ها، pH های ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹ با استفاده از سدیم هیدروکسید، اسیدکلریدریک و اسید فسفریک تهیه گردید. پس از به دست آوردن pH بهینه، غلظت بهینه نیز بررسی شد، بدین منظور نمونه‌های با غلظت‌های بسیار پایین تا ۱۲ برابر حد مجاز (۱۰ میکروگرم بر لیتر) یعنی ۰/۵، ۱/۰، ۲/۰، ۴/۰، ۸/۰، ۱۲/۰، ۱۶/۰، ۲۰/۰ و ۴۰/۰ میکروگرم بر لیتر با pH بهینه و در مدت زمان بهینه مورد آزمایش قرار گرفت. آخرین مرحله از آزمایش‌های جذب مربوط به مقدار غلظت جاذب بوده که با شرایط بهینه قبلی بدست می‌آمد. جاذب در وزن‌های ۰/۰۲، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ گرم بر لیتر به محلول اضافه و آزمایش صورت گرفت. همچنین از عوامل مهم در فرآیند جذب، همدامی‌های جذب است که رابطه‌های ریاضی‌اند که میزان ماده جذب شده روی سطح را نشان می‌دهند. همدامی‌ها معمولاً با در نظر گرفتن مکانیسم‌های جذب و با اندازه‌گیری داده‌ها و استفاده از تجزیه و تحلیل رگرسیون بدست آمده‌اند. در این پژوهش سه همدامی مهم لانگمویر، فروندلیش و ردلیچ-پترسون مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین در فرآیندهای جذب سطحی، یکی از هدف‌های مهم، افزایش بازده جذب است. برای این منظور می‌بایست سازوکار جذب تعیین گردد. یکی از راه‌های تعیین سازوکار جذب، مطالعات سینتیکی فرآیند است. بدین منظور، دو مدل واکنش شبه مرتبه اول و واکنش شبه مرتبه دوم بررسی می‌شوند.

نتایج

به منظور شناسایی و تعیین مشخصه‌های شیمیایی زغال فعال شده فیزیکی - شیمیایی (حرارت دیده و اسیدشویی شده) و همچنین مقایسه و بررسی اثرات اسیدشویی بر این مشخصه‌ها، آزمون‌های XRD، FT-IR، BET و SEM انجام شد. بر اساس نتایج آزمایش XRD، که در شکل ۱ مشخص است، با توجه به نمودار با فعال سازی چند پیک ضعیف در زغال به وجود آمده که نشان‌دهنده تغییر در ساختار زغال پس از فعال سازی است.

برای آنالیز ترکیبی و مشخصه‌یابی ساختار بلوری مواد، و BET^۱ برای اندازه‌گیری سطح ویژه، قطر، حجم و توزیع سایز حفره‌های ماده قرار گرفته است. پس از انجام این آزمایش‌ها، آزمایش‌ها بر روی حذف آرسنیک به وسیله زغال فراوری شده انجام گرفت و تأثیر شرایط مختلف آزمایشگاهی بر روی مقدار حذف بررسی گردید.

دستگاه‌های مورد استفاده در مرحله فراوری زغال، شامل آون، گرم‌کن و همزن مغناطیسی، ترازوی دیجیتال و pH متر است. مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده برای آزمون‌های مشخصه‌یابی نمونه‌های زغال، در جدول ۳-۳ آمده است. برای تعیین کیفیت آب، از دستگاه pH متر مطابق با استاندارد متد H-4500 و برای اندازه‌گیری آرسنیک از دستگاه پلاسما جفت شده القایی Inductively Coupled Plasma (ICP) مدل Varian-710 و اندازه‌گیری pH از دستگاه مولتی پارامتر Hatch استفاده شده است. برای تجزیه و تحلیل نتایج آزمون‌های XRD، از نرم‌افزار اکسپرت^۲ (نسخه ۲۰۰۷) استفاده شد. برای تحلیل نتایج آزمون‌های FT-IR، از نرم‌افزار ایپوس^۳ (نسخه ۲۰۰۷) استفاده گردید. برای رسم نمودارها و انجام تجزیه و تحلیل‌های آماری، از نرم‌افزارهای مایکروسافت اکسل^۴ (نسخه ۲۰۰۷) استفاده شد.

در این مطالعه نمونه محلول آرسنیک در غلظت‌های مختلف با رقیق‌سازی از محلول تترازول استاندارد ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر آرسنیک شرکت Merck^۵ و آب دی‌یونیزه در دمای اتاق تهیه شده است. بطور کلی شکل سه ظرفیتی آرسنیک در آب زیرزمینی و شکل پنج ظرفیتی آن در آب‌های سطحی یافت می‌شود، اما این قاعده همیشه در مورد آب زیرزمینی صادق نیست به نحوی که هر دو شکل آن می‌تواند به طور همزمان در یک منبع آب یافت شود. محلول مورد استفاده در این مطالعه شامل آرسنیک پنج ظرفیتی است. همچنین پودر زغال مورد استفاده در این پژوهش از پسماند پوست بادام و گردو (از شهرستان توپسرکان استان همدان) تهیه شد که به نسبت وزنی مساوی مخلوط شده‌اند. مشخصات زغال فوق در ابتدا و قبل از تبدیل به زغال اسیدشویی شده به صورت جدول ۱ است.

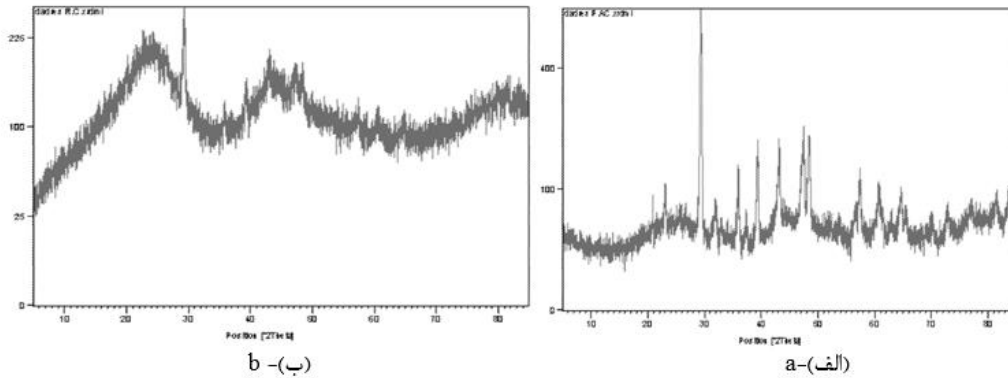
برای تهیه زغال بهبود یافته (فیزیکی-شیمیایی) نمونه‌های زغال فعال شده بصورت فیزیکی توسط حرارت، با اسیدفسفریک ۵٪ به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه هم زده شد. در طی این فرآیند pH زغال به ۶-۷ رسید. سپس نمونه شسته شده به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه قرار داده شده تا خشک شود. کربن فعال شده از

- 1- Brunauer-Emmett-Teller
- 2- X'Pert
- 3- Opus
- 4- Microsoft Excel
- 5- Merck Co., Darmstadt, Germany

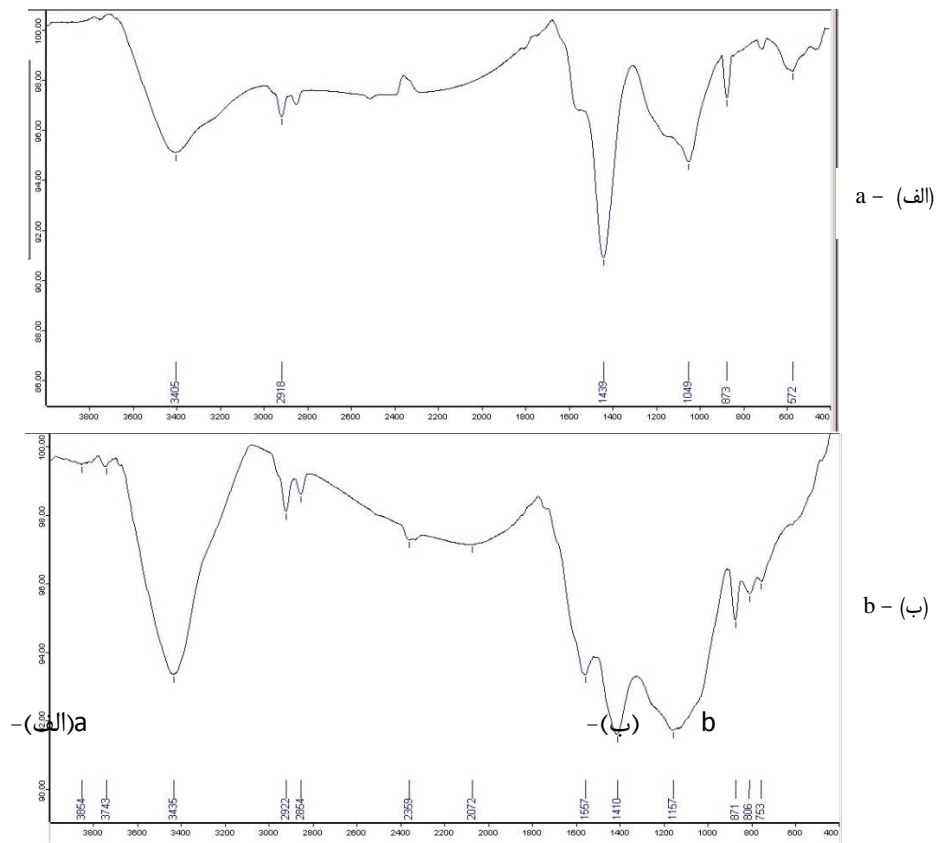
جدول ۱- آنالیز اجزای نمونه بکار رفته به عنوان ماده خام

Table 1- Analysis of the sample components used as raw material

اجزا Components	رطوبت Humidity	خاکستر Ash	مواد قابل استخراج Extractable materials	لیگنین Lignin	همی سلولز Hemicellulose	سلولز Cellulose
درصد Percentage	9	2.6	8.8	24.8	17.9	36.9



شکل ۱- نمودار طیف سنجی پراش پرتو ایکس از (الف) زغال خام و (ب) زغال فعال شده
Figure 1- X-ray diffraction spectroscopy diagram of (a) crude and (b) activated Charcoal



شکل ۲- نمودار آنالیز پیوندهای شیمیایی در (الف) زغال خام و (ب) زغال فعال شده
Figure 2- Diagram of Chemical Bonds Available in (a) Crude and (b) Activated char

زغال (BET) میانگین قطر و توزیع حفره‌ها برای جاذب زغال (در حالت اسیدشویی شده) در جدول ۲ و شکل ۳ آمده است. در نمودار شکل ۳ به طور کامل مشخص است که زغال اسید شویی شده دارای بیشترین حفرات ریز بوده و از توزیع یکنواختی برخوردار است. با وجود اینکه حجم حفرات تغییر چشمگیری نداشته ولی ساختار حفرات تغییر زیادی کرده است؛ به گونه‌ای که بیشترین حجم حفرات (۰/۶۵۸۷ cm³/g) مربوط به حفرات با قطر کمتر از ۵ نانومتر است و قطر متوسط حفرات از ۳/۲۳ به ۲/۰۸ نانومتر کاهش یافته است. در نتایج مطالعات مشابه نیز نتایج مشابهی حاصل شده است (۱۵).

مطابق نتایج دست آمده در بررسی ریخت‌شناسی ساختار زغال (SEM) در زغال خام شکل ۵ حفرات دارای دهانه بزرگ بوده و تعداد آن‌ها نیز کم است ولی در زغال اسیدشویی شده شکل ۴ تعداد حفرات افزایش یافته و سطح زغال دارای ناصافی زیادی است. سطح داخلی بالا و وجود حفرات ریز ساختار سبب جذب آرسنیک در سایت‌های جاذب اسیدشویی شده به میزان بالا می‌شود.

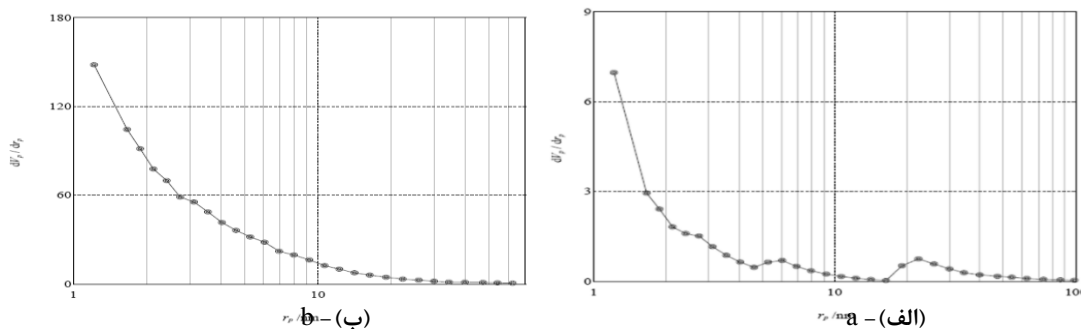
حضور پیک در ۲۴=۲θ دلالت بر افزایش ساختار منظم کریستالی دارد و ۴۳=۲θ نیز دلالت بر حضور کربن به صورت C=C است که یک عامل کربنیلی می‌باشد. زغال فعال نسبت به زغال خام دارای ساختار منظم‌تری است و منظم‌تر شدن ساختار به خاطر فرآوری زغال باعث افزایش ظرفیت جذب خواهد شد.

آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز FT-IR جهت تعیین پیوندهای شیمیایی ساختار نمونه‌های جاذب اسیدشویی شده انجام شد. شکل ۲، طیف به دست آمده برای نمونه را نشان می‌دهد. طیف‌سنجی مادون قرمز یکی از روش‌های متداولی است که برای تجزیه و شناسایی پلیمرها مورد استفاده قرار گرفته است. با توجه به شکل ۲ و آنالیز این نمودار، چندین ترکیب و پیوند با توجه به عدد موجشان در زغال فعال شده قابل شناسایی است. در عدد موجی ۳۴۳۳ پیوند O-H، ۱۵۷۱ پیوند دوگانه کربن C=C و ۱۱۸۴ پیوند C=O یا S-O شناسایی شدند. در صورت حضور O-H و C=O احتمال حضور کربوکسیل COOH نیز پیش‌بینی می‌شود (۱۶ و ۱۷) بر اساس نتایج بررسی سطح ویژه، توزیع و اندازه حفره‌های

جدول ۲- سطح ویژه و میانگین قطر حفره‌های زغال فعال شده و زغال خام

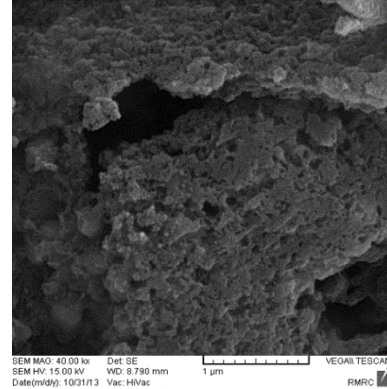
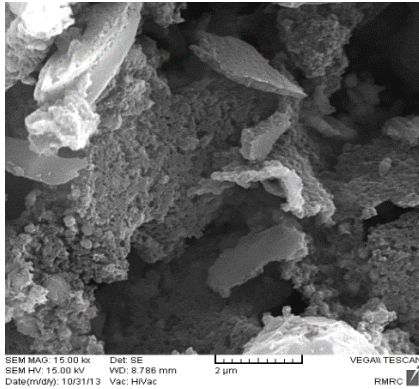
Table 2- Specific surface area and mean diameter of activated and non-activated acid-adsorbent cavities

متغیر Variable	سطح ویژه Special surface (m ² /g)	کل حجم حفرات (cm ³ /g) The total (P/P0=0.990) volume of cavities	قطر میانگین حفرات Average diameter of cavities (nm)	بیشترین قطر Maximum Diameter (nm)	سطح بیشترین قطر حفرات The surface of the largest diameter of the cavities
زغال فعال شده Activated charcoal	1434.6	0.7470	2.08	>1.21	256.37
زغال خام Crude charcoal	1067.4	0.8640	3.23	>1.22	12.97



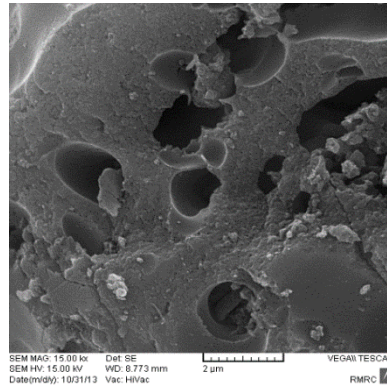
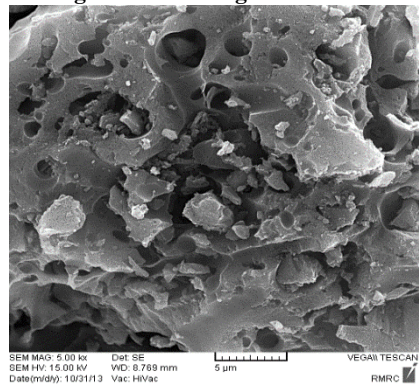
شکل ۳- نمودار توزیع حفرات در (الف) زغال اسیدشویی شده و (ب) زغال خام

Figure 3- Diagram of the pore distribution in (a) acidified Charcoal and (b) crude Charcoal



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح زغال اسید شویی شده

Figure 4- Scanning Electron Microscope (SEM) image of the acid-washed charcoal surface



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح زغال اولیه

Figure 5- Scanning Electron Microscope (SEM) image of the primary Charcoal surface

جدول ۳- عناصر موجود در سطح زغال اسید شویی با آزمایش SEM-EDX

Table 3- Elements present on the surface of the Charcoal washing by SEM-EDX test

عنصر Element	درصد اتمی Atomic percentage	درصد وزنی Weight percentage
C	91.24	88.77
N	4.61	5.23
O	3.69	4.78
S	0.47	1.22
مجموع (Total)	100	100

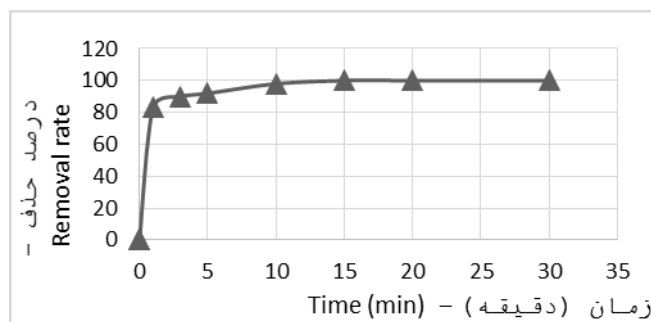
بهینه آن متغیر با مقدار اولیه فرض شده (برای گام‌های بعدی) جایگزین می‌شد. این روند، با ۷ گام برای متغیر زمان، ۸ گام برای pH، ۱۰ گام برای غلظت اولیه و ۹ گام برای دوز جاذب انجام شد. به منظور بررسی اثر زمان و رسیدن به زمان تعادل، مقدار مشخص از جاذب زغال اسیدشویی شده در زمان‌های مختلف در تماس با مقدار ثابتی از غلظت آرسنیک قرار داده شد و درصد جذب آرسنیک توسط جاذب مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۶ نشان داده شده است.

با استفاده از تکنولوژی SEM-EDX عناصر موجود در سطح زغال اسید شویی طبق جدول ۳ به دست آمده است. در بهینه‌سازی گام به گام متغیرهای مؤثر در جذب سطحی آرسنیک با زغال فعال شده، مقدار اولیه هر یک از این متغیرها جهت ورود به روند بهینه‌سازی طبق جدول ۴ تعیین شد. متغیرهای انتخاب شده، زمان ماند، pH، غلظت اولیه آرسنیک و دوز جاذب هستند که بر اساس پیش‌بینی میزان تأثیر آن‌ها در بازده حذف آرسنیک اولویت‌بندی شده و بهینه‌سازی شدند. روند بهینه‌سازی به این صورت بود که آزمایش‌های جذب آرسنیک با تغییر متغیر اول و ثابت نگه‌داشتن سایر متغیرها، انجام شد و پس از بهینه‌سازی جذب، نقطه

جدول ۴- شرایط اولیه انتخاب شده برای روند بهینه سازی گام به گام جذب آرسنیک

Table 4- Selected initial conditions for the stepwise optimization process of arsenic uptake

دوز جاذب Adsorbent dose (gr)	غلظت اولیه آرسنیک (µg/L) Early arsenic concentration	pH	زمان تماس (min) Touch time
0.3	100	7	10



شکل ۶- نمودار تاثیر پارامتر زمان در حذف آرسنیک (pH=7، غلظت آرسنیک=100 µg/L، دوز جاذب=0.3 gr)

Figure 6- Diagram of the effect of time parameter on the removal of arsenic (pH = 7, arsenic concentration = (100 µg/L, adsorbent dosage = 0.3 g/L.)

دارد.

ذبیحی و همکاران (۲۳) با کربن فعال شده از زغال پوست گردو حذف جیوه را بررسی و زمان ماند ۲۰ دقیقه را گزارش نموده اند. با توجه به نتایج آزمایش ها و مقایسه آن با مطالعات قبلی، کربن فعال شده در این مطالعه به مراتب ظرفیت بالاتری در جذب آرسنیک نشان می دهد و این نشان از بالا بودن مساحت سطح جاذب دارد. با توجه به نتایج آزمایشات در ادامه این بررسی، از زمان ماند برابر ۱۰ دقیقه برای انجام آزمایش های بعدی استفاده شده است.

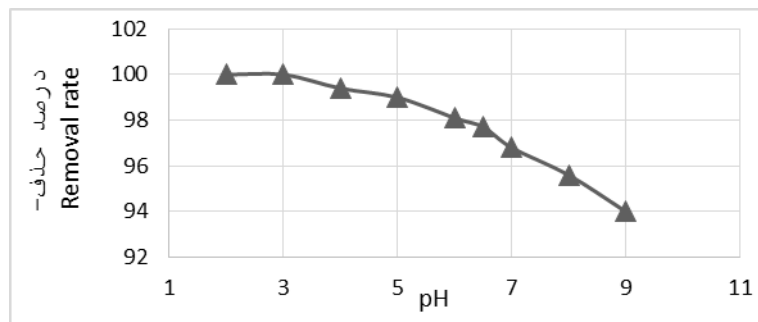
در مرحله دوم از آزمایش ها، تاثیر pH مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۷ نشان می دهد در pH های پایین، درصد حذف بیشترین مقدار و سپس با افزایش pH درصد حذف کاهش می یابد. علت کاهش جذب در pH بالا، افزایش بار الکترواستاتیکی بین آرسنیک و سطح جاذب بوده و تاثیر منفی در میزان جذب می گذارد و همچنین در pH پایین آرسنیک رسوب داده و درصد حذف افزایش می یابد. این روند در مطالعات قبلی نیز تکرار شده با این تفاوت که در آنجا pH بهینه ۸ بوده است. (۵) در مطالعه لورنزن و همکاران (۱۱) pH بهینه تقریباً ۶ گزارش شده است.

همچنین موهان و پیتمان (۱۴) در مطالعه مروری خود بیان داشته اند که تاثیر pH به عوامل مختلف از جمله ساختار و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جاذب بستگی دارد و در مواد مختلف متفاوت است که باید مطالعات مشخصه شناسی روی هر جاذب صورت پذیرد. با توجه به نتایج آزمایش pH در ادامه این بررسی از pH برابر ۵ برای انجام آزمایش های بعدی استفاده شده است.

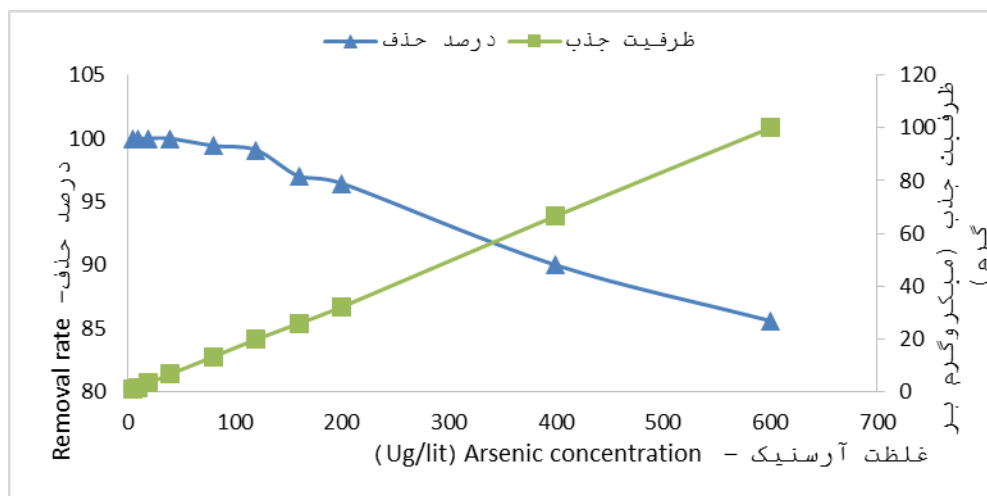
همانطور که از شکل ۶ مشخص است با افزایش مدت زمان تماس از ۰ تا ۳ دقیقه، درصد حذف آرسنیک افزایش می یابد و پس از ۳ دقیقه تا ۱۰ دقیقه با شیب کم افزایش داشته و پس از آن در درصد حذف تغییر اندکی دیده می شود. به عبارت دیگر پس از ۱۰ دقیقه تعادلی بین فاز جامد و محلول مورد مطالعه به وجود می آید. میزان حذف آرسنیک در دقیقه سوم ۹۰ درصد و تقریباً از دقیقه ۱۳ میزان حذف به ۱۰۰ درصد می رسد. با افزایش زمان ماند، زمان تماس آرسنیک با جاذب افزایش یافته و میزان جذب افزایش می یابد زیرا فرصت تماس با سایت های جذب افزایش می یابد. با توجه به سطح ویژه بالای جاذب و ویژگی های مورفولوژی آن، با افزایش زمان میزان حذف به ۱۰۰ درصد می رسد. همانطور که در مطالعه سکیب و همکاران (۱۹) میزان حذف در ۴۰ دقیقه و با ۴۰ گرم بر لیتر جاذب و pH برابر ۱۱، درصد حذف تقریباً برابر ۱۰۰ درصد است که مشابه این مطالعه، اثرات بهبود فعال سازی را نشان می دهد.

چامویی و همکاران (۷) میزان حذف آرسنیک را ۹۹/۵ درصد گزارش نموده اند اما زمان ماند تعادلی به دست آمده در این مطالعه در مقایسه با تحقیقات انجام شده گذشته بسیار پایین تر است. به عنوان مثال در پژوهشی دیگر، زمان ماند حذف آرسنیک با پوسته لوبیا ۱۲۰ دقیقه گزارش است (۵) که این تفاوت ناشی از ماهیت جاذب است.

روی و همکاران (۱۸) نیز زمان ماند ۲۰ دقیقه را برای حذف آرسنیک با کربن فعال شده از پسماند نیشکر به عنوان زمان ماند تعادلی گزارش کرده اند. کربن فعال مورد استفاده در این مطالعه در مقایسه با سایر کربن فعال های تهیه شده از زغال پسماندهای کشاورزی در مطالعات مربوط به حذف آرسنیک زمان ماند کمتری



شکل ۷- نمودار تاثیر پارامتر pH در حذف آرسنیک (زمان ماند=10 min، غلظت آرسنیک=100 $\mu\text{g}/\text{l}$ ، دوز جاذب=0.3 g/l)
 Figure 7- Diagram of the effect of pH parameter on arsenic removal (retention time = min10, arsenic concentration = (100 $\mu\text{g}/\text{l}$, adsorbent dosage = 0.3 g/l).



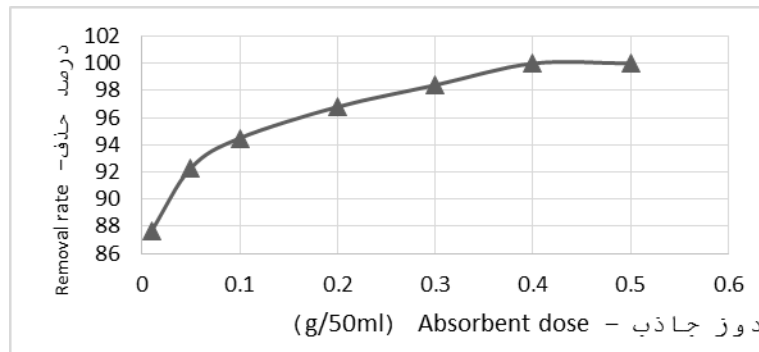
شکل ۸- نمودار تاثیر پارامتر غلظت در حذف آرسنیک (زمان ماند=10 min، pH=5، دوز جاذب=0.3 g/l)
 Figure 8- Diagram of the effect of concentration parameter on arsenic removal (pH = 5 min, pH = 5, adsorbent dose = 0.3 g/l)

شده است.

با توجه به نتایج آزمایش‌های قبلی، در زمان تماس ۱۰ دقیقه، pH برابر ۵، مقدار غلظت محلول آرسنیک ۱۲۰ میکروگرم بر لیتر، دوزهای مختلف جاذب ۰/۲، ۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ گرم در نمونه‌ها اضافه شده و مقدار حذف مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از حذف آرسنیک به صورت نمودار شکل ۹ است. مگی و همکاران (۱۲) نیز در مطالعات خود روی حذف آرسنیک با جاذب معدنی نمودار مشابهی برای تاثیر دوز جاذب گزارش کرده‌اند.

با توجه به شکل ۹ میزان حذف در دوز ۰/۴ گرم به ۱۰۰ درصد می‌رسد و بعد از آن ثابت می‌ماند. تغییرات میزان حذف از دوز پایین‌تر از ۰/۲ خیلی اندک بوده و درصد حذف آن تقریباً ۹۶ درصد می‌شود و در دوز ۰/۴ گرم نیز میزان حذف به میزان ۱۰۰ درصد است که آرسنیک باقیمانده از حد مجاز استانداردها پایین‌تر بوده و قابل شرب است. البته میزان دوز جاذب مورد استفاده بستگی به غلظت آرسنیک در آب ورودی و کیفیت آب خروجی مورد نظر دارد.

در مرحله بعد با تغییر در غلظت آرسنیک تاثیر غلظت‌های مختلف در جذب نیز بررسی شد. نتایج حذف در شکل ۸ نشان داده شده است. با آنالیز آزمایش‌ها و نمودار مربوط به غلظت‌های مختلف و درصد حذف، میزان حذف تا غلظت ۱۲۰ میکروگرم بر لیتر تقریباً ثابت بوده و ظرفیت جذب نیز به ۲۰ میکروگرم بر گرم و در غلظت ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر ظرفیت جذب به ۳۲/۱۵ میکروگرم بر گرم می‌رسد. با توجه به روند نمودار، ظرفیت جذب با افزایش غلظت افزایش یافته و درصد حذف کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت آرسنیک رقابت برای جذب آرسنیک در سایت‌های جذب افزایش یافته و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد ولی میزان جذب به دلیل افزایش مولکول‌های آرسنیک در محیط کاهش می‌یابد. نتایج مطالعه موهان و پیتمان (۱۴) نیز ظرفیت جذب مشابهی برای کربن فعال‌های مشابه گزارش کرده‌اند. در این بررسی چون غلظت‌های پایین مورد نظر بوده، غلظت ۱۲۰ میکروگرم بر لیتر را به عنوان غلظت تعادلی در نظر گرفته و در مرحله بعدی آزمایش از نمونه‌های با غلظت ۱۲۰ میکروگرم بر لیتر استفاده



شکل ۹- نمودار تاثیر پارامتر دوز جاذب در حذف آرسنیک (زمان ماند=۱۰ min، pH=۵، غلظت آرسنیک=۱۲۰ μg/l)
 Figure 9- Diagram of the effect of adsorbent dose parameter on the removal of arsenic (pH = 5 min, pH = 5, arsenic concentration = (120 μg) 1)

میکروگرم بر گرم،
 C_e : غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول پس از جذب
 سطحی بر حسب میکروگرم بر لیتر
 q_m و b : ثابت‌های لانگمیر
 K و n : ثابت‌های فروندلیش
 A و B و g : ثابت‌های ردلیچ-پترسون

همچنین نتایج تطابق فرآیند جذب سطحی آرسنیک با استفاده با ایزوترم‌های جذب سطحی با بررسی، ایزوترم‌های فروندلیش، لانگمیر و ردلیچ - پترسون با روابط زیر در جدول ۵ و نمودار شکل ۱۰ آمده است.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m}$$

$$\log q_e - \log k = \frac{1}{n} \log C_e$$

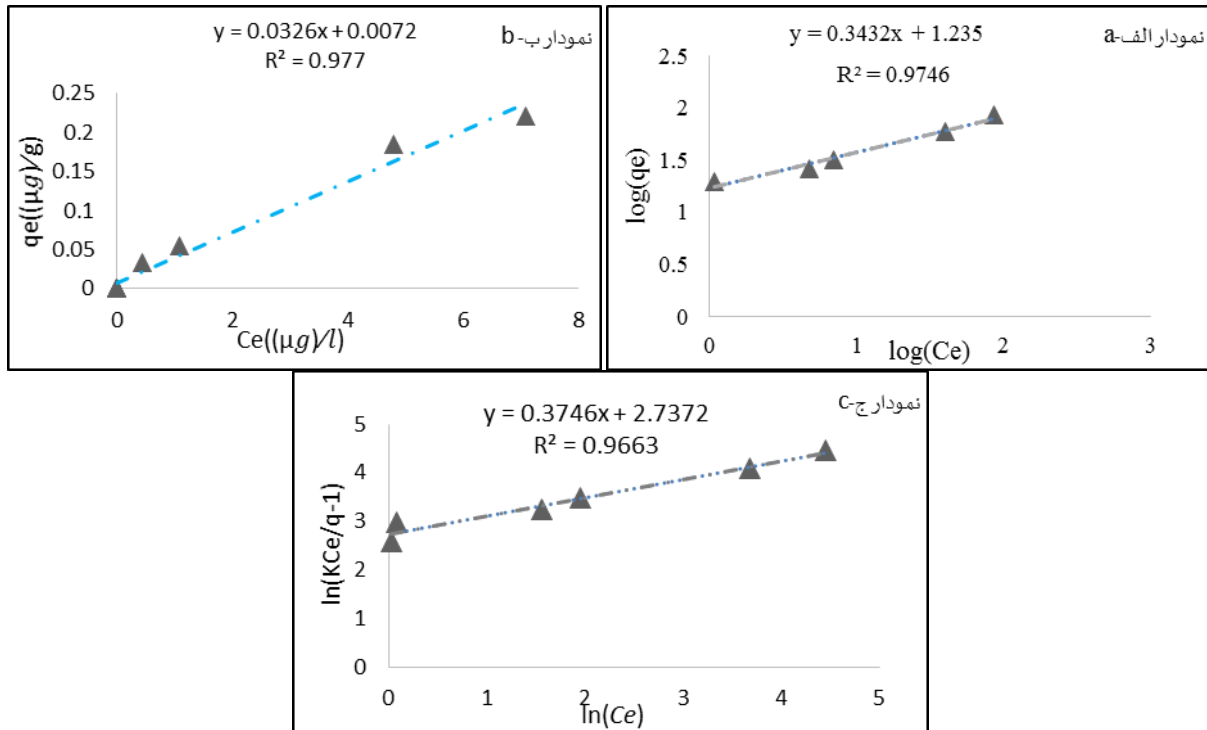
$$q_e = \frac{AC_e}{1+BC_e^g}$$

مدل لانگمیر

مدل فروندلیش

مدل ردلیچ-پترسون

q_e : مقدار ماده جذب شونده در واحد جرم ماده جاذب بر حسب

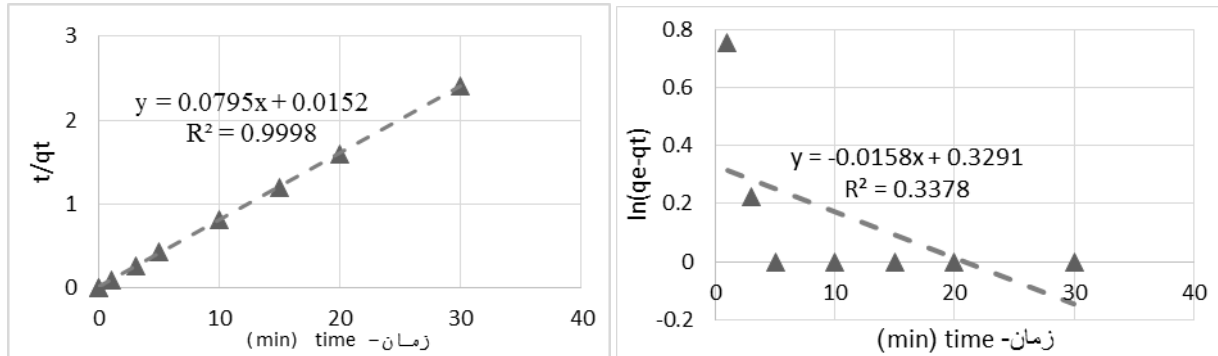


شکل ۱۰- نمودار برازش نتایج جذب آرسنیک روی ایزوترم‌های الف) فروندلیش و ب) لانگمیر و ج) ردلیچ-پترسون
 Figure 10- Fit diagram of arsenic adsorption results on isotherms of (a) Freundlich and (b) Langmuir and (c) Redlich-Peterson

جدول ۵- ضرایب و همبستگی ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیش و ردلیچ-پترسون

Table 5- Coefficients and Correlations of Langmuir and Freundlich and Redlich-Peterson Isotherms

ایزوترم ردلیچ-پترسون Redlich-Peterson isotherm				ایزوترم لانگمویر Langmuir isotherm			ایزوترم فروندلیش Freundlich isotherm		
R ²	G	B	A	R ²	q _m	b	R ²	K	N
0.966	0.347	15.33	152	0.977	30.674	4.527	0.974	19.13	4.221



شکل ۱۱- نمودار تطابق سینتیک جذب با مدل الف) شبه درجه اول و ب) شبه درجه دوم

Figure 11- Diagram of Matching Kinetics of Adsorption with Model A) Quasi-Quadratic and B) Quasi Quadratic

جدول ۶- بررسی تطابق فرآیند جذب آرسنیک با مدل‌های سینتیکی جذب

Table 6- Examination of the compatibility of the arsenic adsorption process with the adsorption kinetic models

مدل واکنش شبه درجه اول (Quasi-first-order reaction model)		مدل واکنش شبه درجه دوم (Quasi-quadratic reaction model)	
model: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$, plot: $\ln(q_e - q_t)$ vs. t		model: $t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e$, plot: t/q_t vs. t	
R ²	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	K ₂ (g/mg.min)
0.33	0.002	0.99	0.45

مقایسه با زغال خام به ساختار منظم نزدیک شده است.

با توجه به آزمایش FT-IR زغال اسیدشویی شده از گروه‌های عاملی اکسیژن و آلفاتیک کاسته شده و با توجه به حضور O-H و C=O احتمال حضور کربوکسیل COOH، آب‌گریزی زغال افزایش یافته است.

با آزمایش BET مشخص شد که اندازه سطح حفرات افزایش و اندازه قطر حفرات کاهش یافته و توزیع حفرات به نحوی است که بیشترین حجم حفرات در محدوده اندازه مولکولی نانو می‌باشد. آزمایش SEM به صورت تصویری نیز افزایش حفرات ریز را نشان می‌دهد. در نتیجه جاذب دارای مورفولوژی مناسب بوده و زمان جذب را کاهش می‌دهد. همچنین سطح ویژه آن بالا بوده و توزیع حفرات یکنواخت داشته که از علل اصلی درصد حذف بالا می‌تواند باشد.

همچنین تاثیر متغیرهای مهم موثر (زمان ماند، pH، غلظت آرسنیک و دوز جاذب) در جذب آرسنیک توسط کربن فعال شده، مورد بررسی قرار گرفت و مطابق با نتایج آزمایشات انجام شده شرایط بهینه تقریبی به صورت جدول ۶ بدست آمده است.

همچنین در بررسی سینتیک جذب، دو مدل واکنش شبه درجه اول با فرمول $\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$ و مدل واکنش شبه درجه دوم با فرمول $\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$ بررسی شدند. با بررسی دو مدل و تحلیل روابط، مقدار ضرایب K_1 ، K_2 و همچنین R^2 به دست آمده است؛ که در جدول ۶ و شکل ۱۱ به صورت کامل آورده شده است. با توجه به جدول ۶ و مقایسه کلی ضرایب همبستگی، مشاهده می‌شود که جذب سطحی آرسنیک از نمونه‌های مصنوعی با استفاده از زغال فعال شده، با مدل سینتیکی شبه درجه دوم تطابق بیشتری دارد.

بحث و نتیجه‌گیری

در این مطالعه، کربن فعال شده از زغال پسماندهای کشاورزی (پوست بادام و گردو) به عنوان یک جاذب ارزان قیمت برای حذف آرسنیک در شرایط مختلف بررسی گردید. ابتدا به بررسی مشخصات شیمیایی سطح و ساختار و توزیع حفرات کربن فعال شده پرداخته شد و نتایج زیر حاصل گردید:

از آزمایش XRD مشخص می‌شود که زغال بهبود یافته در

جدول ۶- شرایط بهینه جذب سطحی آرسنیک از فرآیند بهینه‌سازی گام‌به‌گام

بیشینه حذف	بیشینه ظرفیت جذب	دما	دوز جاذب	غلظت آرسنیک	pH	زمان ماند
Maximum Removal (Percent)	Maximum absorption capacity (mg/g)	Temp.	Absorbent dose (g/lit)	Arsenic concentration (mg/lit)		Shelf life (min)
100	100	25	8	120	5	100

با انجام فرآیند فعال‌سازی مکانیکی-شیمیایی (اسیدشویی) بر روی زغال پسماند کشاورزی، می‌توان سطح ویژه آن را از ۱۰۶۷/۴ به ۱۴۳۴/۶ متر مربع بر گرم (به میزان ۱/۳ برابر) افزایش و میانگین قطر حفره‌های بین ذرات را از ۳/۲۳ به ۲/۰۸ نانومتر (به میزان ۱/۶ برابر) کاهش داد. آزمون‌های مشخصه‌یابی نشان داد که این امر به علت کاهش قطر ذرات، و تراکم و چسبیدگی ذرات به یکدیگر، یکنواخت‌تر شدن دانه‌بندی و افزایش تخلخل ماده جاذب رخ می‌دهد.

با توجه به آزمایش FT-IR، با انجام فرآیند فعال‌سازی فیزیکی-شیمیایی بر روی زغال پسماند کشاورزی، می‌توان فازهای مختلف ماده اولیه را کاهش داد.

با انجام فرآیند فعال‌سازی فیزیکی-شیمیایی، ساختار، اندازه و توزیع حفرات تغییر یافته به طوری که باعث افزایش جذب آرسنیک شده است.

مشخص گردید فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر و سنتیک شبه درجه دوم تبعیت بیشتری می‌کند.

نتایج نشان داد که در غلظت‌های آرسنیک کمتر از ۱۲۰ میکروگرم بر لیتر و زمان ماند ۱۰ دقیقه میزان حذف برابر ۱۰۰ درصد است. در غلظت‌های بالاتر، با افزایش زمان ماند یا دوز جاذب می‌توان به استانداردهای آب شرب رسید. میزان جذب به دو عامل غلظت آرسنیک و دوز جاذب بستگی بیشتری دارد و هر چه این دو عامل بیشتر گردند میزان جذب نیز بیشتر می‌شود.

مهم‌ترین یافته‌های این پژوهش در بررسی حذف آرسنیک با استفاده از زغال مورد مطالعه:

از پسماند کشاورزی می‌توان به عنوان یک ماده جاذب برای کاهش آرسنیک از محیط‌های آبی استفاده کرد. بازده حذف در شرایط بهینه ۱۰۰ درصد بدست آمد.

نتایج آزمایش‌های جذب یون آرسنیک از محلول آبی با استفاده از زغال پسماند کشاورزی نشان داد که شرایط بهینه فرآیند جذب، pH=۵، زمان تماس تعادلی ده (۱۰) دقیقه، غلظت اولیه آرسنیک ۱۲۰ میکروگرم بر لیتر، دوز جاذب ۸ گرم بر لیتر و دمای ۲۵ درجه سلسیوس است.

همچنین مهم‌ترین نتایج مشخصه‌یابی جاذب به شرح زیر است:

منابع

- 1- Abedin M.J., Cotter-Howells J., and Meharg A.A. 2002. Arsenic uptake and accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) irrigated with contaminated water. *Plant Soil* 240: 311-319.
- 2- Baharvand S., Mirbei Sabzevari K., and Fatahpour M. 2006. Effects of arsenic on the environment and human health in: *Proceedings of 1st Ecological and Medical Geology Conference*. Tehran, Shahid Beheshti University. (In Persian)
- 3- Bansal R.C.G. 2005. *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press.
- 4- Bhattacharya, A.K., Naiya, T.K., Mandal, S.N. and Das, S.K., 2008. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. *Chemical Engineering Journal* 137(3): 529-541.
- 5- Budinova T., Savova D., Tsyntsarski B., Ania C.O., Cabal B., Parra J.B. and Petrov N. 2009. Biomass waste-derived activated carbon for the removal of arsenic and manganese ions from aqueous solutions. *Applied Surface Science* 255(8): 4650-4657.
- 6- Cetin S., and Pehlivan E. 2007. The use of fly ash as a low cost, environmentally friendly alternative to activated carbon for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 298(1-2): 83-87.
- 7- Chamui Y., Sooksamit P., Naksata W., Thiansem S., and Arquero-panyo O.A. 2014. Removal of arsenic from aqueous solution by adsorption on Leonardite. *Chemical Engineering Journal* 240: 202-210.
- 8- EPA. 2003. "Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for small Systems." <http://www.Epa.gov/safewater>. 816-R-03-014.
- 9- Foroutan R., and Mostafapour F. 2014. The effect of adsorbent on the efficiency of arsenic adsorption by pine

- bark powder at pH 7 and dose of adsorbents (5.3 and 6 g / l) in: procciding of 3rd International Conference on Environment, Energy and Biological Defense, Tehran, Mehran Arroud Institute of Higher Education, Promotion Group for Environmental Lovers.
- 10- Gray N.F. 2008, Drinking water quality, Cambridge University press.
 - 11- Lorenzen L., Van Deventer J.S.J., and Landi W.M. 1995. Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon. *Minerals Engineering* 8(4-5): 557-569.
 - 12- Maji S.K., Pal A., and Pal T. 2008. Arsenic removal from real-life groundwater by adsorption on laterite soil. *Journal of Hazardous Materials* 151(2-3): 811-820.
 - 13- Mirhosseini M., Saeb K., and Biazar E. 2012. A Comparative Study of Arsenic Removal from Water by Different Concentrations of Microparticulate Adsorption of Hydroxyapatite in: procciding of National Conference on Environmental Research, Hamadan, Shahid Mofattah University. (In Persian)
 - 14- Mohan D., and Pittman Jr C.U. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142(1-2): 1-53.
 - 15- Mopoung S. 2008. Surface image of charcoal and activated charcoal from banana peel. *Journal of Microscopy Society of Thailand*, 22, pp.15-19.
 - 16- Omri A., and Benzina M. 2012. Characterization of activated carbon prepared from a new raw lignocellulosic material: *Ziziphus spina-christi* seeds. *Journal de la Société Chimique de Tunisie* 14: 75-183.
 - 17- Rezaee A., Dehestani H.G., and Khavanin S.A. 2008. Application of impregnated almond shell activated carbon by zinc and zinc sulfate nitrat removal from water. *Iranian Journal of Health and Environment*.
 - 18- Roy P., Mondal N.K., and Das K. 2014. Modeling of the adsorptive removal of arsenic: a statistical approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2(1): 585-597.
 - 19- Saqib A.N.S., Waseem A., Khan A.F., Mahmood Q., Khan A., Habib A., and Khan A.R. 2013. Arsenic bioremediation by low cost materials derived from Blue Pine (*Pinus wallichiana*) and Walnut (*Juglans regia*). *Ecological Engineering* 51: 88-94.
 - 20- WHO. 2004. Guidelines for drinking water quality, Geneva: 1-22.
 - 21- Zabihi M., Ahmadpour A., and Asl A.H. 2009. Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell. *Journal of Hazardous Materials* 167(1-3): 230-236.



Evaluation of Arsenic Removal from Water Using Activated Carbon Produced from Agricultural Walnuts & Almonds Wastes

F. Hashemzadeh¹- S. Parsa^{2*}

Received: 25-04-2020

Accepted: 16-08-2020

Introduction: Increasing freshwater consumption caused to reduce renewable freshwater resources in recent years, and one of the basic strategies would be use of non-conventional water resources. Arsenic is one of the natural elements widely distributed in the Earth's crust. It is commonly found in compounds with oxygen, chlorine, or sulfur, which generally contain inorganic arsenic compounds. Arsenic organic compounds also contain hydrogen and arsenic carbon. There are several methods that can limit the amount of arsenic in water and wastewater; one of these methods is surface adsorption. In this process, any solid that tends to absorb the fluid environment on its surface is considered as an adsorbent. Adsorption capacity, selectivity, reproducibility, kinetics, compatibility, and cost are the most essential characteristics of the adsorbent.

Materials and Methods: In this study, activated carbon derived from agricultural waste was used as tertiary treatment. The heated coal powder used in this study was obtained from the almond and walnut peel waste (from Tuysarkan city of Hamedan province). Activated carbon powder was used in laboratory-scale experiments and was performed for arsenic removal from synthetics samples. Physically activated carbon was obtained and then chemically activated by acidification. Characterization tests (i.e., XRD, FT-IR, BET and SEM tests) were carried out on both types of the adsorbent. Arsenic removal was carried out in batch experiments. The effect of laboratory parameters (i.e., contact time, pH, adsorbent dose, and initial concentration) on the removal process was studied. Experiments are carried out step by step, and after optimizing each parameter and keeping the other parameters constant, all the parameters are optimized accordingly.

Results and Discussion: The contact time for the adsorption process was considerably decreased in comparison with previous studies. Kinetic and equilibrium studies showed that the adsorption process followed by Langmuir isotherm and second-degree kinetic models. Chemical activation, improved performance, and characteristics of the adsorbent. Acidified charcoal and raw charcoal were compared, and it was found that acidic charcoal had the finest cavities and had a uniform distribution. Although the volume of the cavities has not changed significantly, the structure of the cavities has changed substantially, with the most enormous volume of cavities (0.5 cm³ / g) being less than 5 nm in diameter and the average diameter of the cavities Decreased by 2 nm. According to the results of the Coal Structure Morphological Survey (SEM), in crude coal, the cavities have large openings. Their number is small, but in acidified coal, the number of cavities is increased, and the surface area of the coal is high. The high internal surface area and the presence of microstructural cavities lead to high adsorption of arsenic at the acid-adsorbed sites. With increasing contact time from 0 to 3 minutes, the removal rate of arsenic increases, and after 3 minutes to 10 minutes, it grows with a low gradient and then the removal percentage slightly. In other words, after 10 minutes, there is a balance between the solid and liquid phases. The arsenic removal rate reaches 90% at the third minute and 100% in approximately 13 minutes. As the retention time increases, the contact time of the arsenic with the adsorbent increases, and the adsorption rate increases as the opportunity for contact with the adsorption sites increases. Due to the high specific surface area of the adsorbent and its morphological characteristics, the removal rate reaches 100% with time.

Conclusion: The XRD experiment shows that improved coal is closer to the stable structure than the raw coal. According to the FT-IR experiment, the acidified charcoal decreased the oxygen and aliphatic functional groups and increased the hydrophobicity of the charcoal. The BET experiment revealed that the cavity surface size increased, and the cavity diameter decreased. The cavity distribution was such that the largest volume of

1- Ph.D. in Environmental Engineering (Water and Wastewater), Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2- Master of Environmental Engineering, Graduate Faculty of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

(*- Corresponding Author Email: sepehrparsa@ut.ac.ir)

DOI: 10.22067/jsw.v34i4.85942

cavities was in the range of nanomolecular size. The SEM image also shows an increase in the fine cavities. As a result, the adsorbent has a good morphology and reduces the adsorption time. Also, its special surface is high and has uniform cavities distribution, which can be one of the main causes of high removal percentage. The results showed that at concentrations of less than 120 $\mu\text{g} / \text{L}$ and 10 min retention time, the removal rate was 100%. At higher concentrations, drinking water standards can be reached by increasing the retention time or adsorbent dose. The rate of uptake depends on both the concentration of arsenic and the amount of the adsorbent.

Keywords: Adsorption, Arsenic, Walnut shell, Water treatment