



Adsorptive Removal of Heavy Metals by Utilizing Activated Carbon Derived from Natural Bitumen

Zahra Fadaei^{1*}, Ali Daraei², Parvaneh Pakravan³

1. Assist. Prof., Dept. of Chemistry, Academic Center for Education, Culture & Research (ACECR), Kermanshah, Iran (Corresponding Author) fadaei@acecr.ac.ir, Zahra_fadaei@yahoo.com

2. Instructor, Dept. of Chemistry, Academic Center for Education, Culture & Research (ACECR), Kermanshah, Iran

3. Assist. Prof., Dept. of Chemistry, Zanjan Branch, Islamic Azad University, Zanjan, Iran



<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.487432.3447>

Original Paper

Abstract

Heavy metals are recognized for their toxic properties, and their discharge into water resources poses significant harm to human health and the environment. This study aims to produce activated carbon from natural bitumen and evaluate its effectiveness in removing lead, chromium, cadmium, and copper ions from synthetic solutions. In this research, natural bitumen, found abundantly in the Kermanshah province and composed of inexpensive, accessible materials, was used as the raw material. Activated carbon was produced through chemical activation with phosphoric acid on these materials. Its specific surface area was determined using iodine number test, bulk hardness analysis, and BET analysis. The structural characteristics of the activated carbon were examined using Scanning Electron Microscopy equipped with EDS, FTIR, and XRD techniques. The effects of varying concentrations of lead (II), copper (II), cadmium (II), and chromium (III) ions (10 to 100 mg/L), pH (3 to 11), contact time (10 to 60 minutes), adsorbent dosage (0.1 to 0.5 gr), and temperature (25 to 60 °C) on the adsorption process were investigated in a batch system. Metal concentrations were measured using Flame Atomic Absorption Spectroscopy. Results showed activated carbon samples with a specific surface area exceeding 303.55 m²/g and an iodine adsorption capacity of 707 mg/g were produced. The maximum metal ion removal efficiency was achieved under optimal conditions with a dosage of 0.4 g/L of adsorbent, a pH of 9, initial metal concentrations at 50 mg/L, and a contact time of 60 minutes. The order of adsorption capacity of activated carbon for the four heavy metal ions is Pb(II) > Cr(III) ~ Cu(II) > Cd(II). Additionally, desorption studies reveal that a 0.1 mol/L hydrochloric acid solution is the best washing solution for removing metal ions from activated carbon. Activated carbon can be reused multiple times in the adsorption-desorption process, demonstrating its potential as an efficient and economical adsorbent for heavy metal removal. Moreover, bitumen is a natural material that transforms activated carbon into a renewable source with excellent adsorption properties, thus making it highly effective in various applications.

Keywords:

Activated Carbon, Natural Bitumen, Aqueous Solutions, Adsorption, Heavy Metals, Atomic Absorption Spectroscopy.



Received July 6, 2024
Revised: Aug. 24, 2024
Accepted Sep. 28, 2024

To cite this article:

Fadaei, Z., Daraei, A. and Pakravan, P., 2024. Adsorptive removal of heavy metals by utilizing activated carbon derived from natural bitumen. *Water and Wastewater*, 35(4), 1-22. <https://doi.org/10.22093/wwj.2025.487432.3447>

© The Author(s).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Use your device to scan and read the article online



1. Introduction

Activated carbon is a general term for a group of porous carbons. It is an amorphous solid with high a specific surface area and a large volume of pores. These unique characteristics contribute to its excellent adsorption properties (Fadaei et al., 2023; Karnib et al., 2014). Gilsonite (natural asphalt) is one of the natural materials found in many regions around the world. This material is highly valued in industries such as pharmaceuticals, cosmetics and personal care, food, and mining due to its antibacterial properties and high adsorption capacity. One of the key applications of gilsonite is the production of activated carbon, which serves as a strong adsorbent for gases, chemicals, and heavy metals (Mishra et al., 2022; Saffarian Delkhosh et al., 2021).

Activated carbon produced from natural bitumen is considered one of the important products across various industries. This material, with its high density and spherical volume, finds applications in the manufacturing of products in industries such as pharmaceuticals, military, water and wastewater treatment, oil and gas, and petrochemicals. In industrial contexts, activated carbon plays a crucial role in processes that necessitate the purification of air and water. Its ability to adsorb organic contaminants, metals, and odors is leveraged in applications ranging from environmental cleanup to the production of high-quality beverages and pharmaceuticals.

2. Methodology

In this study, the introduction of activated carbon, its preparation methods, and its ability to remove heavy metals and pollutants from aquatic environments have been discussed. Initially, activated carbon was produced from natural bitumen using chemical activation method. The characteristics of the synthesized activated carbon were then identified using analyses such as XRD, FTIR, BET, and SEM. Laboratory adsorption experiments were conducted using the synthesized activated carbon as an adsorbent to evaluate its effectiveness in removing lead, copper, cadmium, and chromium ions at specified concentrations, contact times and conditions.

The project to produce activated carbon from natural bitumen began in 2015 in the Chemistry research group at the Jahad Daneshgahi of Kermanshah. After eight years, they achieved technical knowledge for producing activated carbon from natural asphalt and reached industrial production.

In various experiments, raw materials were mixed with phosphoric acid at weight concentrations of 30%, 50%, and 70% with a mass ratio of 0.4 to 1.4 for 30 minutes at room temperature, ensuring that the raw materials were completely coated with the acid. The resulting paste was formed into granules sized between 0.2 mm and 0.3 mm using an extruder.

Following this stage, 800 grams of the produced granules were loaded into a fixed-bed furnace equipped with a temperature controller. The furnace has a maximum temperature capacity of 1200 °C and is extremely accurate, controlling the temperature with a high degree of precision ($\pm 1^\circ\text{C}$). Provisions have been made for the inflow and outflow of N_2 gas within it. Based on studies and laboratory experiences, it has been established that using N_2 gas alongside heat has a better effect on production yield.

Once the sample is placed inside the furnace, the temperature is increased to reach the desired activation temperature of 600 to 900 °C. The sample is maintained at this temperature for 1.5 to 3 hours, after which it is cooled to room temperature (Danmaliki and Saleh, 2017). After the activation stage, the obtained product is washed several times with deionized water to release any impurities trapped in the pores.

Additionally, the calculation of the removal percentage of metal ions from the solution (R) is performed for the data based on the following formula (Fadaei et al., 2023; Scheibe et al., 2010)

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Where

R (%) is the percentage of metal ion adsorption by the adsorbent.

C_0 (mg/L) is the initial concentration of the metal ion.

C_t (mg/L) is the concentration of metal ions in the solution at any given time.

3. Results and discussion

Activated carbon can be produced using two methods: physical activation and chemical activation. The goal of activation is to create a carbonaceous structure with a high surface area and porosity in the raw material. Physical activation typically involves carbonization followed by activation with an oxidizing agent, such as steam or carbon dioxide, at high temperatures. In contrast, chemical activation involves treating the raw material with chemical agents (such as phosphoric acid or potassium hydroxide) before carbonization, which can enhance the development of porosity and surface area. Both methods aim to optimize the adsorptive properties of the activated carbon, making it effective for various applications, including environmental remediation, water purification, and air treatment.

In this study, the chemical activation method was chosen due to its one-step process, high efficiency, and lower ash production. Natural asphalt has been used as a carbonaceous raw material because of its high carbon content compared to cellulosic sources, as well as its abundance and easy availability.



Phosphoric acid was selected as the activating agent due to its significant ability to lower the required activation temperature and accelerate reaction rates. As a strong dehydratant, phosphoric acid facilitates the breakdown of the carbon structure, followed by cyclic reactions through an ionic mechanism. Additionally, phosphoric acid is one of the most commonly used substances in the production of activated carbon. Its use contributes to the formation of a porous structure with a high surface area, which is essential for effective adsorption. The proposed mechanism for metal ion removal by activated carbon is based on Pearson's theory (1963), which classifies Lewis acids and bases into hard and soft acids and bases. Hard acids tend to bond with hard bases, while soft acids prefer to bond with soft bases. This hard and soft acid-base¹ theory is considered a fundamental principle of modern chemistry (Pearson, 1963).

Consequently, metal ions from Group A are inclined to adsorb onto the functional groups of activated carbon, which act as hard bases, while ions from Group B tend to adsorb on the graphite surface, which acts as a soft base. The intermediate group ions behave as both hard and soft ions, depending on the pH of the solution. Pb²⁺ ions are considered Group B ions, thus they tend to adsorb on the π electrons of the graphite basal planes, which consist of numerous micro-pores on the surface of

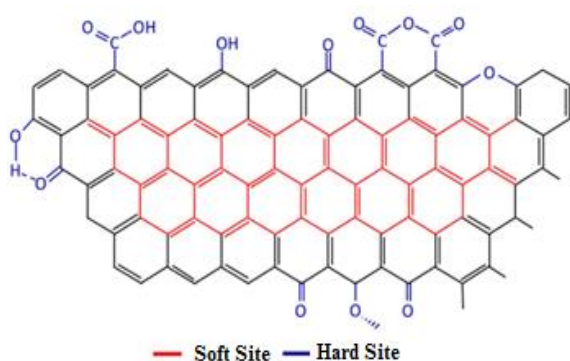


Fig. 1. Hard and soft sites in a graphite layer

¹ Hard and Soft Acid-Base (HSAB)

activated carbon. The other metal ions studied in this research are classified as boundary ions, exhibiting a tendency to adsorb to the functional groups on the activated carbon surface (Fig. 1).

The concentration of functional groups in activated carbon is much smaller compared to the adsorption sites on the basal planes. Consequently, the removal of Pb²⁺ metal ions by activated carbon is highly efficient (Kuroki et al., 2019).

4. Conclusion

In this study, the production of activated carbon from gilsonite (natural Bitumen) is one of the important and effective methods for generating activated carbon. In these methods, activated carbon with diverse properties and applications is obtained through chemical processes. The utilization of carbon in various industries aims to improve quality and efficiency while also protecting the environment.

As contact time increases, the adsorption rate rises until equilibrium is reached. In this experiment, the equilibrium time was found to be 60 minutes. The pH level plays a significant role in the adsorption of heavy metals; based on the experimental results, the optimal pH for this system is 9. As the amount of adsorbent increases to 0.4 grams, the adsorption capacity increases due to the rise in active sites. However, further increases in the adsorbent amount over time, have minimal impact on the adsorption process. Additionally, the effect of temperature on adsorption was examined, revealing that the percentage of adsorption decreases with rising temperature. This is because surface adsorption of metal ions onto activated carbon is an exothermic process, similar to most surface adsorption processes.

Today, the surface adsorption process is regarded as the most suitable technique for removing such pollutants due to its low cost, easy design, operational convenience, and insensitivity. Therefore, the use of activated carbon for the removal of such pollutants from industrial wastewater warrants further attention. Considering the environmental and economic aspects of the scheme, additional research is necessary for its development and greater focus.





حذف جذبی فلزات سنگین با استفاده از کربن فعال مشتق شده از قیر طبیعی

زهرا فدایی^{۱*}، علی دارایی^۲، پروانه پاکروان^۳

۱- استادیار، گروه شیمی، سازمان جهاد دانشگاهی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران
(نویسنده مسئول) Zahra_fadai@yahoo.com fadai@acecr.ac.ir

۲- مربی پژوهش، گروه شیمی، سازمان جهاد دانشگاهی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

۳- استادیار، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد زنجان، زنجان، ایران

doi <https://doi.org/10.22093/wwj.2025.487432.3447>

مقاله پژوهشی

چکیده

فلزات سنگین، به‌عنوان عناصر دارای خواص سمی شناخته شده‌اند و تخلیه آنها به منابع آب، باعث آسیب جدی به سلامتی انسان‌ها و محیط‌زیست می‌شود. این پژوهش، به‌منظور تولید کربن فعال از قیر طبیعی و کاربرد آن در حذف یون‌های سرب، کروم، کادمیم و مس از محلول‌های تهیه شده در آزمایشگاه انجام شد. در این پژوهش، از قیر طبیعی که معادن آنها به‌وفور در استان کرمانشاه یافت می‌شود و از مواد ارزان قیمت و در دسترس هستند، به‌عنوان مواد اولیه استفاده شد. با اعمال فعال‌سازی شیمیایی - با اسید فسفریک - بر این مواد، کربن فعال تولید شد و برای تعیین سطح ویژه کربن فعال از آزمون عدد یدی، آنالیز سختی بال پن و BET استفاده شد. همچنین مشخصات ساختاری کربن فعال، با استفاده از تکنیک‌های میکروسکوپ الکترونی پوشی مجهز به FTIR، EDS، XRD آنالیز شد. اثر غلظت یون‌های سرب (II)، مس (II)، کادمیم (II) و کروم (III) (۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، pH (۳ تا ۱۱)، زمان تماس (۱۰ تا ۶۰ دقیقه)، میزان جاذب (۰/۱ تا ۰/۵ گرم) و دما (۲۵ تا ۶۰ درجه سلسیوس) بر فرایند جذب، در سیستم ناپیوسته بررسی شد. برای اندازه‌گیری غلظت فلزات از طیف‌سنجی جذب اتمی شعله استفاده شد. به‌این ترتیب نمونه کربن فعال با سطح ویژه بیش از $303/55 \text{ m}^2/\text{gr}$ و میزان جذب 707 mg/gr تولید شد. حداکثر بازده حذف یون‌های فلزی توسط کربن فعال، در شرایط بهینه دوز $0/4$ گرم بر لیتر جاذب، pH معادل ۹، غلظت اولیه یون‌های فلزی 50 میلی‌گرم در لیتر و زمان تماس 60 دقیقه به‌دست آمد. یافته‌ها نشان داد که ترتیب ظرفیت جذب کربن فعال برای چهار یون فلزی سنگین به‌صورت $\text{Pb(II)} > \text{Cr(II)} \sim \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)}$ است. علاوه بر این، پژوهش‌های واجذب نشان داد که محلول هیدروکلراید $0/1$ مول در لیتر به‌عنوان بهترین محلول شوینده برای دفع یون‌های فلزی روی کربن فعال است و کربن فعال می‌تواند برای چند بار در فرایند جذب- واجذب استفاده شود که به‌عنوان جاذب کارآمد و اقتصادی برای حذف فلزات سنگین به کار رود. قیر به‌عنوان یک منبع طبیعی تجدیدناپذیر است که از آن کربن فعال تولید می‌شود. کربن فعال مشتق شده از قیر خواص جذب بسیار خوبی را نشان می‌دهد و آن را در کاربردهای مختلف بسیار مؤثر می‌کند.

واژه‌های کلیدی:

کربن فعال، قیر طبیعی، محلول آبی، جذب، فلزات سنگین، طیف‌سنجی جذب اتمی



دریافت: ۱۴۰۳/۴/۱۶

اصلاح: ۱۴۰۳/۶/۳

پذیرش: ۱۴۰۳/۷/۷

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

فدایی، ز، دارایی، ع، پاکروان، پ، ۱۴۰۳، حذف جذبی فلزات سنگین با استفاده از کربن فعال مشتق شده از قیر طبیعی.

<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.487432.3447>، ۲۲-۱، (۴)۳۵، آب و فاضلاب، ۲۰۲۵



© The Author(s).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)



۱- مقدمه

در قیر طبیعی را تجزیه کرده و آنها را به ساختارهای کربنی تبدیل می‌کند. کربن فعال به‌عنوان یک جاذب قوی برای گازها، مواد شیمیایی و فلزات سنگین استفاده می‌شود. همچنین در تصفیه آب، حذف عوامل آرزوی و شیمیایی از هوا، گازهای صنعتی، کنترل بوی بد و مواد رنگی، صنایع دارویی و آرایشی و بهداشتی، مواد غذایی و صنایع معدنی نیز استفاده می‌شود. همچنین کربن فعال در تصفیه آب شرب، حذف کلر و مواد آلی، مواد رنگی، بوی بد و ذرات معلق به کار برده می‌شود.

تصفیه آب یکی از مهم‌ترین کاربردهای کربن فعال است. ساختار متخلخل کربن فعال مشتق شده از قیر طبیعی یا سنگ‌های قیری به آن اجازه می‌دهد تا ترکیبات آلی، مواد شیمیایی و حتی فلزات سنگین موجود در آب را جذب کند؛ همچنین می‌تواند به حذف بوهای نامطبوع، بهبود طعم و ایمن کردن آب برای مصرف کمک کند. کربن فعال معمولاً در فیلترهای آب خانگی و تصفیه‌خانه‌های بزرگ استفاده می‌شوند. کربن فعال مبتنی بر قیر طبیعی علاوه بر تصفیه آب، در فیلتر هوا نیز کاربرد دارد و می‌تواند به‌طور مؤثر ترکیبات آلی فرار^۱، گازها و بوها را از هوا حذف کند. این نوع کربن فعال به‌ویژه در محیط‌های صنعتی مفید است، جایی که گازهای مضر در طی فرایندهای تولید ایجاد می‌شوند (Saffarian Delkhosh et al., 2021). با نصب فیلترهای کربن فعال می‌توان این گازها را جذب و هوا را قبل از رها شدن در محیط تصفیه کرد.

تولید کربن فعال از قیر طبیعی چندین مزیت دارد. معادن قیر به‌وفور در کشور ایران به‌ویژه در استان کرمانشاه موجود و در دسترس هستند. علاوه بر این، کربن فعال مشتق شده از قیر طبیعی خواص جذب بسیار خوبی را نشان می‌دهد و آن را برای کاربردهای مختلف بسیار مؤثر می‌کند. کربن فعال، تولید شده از قیر طبیعی، یکی از محصولات با اهمیت در صنایع مختلف مانند داروسازی، نظامی، آب و فاضلاب، نفت و گاز و پتروشیمی به شمار می‌رود.

با افزایش روزافزون جمعیت و پیشرفت صنعت، مسئله کمبود آب به یک بحران تبدیل شده است. در این بین افزایش پساب‌های صنعتی که عمدتاً حاوی فلزات سنگین هستند، به این بحران دامن زده است. بنابراین تصفیه پساب‌های صنعتی می‌تواند راهگشای این

کربن فعال یک اسم کلی برای گروهی از کربن‌های خلل‌و‌فرج‌دار است. کربن فعال یک جامد بی‌شکل-آمورف، با سطح ویژه بالا و حجم زیاد خلل‌و‌فرج است. این ویژگی منحصربه‌فرد باعث ایجاد خواص جذبی زیاد در کربن فعال می‌شود (Fadaei et al., 2023). (Karnib et al., 2014) از جمله کاربردهای این ماده می‌توان استفاده در صنایع دفاعی، نظامی، تصفیه آب و پساب، رنگ‌بری از محلول شکر، استفاده در ماسک‌های گاز و سیستم‌های بازیافت حلال اشاره کرد. مواد اولیه مختلفی را می‌توان به‌عنوان ماده خام برای تولید این محصول به کار گرفت که از میان آنها مواد خام سلولزی مانند چوب، پوست نارگیل، هسته میوه‌ها و سایر ضایعات کشاورزی، مواد خام کربنی مانند زغال‌سنگ، کک نفتی، قیر قطران زغال‌سنگ و مواد خام پلیمری شامل ضایعات انواع لاستیک‌ها و پلاستیک‌ها را می‌توان نام برد (Daneshvar et al., 2017).

(Ghasemian Lemraski et al., 2017)

قیر طبیعی یکی از مواد طبیعی است که در بسیاری از مناطق جهان دیده می‌شود. این ماده به‌دلیل داشتن خواص ضدباکتریایی و جذب بالا، برای استفاده در صنایع مانند داروسازی، آرایشی و بهداشتی، مواد غذایی و صنایع معدنی بسیار مفید است. اما یکی از کاربردهای مهم قیر طبیعی، تولید کربن فعال است که به‌عنوان یک جاذب قوی برای گازها، مواد شیمیایی و فلزات سنگین استفاده می‌شود (Mishra et al., 2022, Saffarian Delkhosh et al., 2021).

قیر یک منبع طبیعی فراوان در کانادا است که به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان ماده خام برای فرآورده‌های نفتی استفاده می‌شود. کانادا به‌تنهایی ۲/۸ میلیون بشکه در روز قیر خام در سال ۲۰۱۷ تولید کرد. برخلاف نفت خام معمولی، قیر سرشار از عناصر دیگری مانند نیتروژن، گوگرد و فلزات سنگین است. علاوه بر این، آسفالتین‌ها، جزء نامحلول به‌دست‌آمده از ارتقای جزئی قیر، نیز منبع غنی از کربن ارزان و فراوان هستند. برای تولید کربن فعال از قیر طبیعی، ابتدا کلوخه‌های برداشت شده از معدن قیر طبیعی با کمک آسیاب به‌صورت پودر درمی‌آید. این عمل، باعث افزایش سطح و توانایی آن در جذب ناخالصی‌ها می‌شود. هنگامی که پودر آماده شد، در فرایندی که به نام کربنیزاسیون شناخته می‌شود، در غیاب اکسیژن تا دمای بالا حرارت داده می‌شود. گرما هیدروکربن‌های پیچیده موجود

¹ Volatile Organic Compound (VOCs)

کروم (VI) به دو فرم CrO_4^{2-} و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ به صورت محلول در آب وجود دارد و از طریق صنایعی مانند پلاستیک‌سازی، رنگریزی، نگهداری چوب، آبکاری، چرم‌سازی، سیمان، معادن، کود، صنعت هوا و فضا و مواد عکاسی وارد محیط‌زیست شده و به موجودات زنده‌ای که اکوسیستم آنها وابسته به آب است و همچنین به مواد غذایی مورد استفاده آبزیان منتقل می‌شود. سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا، حداکثر غلظت مجاز کروم برای آب آشامیدنی را $0.1/1$ ppm اعلام کرده است (Dehghani et al., 2015, Zhang et al., 2015).

کادمیم یکی از فلزات سنگین سمی است که از راه‌های مختلف مانند پساب‌های صنعتی، خانگی، کشاورزی و مکان‌های دفن غیربهداشتی مواد زائد شهری و صنعتی وارد منابع آب می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد آب‌های سطحی یا زیرزمینی در بعضی از مناطق اطراف منابع آلاینده، در مقدار $0.1/1$ تا 1 میلی‌گرم در لیتر به کادمیم آلوده هستند. طی دهه‌های اخیر، استفاده از کربن فعال در صنعت تصفیه آب و فاضلاب، مورد توجه پژوهشگران زیادی قرار گرفته است. جذب موفقیت‌آمیز محدوده وسیعی از آلاینده‌ها، از محیط آبی و اتمسفری با استفاده از کربن فعال گزارش شده است (Vedenyapina et al., 2021, Karnib et al., 2014).

در سال‌های اخیر در راستای افزایش آلودگی منابع آبی، استفاده از روش‌های جدید برای حذف فلزات سنگین بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته‌اند که از جمله روش‌های مؤثر در این زمینه می‌توان به فرایند جذب سطحی به‌وسیله کربن فعال اشاره کرد (Sherugar et al., 2022, Deng et al., 2021, Abou-Hadid et al., 2024). کربن فعال یک نوع جاذب قوی با جذب سطحی زیاد است که بسیار متخلخل و دارای سطح داخلی و مقاومت مکانیکی بالا است. برجسته‌ترین مشخصه آن، حذف انتخابی آلاینده‌ها است و در برخی موارد برای بازیافت مواد نیز به کار می‌روند. در این پژوهش، به معرفی کربن فعال، روش تهیه آن و چگونگی حذف فلزات سنگین و آلاینده‌ها از محیط‌های آبی به‌وسیله آن پرداخته شده است.

ابتدا کربن فعال به روش فعال‌سازی شیمیایی تهیه شد و سپس کربن فعال ساخته شده با استفاده از آنالیزهای BET, FTIR, XRD و SEM شناسایی شد. برای آزمایش‌های جذب سطحی با جاذب کربن فعال در یک سیستم جذب آزمایشگاهی، آنالیز سرب، مس، کادمیم، کروم در غلظت‌ها، زمان‌ها و شرایط معین انجام شده و

مشکل باشد (Shahrezaei et al., 2022). روش‌های مختلفی از جمله جذب سطحی، جداسازی غشائی، حذف بیولوژیکی، تبادل یونی، انعقاد الکتریکی و فرایندهای اکسایش پیشرفته برای تصفیه فاضلاب استفاده شده‌اند (Shahrezaei et al., 2016, Pakravan et al., 2015, Shahrezaei et al., 2020).

در این میان، فرایند جذب سطحی به دلیل هزینه کم به‌طور گسترده‌ای برای حذف آلاینده‌ها از آب استفاده شده است. فلزات سنگین از منابع مختلف تولید شده و اکثر آلودگی‌های ناشی از آنها به منابع آبی وارد می‌شوند. بیشتر آنها به علت سمیت و سرطان‌زایی برای انسان و محیط‌زیست خطرناک هستند. برخی از آنها مانند کادمیم، سرب و کروم در غلظت‌های کم نیز دارای اثرات سمی هستند. حذف فلزات سنگین از فاضلاب در سال‌های اخیر با توجه به قوانین محیط‌زیستی مورد توجه قرار گرفته است. فاضلاب صنعتی حاوی فلزات سنگین باید قبل از تخلیه در جریان آب تصفیه شوند، اما فرایند تصفیه پرهزینه است. پژوهش و توسعه روش‌های کارآمد با کمترین هزینه و بیشترین کارایی در حذف آلاینده‌های محیط‌زیستی مخرب مانند فلزات سنگین یکی از تلاش‌های کنونی جامعه بشری است. جاذب‌هایی که مقرون‌به‌صرفه بوده و قابلیت استفاده مجدد داشته باشند، قابل کاربرد در صنایع هستند (Rashidi et al., 2021).

با توجه به پیشینه بررسی‌ها و پژوهش‌های گزارش شده، وجود سرب در منابع آب مصرفی، به دلیل تأثیر بر سلامتی، اهمیت زیادی دارد. سرب یک نوروٹوکسین است و مسئول بسیاری از مسمومیت‌های ناشی از فلزات در بدن انسان است. اختلال بیوسنتز هموگلوبین و کم‌خونی، افزایش فشارخون، آسیب به کلیه، سقط جنین و نارس بودن نوزاد، اختلال سیستم عصبی و آسیب به مغز، ناباروری مردان، کاهش قدرت یادگیری و اختلالات رفتاری در کودکان از عوارض سوء افزایش غلظت سرب در بدن است (Vardhan et al., 2019). همچنین طبق استاندارد سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا¹ و آب آشامیدنی ایران (استاندارد شماره ۱۰۵۳)، حد مجاز سرب در آب آشامیدنی به‌ترتیب ۱۵ و $50 \mu\text{g/L}$ است (Yang et al., 2018).

¹ United States Environmental Protection Agency (USEPA)



بارگیری شد. حداکثر دمایی که این کوره ارائه می‌کند ۱۲۰۰ درجه سلسیوس است. کوره مزبور بسیار دقیق بوده و دما را با دقت بالایی ($\pm 1^\circ\text{C}$) کنترل می‌کند. تمهیدات لازم برای ورود و خروج گاز N_2 به درون آن در نظر گرفته شده است. با استفاده از پژوهش‌های دیگران و تجربیات آزمایشگاهی ثابت شد که استفاده از گاز N_2 به همراه حرارت بر بازده تولید اثر بهتری دارد. پس از قرار گرفتن نمونه داخل کوره، دما افزایش داده شد تا به دمای فعال‌سازی موردنظر برسد. این دما در محدوده ۶۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس بود. نمونه به مدت ۱/۵ تا ۳hr در این دما نگهداری و پس از آن تا دمای محیط خنک شد (Danmaliki and Saleh, 2017). پس از مرحله فعال‌سازی محصول به دست آمده چندین مرتبه با استفاده از آب دیونیزه شستشو داده شد تا تمام ناخالصی‌هایی که در خلل و فرج گیر افتاده‌اند آزاد شوند. از آنجا که هنگام کاربرد، در صورت وجود فسفات در کربن فعال، این ماده با فلزات موجود در محلول واکنش می‌دهد و فسفات‌های نامحلول تولید می‌کند حذف آن بسیار مهم است. مقدار کمی از آب شستشو با محلول ۰/۱M نیترات سرب آنالیز شده، اگر رسوب فسفات سرب سفید رنگ ظاهر شود نمونه به زمان بیشتری شستشو نیاز دارد تا زمانی که دیگر رسوبی مشاهده نشود. در نهایت نمونه پس از آبگیری با استفاده از قیف بوختر، در یک آون در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت قرار گرفت تا رطوبت آن گرفته شود و پس از آن بازده تولید محاسبه شود.

۲-۳- تعیین مشخصات جاذب

در این پژوهش، برای تعیین گروه‌های عاملی موجود در سطح کربن فعال، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۱ مدل Bomen MB-101 FTIR (ساخت کشور استرالیا) با استفاده از پودر KBr به کار برده شد. طیف FTIR دیسک‌ها در گستره طول موجی ۴۰۰ تا 4000cm^{-1} اسکن شد. ریخت‌شناسی سطح با یک میکروسکوپ الکترونی روبشی، برای تعیین مورفولوژی و اندازه ذرات بررسی شد. میکروگراف‌های اسکن الکترونی (SEM-EDAX) نمونه با یک میکروسکوپ مدل Quanta 450 FEG- FEI در ولتاژ ۱۵ kV بررسی شد. سطح نمونه پیش از

کارایی جاذب بررسی شد. اثر تغییرات پارامترهایی مانند غلظت یون‌های فلزی، دما، pH، زمان و مقدار جاذب بر مقدار و بازده حذف کاتیون‌های فلزی نیز بررسی شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

قیر طبیعی از معدن گل مرجان غرب شهرستان گیلانغرب تهیه شد و برای تهیه محلول‌های ۱۰۰۰ mg/L کاتیون‌های Cr^{3+} ، Pb^{2+} ، Cu^{2+} به ترتیب از نمک‌های $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ، $\text{pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ شرکت مرک استفاده شد. سایر محلول‌های موردنیاز با رقیق‌سازی مکرر محلول اولیه با آب مقطر یون‌زدایی شده به صورت روزانه تهیه شدند. سایر محلول‌های مورد استفاده از جمله اسید فسفریک و اسید هیدروکلریدریک با خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شدند. همچنین در کلیه آزمایش‌ها از آب دو بار یون‌زدایی شده استفاده شد. در این پژوهش دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی ساخت شرکت Shimadzu مدل AA-680 برای اندازه‌گیری غلظت کاتیون‌های موردنظر در مرحله بهینه‌سازی پارامترها استفاده شد. برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها از دستگاه pH متر دیجیتالی ساخت شرکت JENWAY 3510 انگلستان استفاده شد.

۲-۲- تهیه کربن فعال

پروژه تهیه کربن فعال از قیر طبیعی از سال ۱۳۹۴ در گروه پژوهشی شیمی جهاد دانشگاهی کرمانشاه آغاز شد و پس از ۸ سال دانش فنی تولید کربن فعال از قیر طبیعی را کسب کرد و به تولید صنعتی رسید. برای تولید کربن فعال از پودر قیر طبیعی با اندازه ذرات ۲۵۰ میکرون استفاده شد (شکل ۱). طی آزمایش‌های مختلف، مواد اولیه با نسبت آغشتگی ۰/۴ تا ۱/۴ با اسید فسفریک با غلظت‌های ۳۰، ۵۰ و ۷۰ درصد وزنی و نسبت وزنی مختلف از قیر طبیعی در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه به هم زده شدند تا مواد اولیه به طور کامل با اسید آغشته شده و سپس با استفاده از یک اکسترو در خمیر به دست آمده به شکل گرانول‌هایی در اندازه ۰/۲ تا ۰/۳ میلی‌متر در آمد. پس از این مرحله ۸۰۰ گرم از گرانول تولید شده در یک کوره بستر ثابت مجهز به کنترلر دمایی

¹ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)





Fig. 1. Natural bitumen and activated carbon images

شکل ۱- تصاویری از قیر طبیعی و کربن فعال

محلول استوک یون‌های فلزی (۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، با استفاده از نمک‌های فلزات مورد آزمایش ساخته شد. پس از تهیه غلظت‌های مناسب یون‌های فلزی، میزان کافی از جاذب به حجم مناسب از محلول‌ها اضافه و با دستگاه شیکر به مدت لازم به هم زده شد. پس از آن، محلول داخل ارلن‌ها ابتدا سانتریفیوژ و سپس با کاغذ صافی واتمن فیلتر شد و غلظت یون‌ها در محلول باقیمانده با روش استاندارد اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری غلظت کاتیون‌ها از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی استفاده شد. در ابتدا اطلاعات مربوط به غلظت استاندارد‌ها برای رسم منحنی کالیبراسیون به دستگاه داده شد. سپس نمونه شاهد (آب عاری از یون) که رقیق‌سازی نمونه‌ها هم با آن انجام شده به وسیله دستگاه مکش شد. پس از نمونه شاهد، استانداردها از رقیق به غلیظ مکش شدند و با توجه به غلظت داده شده به دستگاه، مقدار جذب فلز خوانده شد. همچنین محاسبه مقدار حذف یون‌های فلزی از محلول (R) نیز برای داده‌ها با توجه به معادله (۱) انجام شد (Fadaei et al., 2023; Scheibe et al., 2010)

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن

R (٪) درصد جذب یون فلزی توسط جاذب، C_0 (میلی‌گرم در لیتر) غلظت اولیه یون فلزی و C_t (میلی‌گرم در لیتر) غلظت یون‌های فلزی در محلول در هر لحظه بودند.

آنالیز با طلا پوشانده شد. از آنالیز طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (X-ray Diffraction, GNR-OPTICA) با تابش Cu K α تولید شده در ۴۰ kV در زاویه 2θ از ۱۰ تا ۹۰ برای تعیین عناصر و ترکیب درصد وزنی آنها در کربن فعال شده بررسی شد. برای تعیین سطح ویژه جاذب از آزمایش BET استفاده شد. آزمون BET طبق روش استاندارد ایزو ۹۲۷۷ با استفاده از جذب و اجذب گاز نیتروژن بر روی جاذب می‌تواند سطح ویژه و حجم و اندازه حفره‌ها را تعیین کند. به‌منظور تعیین ظرفیت جذب جاذب برای مولکول‌های کمتر از ۱۰ آنگستروم از مولکول ید استفاده شد که تخمین مناسبی از سطح ویژه جاذب داد. عدد یدی برحسب میلی‌گرم ید جذب شده بر گرم جاذب تعریف شد. اندازه‌گیری عدد یدی بر اساس استاندارد مرجع ASTM D ۹۴-۴۶۰۷ انجام شد. طبق این استاندارد سه میزان مشخص از کربن فعال با مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول ید ۰/۱ نرمال تیمار شده و محلول زیر صافی با تیوسولفات سدیم تیتراشد (Girgis et al., 2009). در کنار عدد یدی، پارامتر دیگری مانند آنالیز سختی بال پن^۱ با استفاده از روش استاندارد ASTM ۳۸۰۲ برای ارزیابی خواص کربن فعال به دست آمد.

۲-۴- جذب فلزات در سیستم جذب ناپیوسته

در این پژوهش، فرایند جذب به‌صورت سیستم جذب ناپیوسته انجام شد. در این نوع سیستم تمام پارامترهای مورد مطالعه برای بررسی هر یک از پارامترها ثابت نگه داشته می‌شود و اثر هر یک از پارامترها به‌طور جداگانه بررسی می‌شود.

¹ Ball Pan Hardness



و دمای 25°C ، ۶ میلی‌لیتر محلول از هر یک از فلزات با غلظت 50 ppm افزوده شد و پس از گذشت ۶۰ دقیقه به هم‌زدن، مخلوط صاف شده و جاذب به همراه فلز جذب شده بر سطح آن جداسازی شده و برای پژوهش و جذب و احیای جاذب استفاده شد. فرایند دفع با مخلوط کردن $0/01$ گرم جاذب فلز بارگذاری (جذب) شده با حجم ۲ میلی‌لیتر محلول HCl با غلظت $0/1$ ، $0/2$ و $0/5$ mol/L انجام شد. کربن فعال با صاف کردن از محلول جمع‌آوری شد.

۳- نتایج و بحث

تولید کربن فعال با استفاده از دو روش فعال‌سازی فیزیکی و شیمیایی امکان‌پذیر است. هدف از فعال‌سازی، ایجاد یک ساختار متخلخل کربنی با سطح آزاد زیاد در ماده خام است. در روش فعال‌سازی فیزیکی، ماده خام نخست در محیطی بدون حضور هوا کربونیزه می‌شود تا پایه کربنی اولیه تشکیل شود. در این شرایط، ترکیبات سلولزی و نیز پلیمری موجود در ماده خام به زغال تبدیل شده و مواد خامی مانند زغال‌سنگ، کلیه ترکیبات فرار خود را از دست می‌دهند. سپس پایه کربنی به دست آمده در معرض یک عامل فعال‌ساز گازی در دمای بالا قرار می‌گیرد. چگونگی تخلخل محصول به دست آمده به عوامل متعددی مانند نوع ماده خام، شرایط کربونیزاسیون، نوع عامل فعال‌ساز، دما و زمان فعال‌سازی بستگی دارد (Heidarinejad et al., 2020).

در روش فعال‌سازی شیمیایی که یک روش تک‌مرحله‌ای برای تولید کربن فعال به شمار می‌آید، ماده خام با محلولی غلیظ از یک عامل فعال‌ساز مخلوط شده و مخلوط حاصل پس از خشک شدن، در شرایط اتمسفر بی‌اثر در یک کوره حرارت می‌بیند. از جمله مهم‌ترین موادی که به‌عنوان عامل فعال‌ساز استفاده می‌شوند، می‌توان به ترکیبات فلزات قلیایی یا قلیایی خاکی مانند هیدروکسید پتاسیم، کربنات پتاسیم، کربنات سدیم، کلرید منیزیم و برخی اسیدها مانند اسید فسفریک، اسید سولفوریک، کلرید آلومینیوم و کلرید روی اشاره کرد. در اینجا نقش عامل فعال‌ساز، حذف آب از ساختار ماده اولیه و پایین آوردن دمای لازم برای کربونیزاسیون و ممانعت از تشکیل قطران در حین انجام فرایند است که به ایجاد یک ساختار متخلخل در محصول کمک می‌کند. در این روش مشخصات ماده خام مانند نوع و ابعاد دانه‌های آن، نوع عامل

۲-۵- بررسی پارامترهای مؤثر در حذف فلزات

۲-۵-۱- بررسی تأثیر زمان تماس

تأثیر زمان تماس در فواصل زمانی ۱۰ تا ۶۰ دقیقه برای فلزات Cd^{2+} ، Cr^{3+} ، Pb^{2+} ، Cu^{2+} با غلظت اولیه 50 ppm و با حجم ۶ میلی‌لیتر با pH معادل ۹ و با $0/4$ گرم جاذب کربن فعال بر روی شیکر با سرعت 250 rpm بررسی شد.

۲-۵-۲- بررسی تأثیر غلظت اولیه فلزات

تأثیر غلظت اولیه فلزات با غلظت‌های متغیر ۱۰، ۲۵ و 50 ppm در pH معادل ۹ و حجم ۶ میلی‌لیتر و $0/4$ گرم جاذب در مدت زمان ۶۰ دقیقه بر روی شیکر با سرعت 250 rpm بررسی شد.

۲-۵-۳- بررسی تأثیر pH

تأثیر pH بر روی ۶ میلی‌لیتر محلول فلزات با غلظت اولیه 50 ppm در pH های ۳، ۵، ۹ و ۱۱ و $0/4$ گرم جاذب کربن فعال و بر روی شیکر با سرعت 250 rpm بررسی شد (تنظیم pH با افزایش محلول‌های سدیم هیدروکسید و اسید نیتریک $0/1$ مولار و با استفاده از دستگاه pH متر انجام شد).

۲-۵-۴- تأثیر دوز (جرم) جاذب

آزمایش‌ها در دمای 25°C درجه سلسیوس به این ترتیب انجام شد که مقدار مشخصی از جاذب ($0/1$ ، $0/2$ ، $0/3$ ، $0/4$ ، $0/5$) در تماس ۶ میلی‌لیتر از محلول 50 ppm از یون‌های فلزی به‌طور جداگانه‌ای به مدت ۶۰ دقیقه بر روی شیکر با سرعت 250 rpm قرار داده شد و pH محلول بر روی ۹ تنظیم شد.

۲-۵-۵- بررسی تأثیر دما

برای بررسی تأثیر دما بر بازده حذف فلز به‌وسیله جاذب، ۶ میلی‌لیتر محلول 50 ppm فلز با مقدار $0/4$ گرم جاذب کربن فعال و در pH معادل ۹ دماهای مختلف ۲۵، ۴۰ و 60°C درجه سلسیوس و در مدت زمان ۶۰ دقیقه آزمایش شد.

۲-۵-۶- مطالعات و جذب

برای این کار با توجه به شرایط ایتیم به دست آمده برای جذب فلزات روی جاذب کربن فعال، به $0/4$ گرم جاذب در pH معادل ۹



میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ از کربن، قبل و بعد از فعال‌سازی در مقیاس‌های متفاوت نشان داده شده است. با توجه به شکل‌ها مشاهده می‌شود که با وجود کلوخه‌سازی بین ذرات با اندازه‌های مختلف، ذرات نانومتری در آن قابل تشخیص هستند. بر اساس میکروگراف‌ها، کربن فعال فرآوری شده، ساختاری غیر متبلور داشته و خلل و فرج مناسب برای جذب آلاینده را دارد. تصاویر گرفته شده از جاذب، ساختار فیزیکی و حفره‌ها ایجاد شده بر روی سطح آن است. مطابق شکل با انجام عمل اشباع‌سازی و فعال‌سازی با فعال‌ساز اسید فسفریک، ساختار کربن دچار تغییر شده و درصد تخلخل آن افزایش پیدا کرده است. منافذ ایجاد شده بر روی سطح کربن فعال نشان‌دهنده تأثیر اسید فسفریک و تبخیر عامل فعال‌ساز در طول فرایند کربنی شدن در دمای 90°C است. شکستگی‌ها و عدم یکپارچگی ناشی از فرایند فعال‌سازی در سطح جاذب به‌وضوح قابل مشاهده است.

همان گونه که در شکل‌های ۲ و ۳ مشخص است ذره‌ها، تخلخل خوبی برای قرارگیری مولکول‌های فلزی در بین خود دارند. همچنین این ذره به اندازه‌های نانو رسیده‌اند که اثر تماسی و هیدرودینامیکی در محلول را افزایش می‌دهند. همچنین در نتیجه به‌دست آمده از شکل ۴، درصد عناصر تشکیل‌دهنده کربن فعال سنتز شده نشان داده شده است. نتایج آنالیز عنصری هم وجود درصد بالایی از کربن و اکسیژن را بر روی سطح نشان می‌دهد. درصد کربن قبل از فعال‌سازی سطح بیشتر است، در حالی که بعد از فعال‌سازی درصد کربن کمتر و درصد اکسیژن بیشتر می‌شود که نشان‌دهنده واکنش‌ها و تغییراتی بروی سطح بعد از شستشو با اسید فسفریک و حرارت‌دهی در کوره اتفاق می‌افتد.

۳-۱-۲- آنالیز FTIR

پژوهش‌های FTIR روش‌های مهمی را برای شناسایی گروه‌های عاملی قابل توجه واقع در سطح موادی که توانایی جذب آلاینده‌های آلی را دارند، ارائه می‌دهند. شکل ۵ طیف‌های FTIR گرفته شده از کربن قبل و بعد از فعال شدن را بر واحد طول‌موج بر سانتی‌متر نشان می‌دهد. پیک در 3424 cm^{-1} حضور گروه هیدروکسی مربوط به ترکیب‌های فنولی و هیدروکسی مربوط به اسید

فعال‌ساز، نسبت اختلاط ماده خام با عامل فعال‌ساز - درصد تلقیح، شرایط خشک کردن و گرمایش در کوره، بر مشخصات و خواص محصول نهایی تأثیر قابل‌ملاحظه‌ای خواهد داشت. در این پژوهش از روش فعال‌سازی شیمیایی به این دلیل که یک روش تک‌مرحله‌ای است، بازده بالایی دارد و خاکستر کمتری تولید می‌کند، استفاده شد. از قیر طبیعی به علت داشتن کربن بالا نسبت به منشأ سلولزی، فراوانی، قابلیت دسترسی آسان، به‌عنوان ماده اولیه منشأ کربنی استفاده شد (Yang et al., 2020).

اسید فسفریک به این دلیل که باعث کاهش قابل توجه دمای لازم برای فعال‌سازی و افزایش سرعت واکنش‌ها می‌شود، به‌عنوان عامل فعال‌ساز استفاده شد. اسید فسفریک یک عامل قوی دهیدراسیون است، بنابراین حضور آن می‌تواند باعث گسسته شدن و سپس انجام واکنش‌های حلقوی شدن با مکانیسم یونی شود. اسید فسفریک یکی از مواد رایج مصرفی برای تولید کربن فعال است. در طی فعال‌سازی در دماهای بالا، محتوای H_3PO_4 در کربن فعال آب خود را از دست می‌دهد و P_2O_5 حاصل می‌شود. به‌دلیل تصعید، P_2O_5 از سطح کربن فعال فرار می‌کند و منجر به تشکیل حفره‌های کوچک می‌شود (Hung et al., 2022).

فعال‌سازی فیزیکی که به‌صورت تجاری استفاده می‌شود یک فرایند دو مرحله‌ای است که شامل فرایند کربنیزاسیون در یک اتمسفر خنثی و سپس فعال‌سازی با اکسیداسیون در اتمسفر گازی مانند بخار آب، دی‌اکسید کربن و مخلوط نیتروژن و هوا با افزایش دما در محدوده ۸۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سلسیوس است (Bouchelta et al., 2008). این روش توانایی تولید کربن فعال متخلخل با ساختار و قدرت فیزیکی خوب را دارد که روشی ارزان‌قیمت و مقرون‌به‌صرفه برای تهیه کربن فعال است و به‌دلیل اینکه عاری از مواد شیمیایی است، دارای رویکرد سبز است. با این حال، در فرایند فعال‌سازی فیزیکی کربن فعال، زمان فعال‌سازی طولانی و ظرفیت جذب کربن فعال آماده شده، کم است و مصرف انرژی بالای آن از معایب اصلی است (Yahya et al., 2015).

۳-۱-۳- ریخت‌شناسی سطح بستر جاذب

۳-۱-۱- آنالیز SEM - EDS

برای تعیین اندازه و مورفولوژی ذرات سنتز شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی استفاده می‌شود. در شکل ۲ و ۳ تصاویر

¹ Scanning Electron Microscopy (SEM)



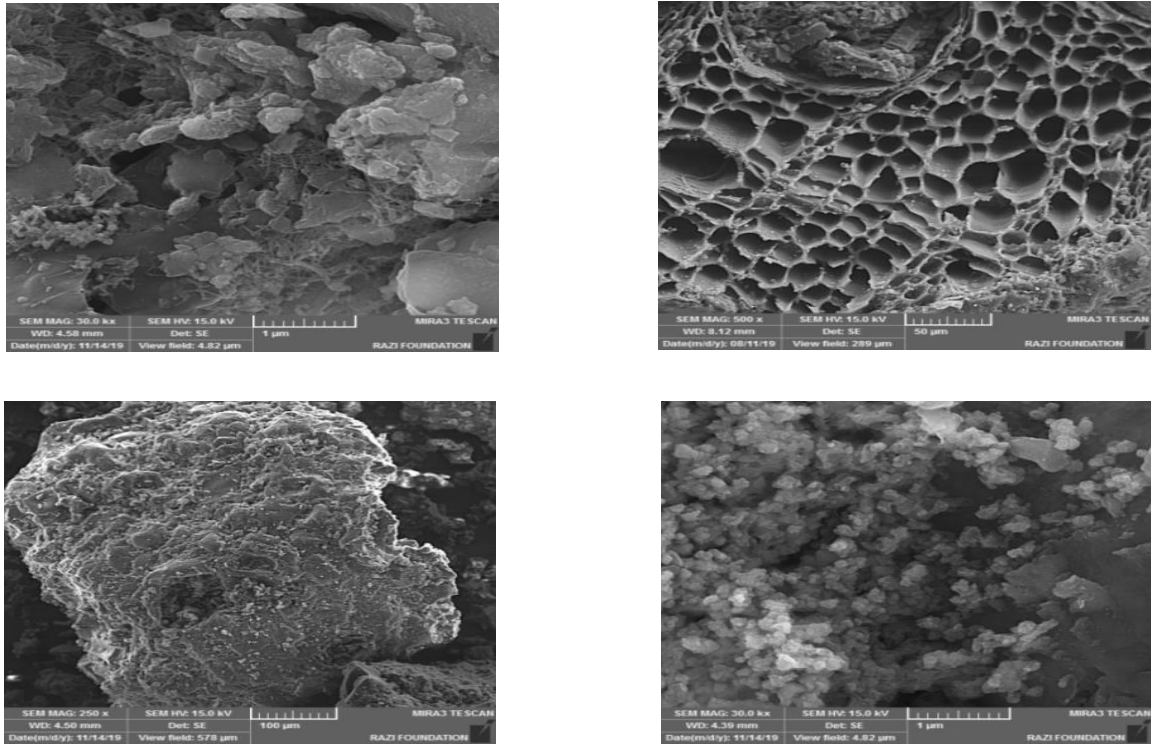


Fig. 2. SEM photographs of carbon before activation
 شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کربن قبل فعال سازی

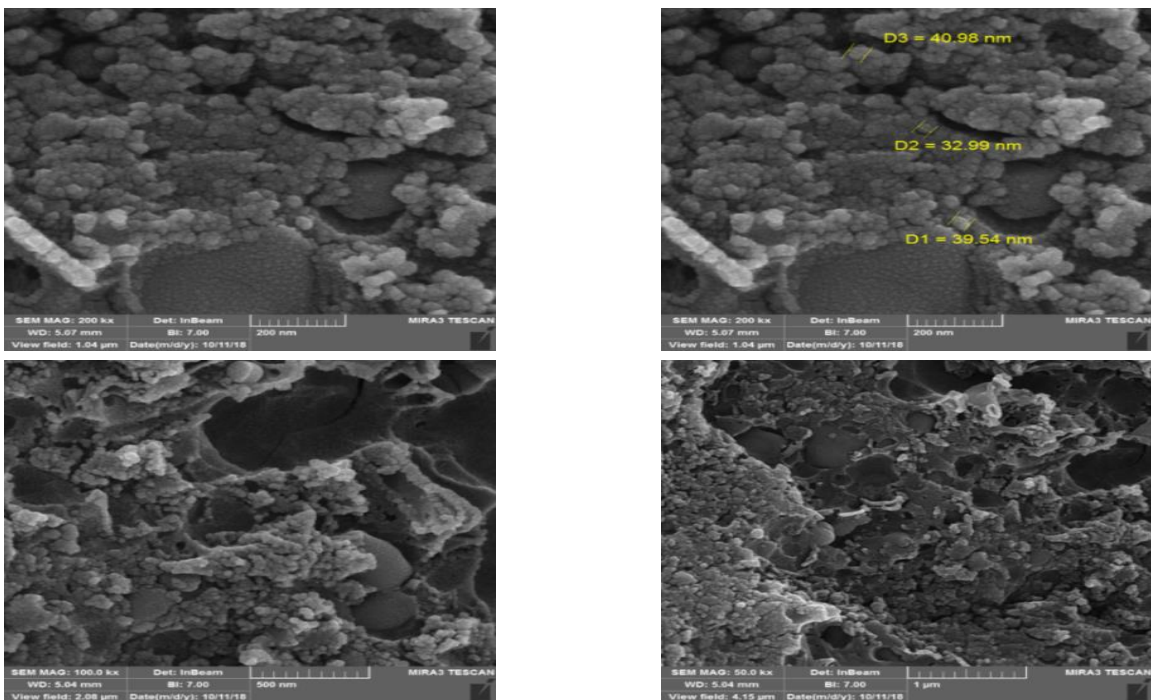


Fig. 3. SEM photographs of activated carbon
 شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کربن فعال



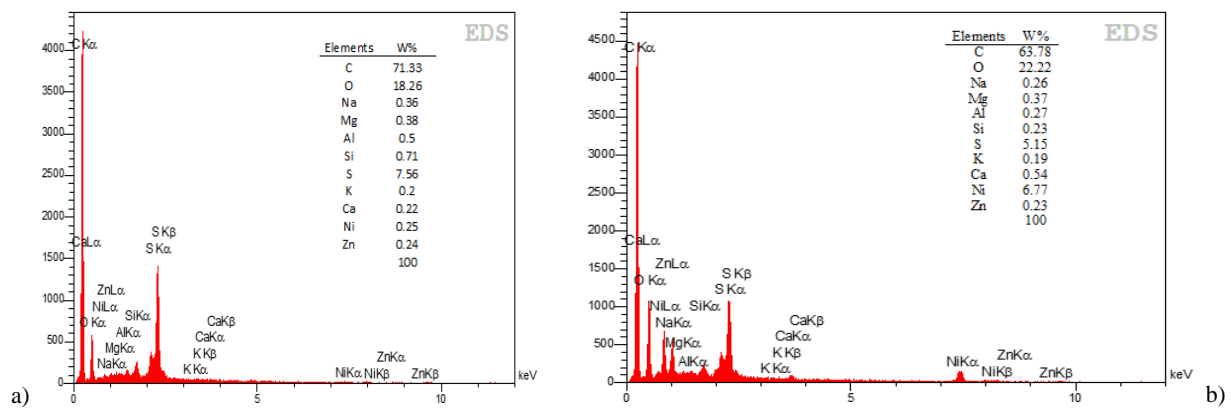


Fig. 4. EDX spectra and quantitative results of carbon a) before activation, b) after activation

شکل ۴- طیف‌های EDX و آنالیز عنصری کربن (a) قبل از فعال‌سازی، (b) بعد از فعال‌سازی

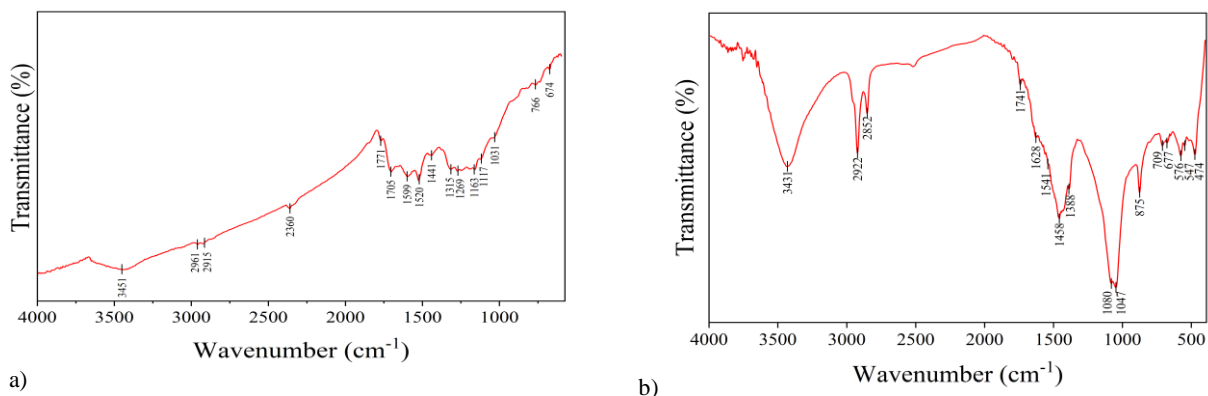


Fig. 5. FTIR spectra of carbon a) before activation, b) after activation

شکل ۵- طیف FTIR کربن (a) قبل از فعال‌سازی، (b) بعد از فعال‌سازی

تابش اشعه ایکس قرار می‌گیرد، یک الگوی پراش منحصر به فرد از خود نشان می‌دهد. ساختار و خصوصیات کربن فعال با استفاده از الگوی پراش در محدوده صفر تا ۱۰۰ تحلیل و بررسی شد (شکل ۶). اطلاعات حاصل از الگوی پراش شامل زاویه قله ماکسیمم، شدت نسبی ماکسیمم و همچنین پهنای هر قله است که این اطلاعات اساس الگوی XRD را تشکیل می‌دهند. در این الگو یک پیک پهن در حدود ۲۰-۳۰=۲θ دیده می‌شود که وجود کربن فعال آمورف را اثبات می‌کند. همان طور که در شکل ۶ مشخص است، کربن فعال ساختار غیر کریستالی و آمورف دارد. با توجه به الگوی طیف‌ها یک پیک پهن در محدوده زاویه‌ای ۲۰ تا ۲۶ درجه در الگوی پراش کربن فعال ظاهر شده که بیانگر ساختار آمورف آن بوده است. کربن فعال دارای دو قله برجسته در ۲θ حدود ۲۶ و ۴۴/۵ درجه مربوط به صفحه (۰۰۲) و (۱۰۱) است که شبیه

کربوکسیلیک را نشان می‌دهد. پیک در ۲۹۲۲ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های کششی C-H گروه‌های آلیفاتیک است. پیک موجود در ۱۴۶۲ cm⁻¹ نشان‌دهنده پیوند گروه کربونیل (C=O) است. پیک‌ها در ۱۰۴۹ m⁻¹ و ۱۰۸۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های کششی C-O است که مشخص‌کننده گروه‌های الکلی و اتری می‌تواند باشد. بنابراین مطابق با طیف‌ها، شدت پیک‌ها بعد از فعال شدن کربن با اسید و حرارت بیشتر واضح‌تر است که تأییدکننده وجود گروه‌های عاملی آب‌دوست بر سطح کربن فعال هستند (Hesas et al., 2013).

۳-۱-۳- آنالیز XRD

الگوی XRD یک ابزار تحلیلی با ارزش برای توصیف فازهای کریستالی در مواد مختلف است. هر عنصر زمانی که در معرض



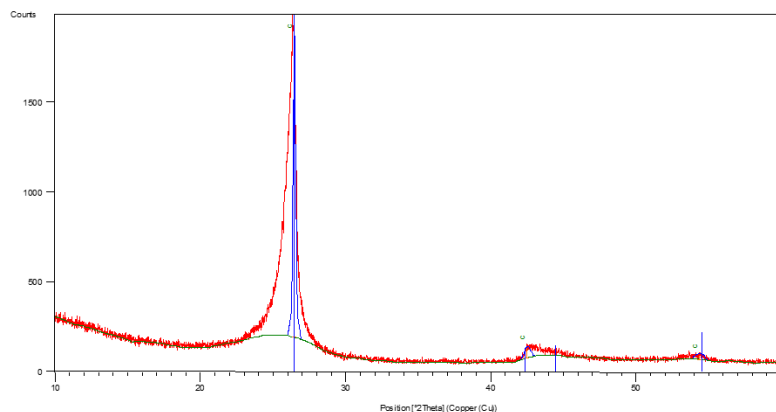


Fig. 6. XRD spectrum of activated carbon

شکل ۶- طیف XRD کربن فعال

سطح، حجم منافذ کل و قطر متوسط منافذ کربن فعال به دست آمده به ترتیب $3.03/55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ، $0.1376 \text{ cm}^3/\text{g}$ و $1/8 \text{ nm}$ بود. سختی بال پن ۹۷ درصد به دست آمد.

عدد یدی روشی است که برای ارزیابی ظرفیت جذب کربن‌های فعال استفاده می‌شود. این عدد به عنوان شاخص تخلخل کربن عمل می‌کند و به عنوان مقدار ید قابل جذب در هر گرم از نمونه کربنی در سطح میلی‌گرم توصیف می‌شود. با استفاده از روش حجمی تیوسولفات سدیم، میزان جذب ید تعیین می‌شود. این اندازه‌گیری سطح فعالیت را نشان می‌دهد، عدد یدی بیشتر نشان‌دهنده سطح بالاتری از فعال‌سازی است که معمولاً برحسب میلی‌گرم بر گرم گزارش می‌شود و معمولاً در محدوده ۵۰۰ تا ۱۲۰۰ میلی‌گرم بر گرم است. در نمونه کربن فعال مورد آزمایش، عدد یدی ۷۰۷ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. علاوه بر این، عدد یدی به طور خاص محتوای ریز منافذ کربن فعال را اندازه‌گیری می‌کند که محدوده‌ای از صفر تا ۲۰ آنگستروم (یا حداکثر ۲ نانومتر) را از طریق جذب ید از محلول پوشش می‌دهد (Saka, 2012).

۳-۲- اثر پارامترهای عملیاتی بر روی فرایند حذف یون‌های فلزات سنگین

۳-۲-۱- بررسی تأثیر زمان تماس

زمان تماس یک متغیر مهم در فرایند جذب است. درصد بازده حذف و ظرفیت جذب با زمان تماس رابطه مستقیم دارد. با افزایش زمان تماس درصد حذف یون‌های فلزی افزایش می‌یابد. بیشترین درصد بازده حذف در ۳۰ دقیقه اولیه رخ می‌دهد و حداکثر درصد

ساختار شش ضلعی گرافیتی مواد مبتنی بر کربن است (Liu et al., 2010, Sonal et al., 2020).

۳-۱-۴- آنالیزهای تخلخل‌سنجی

مساحت سطح ویژه از جمله مهم‌ترین پارامترها در تعیین عملکرد جاذب‌ها و کاتالیست‌ها است. به طور کلی هر چه سطح ویژه بزرگتر باشد، برهم‌کنش بیشتری با واکنشگرها دارد و در نتیجه انتقال جرم نیز بهبود می‌یابد. عملکرد یک جاذب ارتباط ویژه‌ای با سطح ویژه آن جاذب دارد. انجام آنالیزهای تخلخل‌سنجی به روش BET از جمله آنالیزهای بسیار مطلوب و کاربردی برای اندازه‌گیری سطح ویژه، توزیع حفره‌ها، حجم و قطر حفره‌ها است. هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن برای جاذب کربن فعال با استفاده از آنالیز BET انجام شده و نتیجه در شکل ۷ آمده است. اندازه روزنه‌ها، حجم روزنه‌ها و سطح مقطع نمونه تهیه شده در جدول ۱ آورده شده است. از شکل هم‌دما، با توجه به طبقه‌بندی IUPAC، مشخصات هم‌دما را می‌توان به عنوان نوع I طبقه‌بندی کرد که نشان‌دهنده ساختارهای ریز منافذ متراکم است. نمودار جذب تک‌لایه را نشان می‌دهد. در فشارهای نسبی کم، یک افزایش سریع در هم‌دمای جذب-واجذب مشاهده می‌شود که به دنبال آن یک فلات تقریباً افقی در فشارهای نسبی بالاتر، نشان‌دهنده مواد جامد بسیار ریز متخلخل است و نشان می‌دهد که کربن فعال سنتز شده از قیر طبیعی عمدتاً حاوی ریز منافذ با سهم کوچکی از مزوحفره است. هم‌دمای نوع اول برای ترکیب‌هایی مناسب هستند که دارای روزنه‌های بسیار ریز مانند کربن فعال و زئولیت هستند. همچنین مشخص شد که مساحت



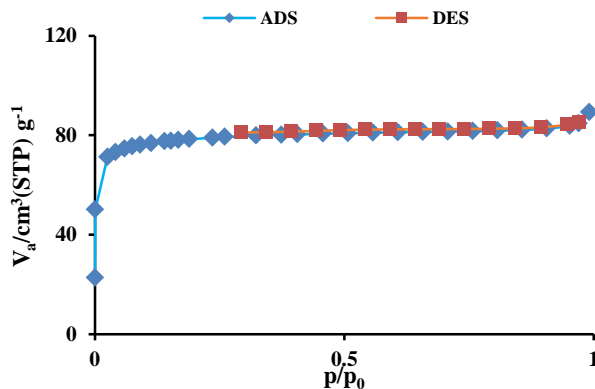


Fig. 7. Adsorption-desorption isotherms of nitrogen for activated carbon

شکل ۷- هم‌دماهای جذب سطحی- دفع سطحی نیتروژن برای کربن فعال

جدول ۱- آنالیز درصد سختی پال-پن، عدد یدی (میلی‌گرم ید به گرم جاذب)، مساحت سطح ویژه BET از کربن فعال

Table 1. Analysis of ball-pan hardness (%), Iodine number (mg I₂/g) and BET specific surface area (m²/g) of activated carbon

Test	Sample	Activated carbon	Method
Ball pan hardness (%)		97	ASTM D3802
Iodine number (mg/g)		707	ASTM D4607
BET (m ² /g)		303.55	9277 ISO

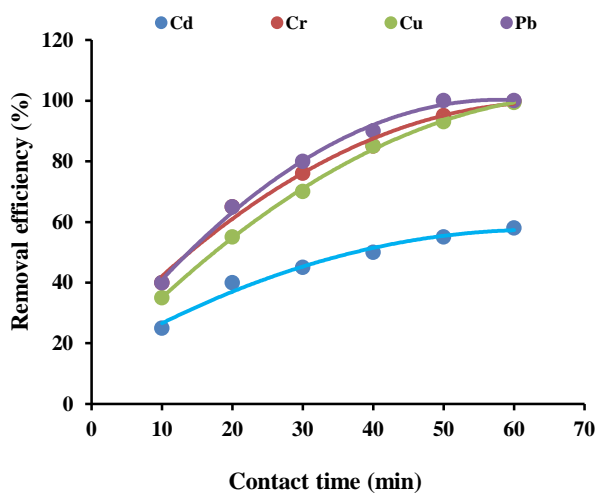


Fig. 8. The effect of contact time on removal efficiency of metal ions (pH = 9; C₀ = 50 mg/L; adsorbent dosage: 0.4 g; T = 298 K)

شکل ۸- تأثیر زمان تماس بر درصد حذف یون‌های فلزی (pH=۹، غلظت اولیه محلول فلزات ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، ۴/۰ گرم کربن فعال، دما ۲۹۸ K)

بازده حذف برای همه فلزات در دقیقه ۶۰ اتفاق می‌افتد و پس از آن با افزایش زمان تأثیری بر درصد بازده جذب دیده نمی‌شود. زمان تماس محلول یون‌های فلزی و جاذب فاکتور مهمی در میزان حذف فلزات است، به طوری که با افزایش این زمان فرصت برخورد یون‌های فلزی با ذرات جاذب و در نتیجه میزان حذف کاتیون‌های فلزی از محلول افزایش می‌یابد. بیشترین درصد حذف فلزات در مدت ۶۰ دقیقه به دست آمد و پس از آن میزان حذف فلزات ناچیز بود (شکل ۸).

سرعت بالای حذف یون‌های فلزی در ابتدای واکنش، احتمالاً به علت سطح بالا و سایت‌های جذبی سطح جاذب بوده است. ثابت شدن جذب، با کامل شدن ظرفیت کربن فعال مرتبط است. پس از جذب یون‌های فلزی در سایت‌های فعال جذب سطح جاذب، سرعت جذب توسط سرعت انتقال از سطح خارجی به سطح داخلی ذرات جاذب، کنترل می‌شود. با اشباع شدن جاذب، میزان جذب فلز از محلول کم شده و دو فاز جامد و مایع به تعادل نسبی می‌رسند و



یون‌های فلزی به تدریج کاهش می‌یابد. این اثر را می‌توان این‌گونه توضیح داد که در نسبت‌های پایین یون فلزی به جاذب، جذب یون فلزی شامل سایت‌های بانرژی بیشتر است. با افزایش نسبت یون فلزی به جاذب، سایت‌های بانرژی بالا اشباع می‌شوند و جذب شروع به انجام بر روی سایت‌های بانرژی پایین‌تر می‌کند که منجر به کاهش کارایی جذب می‌شود (Bhattacharya et al., 2006).

۳-۲-۳- بررسی تأثیر pH

یکی از عوامل اثرگذار بر فرایند جذب pH است چون یون‌های هیدروژن، در فرایند جذب می‌توانند به‌عنوان رقیب در جذب سطحی کاتیون‌ها عمل کنند. همچنین pH از طریق تأثیر بر بار سطحی جاذب نیز در فرایند جذب تأثیر می‌گذارد. از آنجا که نتایج پژوهش‌های دیگر پژوهشگران نشان داده است، pH بهینه برای جذب بر روی انواع کربن فعال در فرایند جذب، ۴ تا ۹ قرار دارد. بنابراین در این پژوهش محدوده ۳ تا ۹ برای pH بررسی شد.

همان‌گونه که از شکل ۱۰ استنباط می‌شود حداقل کارایی جذب در pH های اسیدی و به‌طور خاص در pH معادل ۳ به دست آمد. طبق داده‌های آزمایش، بازده جذب فلزات در pH اسیدی کمتر از بازده جذب فلزات در pH قلیایی است. همچنین درصد بازده جذب فلز کادمیم هم در محیط اسیدی و هم در محیط قلیایی از سه فلز دیگر کمتر است.

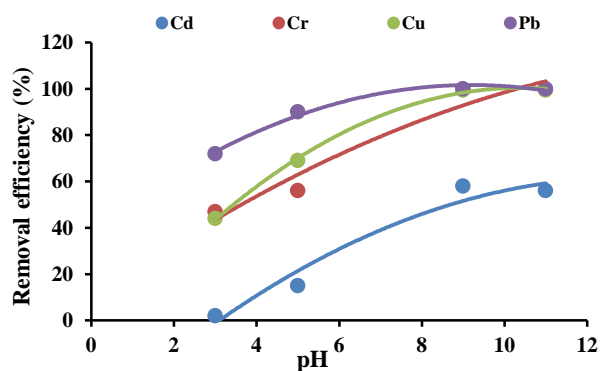


Fig. 10. The effect of pH on removal efficiency of metal ions ($C_0 = 50$ mg/L; adsorbent dosage: 0.4 g; $T = 298$ K; contact time 60 min)

شکل ۱۰- تأثیر pH بر درصد حذف یون‌های فلزی (غلظت اولیه محلول فلزات ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و ۰/۴ گرم کربن فعال، دما ۲۹۸ K، ۶۰ دقیقه زمان تماس)

ظرفیت جذب تکمیل می‌شود. نتایج مشابه برای جذب Cd(II) و Pb(II) توسط کربن فعال تولید شده از ضایعات کشاورزی مختلف گزارش شده است (Kobyta et al., 2005).

۳-۲-۳- بررسی تأثیر غلظت اولیه فلزات

نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه فلزات با غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ ppm در pH معادل ۹ و حجم ۶ میلی‌لیتر و ۰/۴ گرم جاذب در مدت زمان ۶۰ دقیقه در شکل ۹ نشان داده شده است. غلظت باقیمانده فلزات به روش جذب اتمی شعله اندازه‌گیری و درصد بازده حذف فلزات محاسبه شد. با افزایش غلظت اولیه فلزات از ۱۰ به ۱۰۰ ppm حذف فلز کاهش می‌یابد. برای بررسی اثر غلظت اولیه فلز بر روی فرایند جذب، غلظت فلزات در بازه ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر انتخاب شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آزمایش در شکل ۹ قابل مشاهده است. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش غلظت اولیه فلزات بازده حذف یون‌ها از محلول آبی کاهش می‌یابد. این پدیده را می‌توان چنین توصیف کرد که در غلظت‌های کم فلزات سایت‌های فعال موجود روی سطح جاذب به کل یون‌های فلزی در محلول بالا است. بنابراین همه یون‌های فلزی با جاذب ممکن است برهم‌کنش کنند و از محلول حذف شوند. این در حالی است که در غلظت‌های بیشتر سایت‌های فعال موجود برای جذب بر روی سطح جاذب به تدریج کمتر می‌شوند و بنابراین درصد حذف

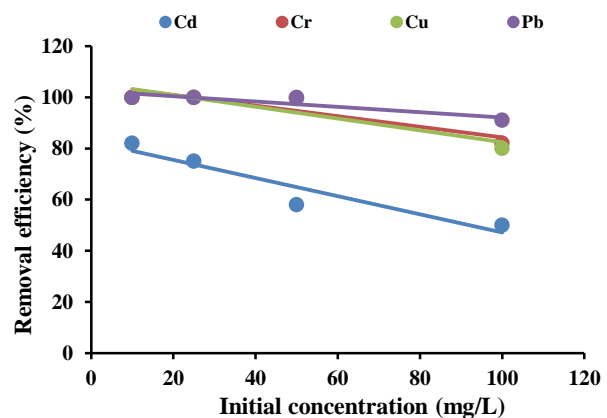


Fig. 9. The effect of initial concentration of metal ions on removal efficiency (pH = 9; adsorbent dosage: 0.4 g; $T = 298$ K; contact time 60 min)

شکل ۹- تأثیر غلظت اولیه یون‌های فلزی بر درصد حذف کاتیون فلزات سنگین (pH=۹ و ۰/۴ گرم کربن، دما ۲۹۸ K و زمان تماس ۶۰ دقیقه)



به منظور ارزیابی اقتصادی یک جاذب جدید محسوب می‌شود. در این بخش اثر مقدار کربن فعال در جذب یون‌های فلزی از محلول در دمای ۲۵ درجه سلسیوس بررسی شد و نتایج آن در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان طور که در نمودار مشاهده می‌شود مقدار بهینه جاذب برابر ۰/۴ گرم بود. در ابتدا با افزایش میزان جاذب تا ۰/۴ گرم به دلیل افزایش سایت‌های فعال مقدار جذب افزایش پیدا کرد، ولی به تدریج افزایش بیشتر مقدار جاذب تأثیری در فرایند جذب نداشت. بنابراین به کار بردن مقداری بیش از ۰/۴ گرم از جاذب به لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نبود و این مقدار به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد.

۳-۲-۵- بررسی تأثیر دما

دما یکی از پارامترهای مهم در فرایند جذب است. در شکل ۱۲ تأثیر دما بر فرایند جذب مشاهده می‌شود. مطابق نتایج به دست آمده، بیشترین مقدار جذب در دمای ۲۵°C حاصل شد. در این دما بیشترین مقدار جذب معادل ۱۰۰ درصد برای یون‌های سرب، مس، کروم و ۵۸ درصد برای یون کادمیم بود. فرایند جذب یون‌های فلزی در این پژوهش فرایندی گرمازا بود و در نتیجه افزایش دما، کاهش ظرفیت جذب را در پی داشت. با توجه به شکل، جذب سه یون فلزی سرب، کروم و مس کمتر تحت تأثیر افزایش دما هستند، ولی بازده جذب یون کادمیم توسط کربن فعال بیشتر با افزایش دما

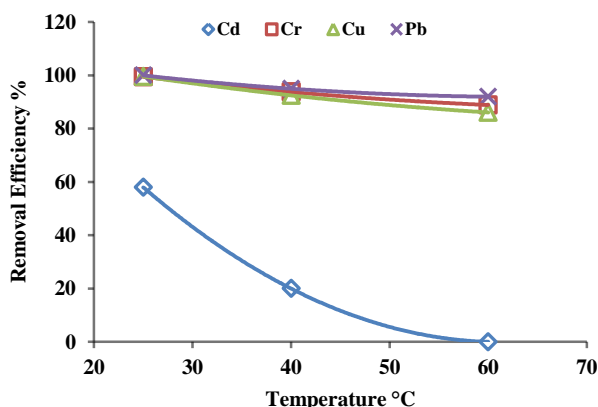


Fig. 12. The effect of temperature on removal efficiency of metal ions (pH = 9, $C_o = 50$ mg/L; adsorbent dosage: 0.4 g; contact time 60 min)

شکل ۱۲- تأثیر دما بر درصد حذف کاتیون‌های فلزی (pH=۹)
غلظت اولیه محلول فلزات ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و ۰/۴ گرم کربن فعال در ۶۰ دقیقه

بادموس و همکاران در پژوهش خود مشاهده کردند که بیشترین کارایی حذف فلزات سنگین (سرب، روی و مس) در pH معادل ۷/۶ قابل دستیابی است. نتایج پژوهش آنها بیانگر این موضوع است که در پساب‌های حاوی کاتیون‌های فلزی، با افزایش pH همواره میزان حذف فلزات سنگین افزایش می‌یابد، اما در pH بالاتر از ۹، میزان حذف فلزات سنگین کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل شکل‌گیری کمپلکس‌های هیدروکسیلی محلول باشد (Badmus et al., 2007).

در این پژوهش نیز بیشترین کارایی حذف در pH معادل ۹ به دست آمد. در pHهای اسیدی، مقدار یون H_3O^+ برای جذب در سایت‌های جذب موجود در جاذب، با کاتیون‌های فلزی رقابت می‌کنند که با اشغال این سایت‌ها، میزان جذب کاتیون‌های فلزی بر روی جاذب کمتر می‌شود.

به طور کلی بر اساس یافته‌های این پژوهش و دیگر پژوهش‌ها، می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که pH بر حذف کاتیون‌های فلزی از محلول‌های آبی با استفاده از فرایند جذب سطحی، اثر قابل ملاحظه و متفاوتی دارد. بنابراین اثر pH با توجه به نوع آلاینده و جاذب می‌تواند اختصاصی باشد.

۳-۲-۴- بررسی تأثیر دوز (جرم) جاذب

به طور کلی، مقدار جاذب استفاده شده در یک فرایند، فاکتوری مهم

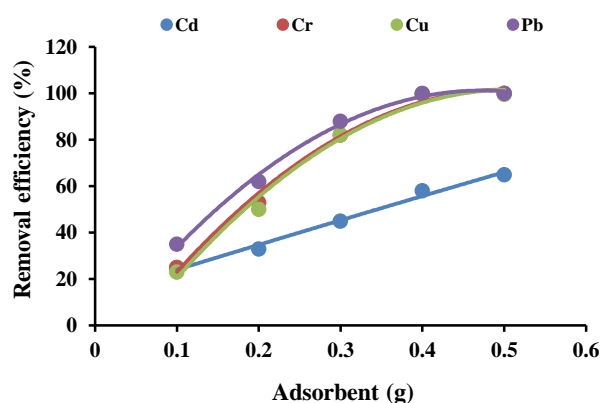


Fig. 11. The effect of adsorbent dose on removal efficiency of metal ions (pH = 9, $C_o = 50$ mg/L; T = 298 K; contact time 60 min)

شکل ۱۱- تأثیر جرم جاذب بر درصد حذف یون‌های فلزی (pH=۹)
غلظت اولیه محلول فلزات ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و دما ۲۹۸ K در ۶۰ دقیقه



محلول HCl قوی‌ترین توانایی دفع فلزات را دارد و سرعت دفع کاتیون‌های فلزی می‌تواند به بیش از ۹۵ درصد برسد. بر پایه پژوهش‌ها، فرایند دفع توسط آب از طریق فرایند فیزیکی مانند جاذبه واندروالس کنترل می‌شود. در حالی که علاوه بر جذب فیزیکی در طول فرایند دفع فلزات، جذب شیمیایی مثل واکنش‌های تبادل یونی و کمپلکس شدن گروه‌های عاملی و یون‌های فلزی سنگین هم نقش اصلی را دارد و همین دلیل پایین بودن سرعت دفع فلزات از جاذب است (Eze et al., 2021).

توانایی جذب محلول HCl از محلول NaOH قوی‌تر است که به‌طور کلی به تمایل بالای کاتیون و جاذب نسبت داده می‌شود. طبق پژوهش‌ها، تمایل نسبی H^+ به کربن فعال از تمایل Na^+ بیشتر است و در نتیجه تبادل یونی قوی‌تر با فلزات سنگین منجر می‌شود. علاوه بر آن شعاع یونی H^+ کوچکتر بوده و حرکت H^+ در آب بالاتر از Na^+ است و این باعث شده یون‌های فلزی به‌آسانی در تماس و تبادل با H^+ قرار بگیرند. بنابراین محلول HCl بهترین محلول شوینده برای دفع یون‌های فلزی از سطح جاذب انتخاب می‌شود (Eze et al., 2021).

فرایند دفع با مخلوط کردن ۰/۱ گرم جاذب فلز بارگذاری (جذب) شده با حجم ۲ میلی‌لیتر محلول HCl با غلظت ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۵ mol/L انجام شد. کربن فعال با صاف کردن از محلول جمع‌آوری شد. غلظت فلز در محلول واجذب شده به روش جذب اتمی شعله اندازه‌گیری شد. شکل ۱۳-۸ درصد فلز باقی‌مانده را نشان می‌دهد. می‌توان نتیجه گرفت که حجم ۲ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱ mol/L HCl مؤثرترین محلول شوینده برای دفع فلزات این پروژه از کربن فعال است. نتایج نشان داد که بازده دفع بیش از ۹۵ درصد را می‌توان در مدت‌زمان کوتاه ۱۰ دقیقه و در یک شستشوی یک مرحله‌ای با استفاده از ۲ میلی‌لیتر از ۰/۱ mol/L HCl به دست آورد. اگرچه محلول HCl یک اسید قوی است، بنابراین مورفولوژی و ویژگی‌های ساختاری کربن فعال می‌تواند توسط غلظت بالای محلول HCl خراب شود و عملکرد جذب می‌تواند تحت تأثیر این موضوع قرار گیرد. نتایج نشان می‌دهد که بازده دفع ۱۰۰ درصد نمی‌تواند به دست آید، حتی اگر غلظت محلول HCl افزایش یابد. برهم‌کنش‌های قوی شیمیایی بین یون‌های فلزی و گروه‌های عاملی کربن فعال مثل کی‌لیت شدن سطوح داخلی جاذب اتفاق می‌افتد و

کاهش یافته است. به صورتی که در دمای ۶۰ درجه سلسیوس بازده جذب یون کادمیم صفر است و به‌طور کلی در دمای اتاق ($25^\circ C$) بهترین بازده جذب برای یون‌های فلزی است.

همان‌طور که از نتایج مشاهده می‌شود با افزایش بیشتر دما از ۲۵ تا $60^\circ C$ میزان حذف یون‌های فلزی در کلیه فرایندهای مذکور کاهش می‌یابد. این کاهش در بازده به آگروترمیک بودن فرایند اشاره می‌کند. کاهش جذب در نتیجه افزایش دما، تا حدودی در نتیجه افزایش حرکت و جنبش یون‌های فلزی و در نتیجه ضعیف شدن نیروی جذب بین یون‌های فلزی و جاذب می‌شود. بنابراین نیروی کششی ایجاد شده بین جاذب و یون‌های فلزی برای نگه‌داشتن مولکول‌های فلزی در محل‌های قرار گرفته ناکافی می‌شود. نتایج نشان می‌دهند افزایش دما اصولاً باعث کاهش جذب سطحی می‌شود، مگر در مواردی که جذب سطحی همراه با واکنش شیمیایی باشد. افزایش دما تأثیر معکوس بر روند تغییر مقدار جذب دارد. به این معنی که با افزایش دما میزان جذب به نحو چشمگیری کاهش می‌یابد. کاهش دما با افزایش ویسکوزیته همراه است و به همین علت در خلل‌وفرج جاذب بیشتر نفوذ می‌کند. بعضی از پژوهشگران نیز کاهش میزان جذب را با افزایش دما بیان کرده‌اند. به‌عنوان نمونه ساری و همکاران در سال ۲۰۰۸ کاهش میزان جذب یون‌های Cr(III) و Cd(II) توسط هیلوکومیم اسپلندنس را با افزایش دما گزارش کردند. این کاهش به دلیل تخریب یا تغییر ماهیت طبیعی جایگاه‌های فعال جذب و یا به دلیل افزایش تمایل باز پس دادن یون‌های جذب شده به محلول است (Sari et al., 2008).

۳-۲-۶- استفاده مجدد کاتالیست و واجذب Desorption studies

جذب فلزات سنگین روی کربن فعال یک فرایند برگشت‌پذیر است. بنابراین، بازسازی یا فعال‌سازی کربن فعال برای استفاده مجدد امکان‌پذیر است. در گزارش‌های قبلی، فرایند دفع فلزات با انواع محلول‌ها از جمله اسید هیدروکلریک، سود، اسید استیک و اتانول آزمایش شد و نتایج نشان داد که محلول اسید کلریدریک بهترین بازده را دارد. بنابراین در این پژوهش، دفع فلزات از کربن فعال با استفاده از غلظت‌های متفاوت محلول اسید هیدروکلریک بررسی شد (شکل ۱۳-۸) (Fadaei et al., 2023).



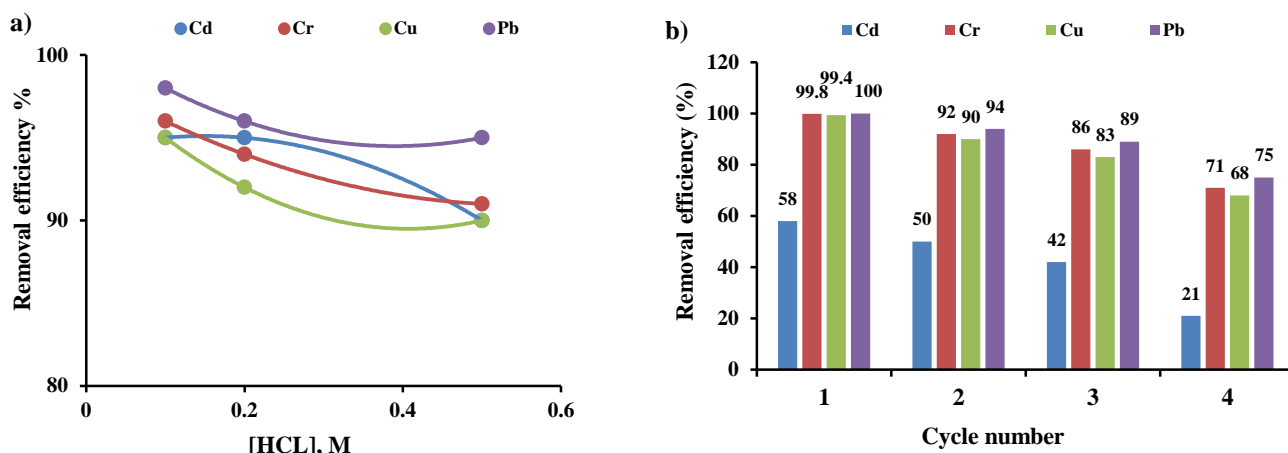


Fig. 13. a) Effect of HCl concentration, b) cycles of regeneration on adsorption performance

شکل ۱۳- a) اثر غلظت‌های مختلف محلول HCl و b) تعداد چرخه‌های بازیافت بر بازده عملکرد جذب

اسید و بازهای سخت و نرم طبقه‌بندی کرد. اسید سخت با باز سخت و اسید نرم با باز نرم تمایل به پیوند دارد. این تئوری اسید و باز نرم و سخت (HSAB) به‌عنوان نظریه پیروسون شناخته شده است و یکی از پایه‌های اساسی شیمی مدرن است (Pearson, 1963).

شعاع اتمی کوچک، الکترونگاتیوی بالا، بار مؤثر هسته زیاد، قطبش‌پذیری کم، قابلیت اکسیدشوندگی پایین از ویژگی‌های گونه‌های سخت هستند. عکس این ویژگی‌ها برای گونه‌های نرم صادق است. یون‌های فلزی در سه گروه A، B، و میانی طبقه‌بندی می‌شوند. گروه A به‌طور یونی با باز سخت پیوند می‌دهد. در حالی که گروه B به‌طور یونی با بازهای نرم پیوند می‌دهد. در میان یون‌های فلزی استفاده شده در این پژوهش، سرب در گروه B و بقیه در گروه میانی قرار داده می‌شوند. مطابق نظریه اسید و باز سخت و نرم، آلفرد و همکاران، سایت‌های سخت و نرم را در گرافن مطابق شکل ۱۴ گزارش دادند (Alfarra et al., 2004).

مطابق طبقه‌بندی سایت‌های سخت و نرم در گرافن، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در سطح گرافن مثل COOH و OH به‌عنوان جایگاه سخت و صفحات پایه‌ای گرافن شامل اوربیتال‌های π روی واحدهای پلی‌آروماتیک به‌عنوان جایگاه‌های نرم در نظر گرفته شدند. به‌طور مشابه، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی سطح کربن فعال، بخش سخت و صفحات پایه‌ای واحدهای گرافیت به‌عنوان بخش نرم هستند. بنابراین یون‌های فلزی گروه A به جذب گروه‌های عاملی سطح کربن فعال که به‌عنوان بازهای سخت هستند،

شکستن پیوند شیمیایی توسط H^+ مشکل است، بنابراین جابه‌جایی آنها انجام نمی‌شود (Qiu et al., 2022).

پس از چهار چرخه جذب-واجذب، عملکرد جذب بالای کربن فعال همچنان می‌تواند حفظ شود (شکل ۱۳- b). به‌طوری که بازده حذف برای سه فلز سرب، مس و کروم بالای ۶۰ درصد بعد از ۴ بار شستشو است که پیشنهاد می‌شود کربن فعال هنوز به‌طور نرمال می‌تواند استفاده شود. در حالی که بازده حذف کادمیم نسبت به سایر فلزات کمتر است. شکل ۱۳- b نشان می‌دهد که ظرفیت جذب کربن فعال برای یون‌های سنگین با افزایش تعداد دفعات بازیافت جذب کاهش می‌یابد که به خواص خوردگی و تخریب‌کنندگی HCl نسبت داده می‌شود. بعد از دفعات زیاد جذب-واجذب، تعداد گروه‌های عاملی کربن فعال به آسانی اکسید شده و ساختار تا حدودی خراب می‌شود و حفره‌های داخلی ذرات فروریخته و کاهش مساحت سطح ویژه و سایت‌های جذبی شده است (Larasati et al., 2021).

۳-۳- مکانیسم پیشنهادی برای حذف یون‌های فلزی توسط کربن فعال

جذب فلزات سنگین توسط کربن فعال یک فرایند پیچیده است و مکانیسم جذب فلزات سنگین به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کربن فعال، خواص فلزات سنگین و شرایط محیطی مانند pH و دما بستگی دارد. پیروسون در سال ۱۹۶۳ اسید و بازهای لویس را به



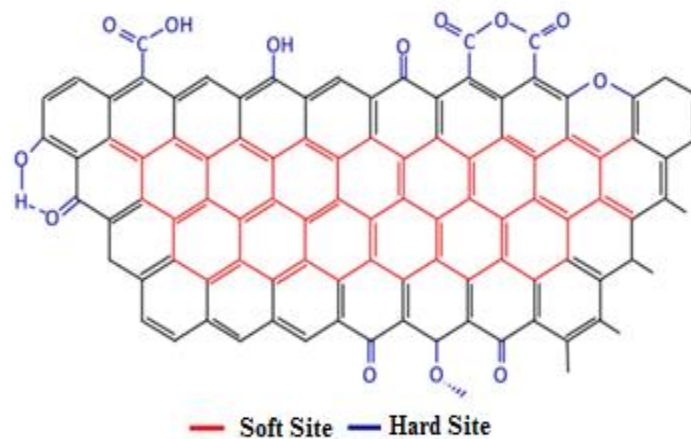


Fig. 14. Hard and soft sites in a graphite layer (Alfarra et al., 2004)
شکل ۱۴- سایت‌های سخت و نرم در یک لایه گرافیت (Alfarra et al., 2004)

آزمایش ۶۰ دقیقه به دست آمد. pH نقش مهمی در جذب فلزات سنگین ایفا می‌کند. طبق نتایج به دست آمده از آزمایش، pH بهینه برای این سیستم برابر ۹ بود. با افزایش میزان جاذب تا ۰/۴ گرم به دلیل افزایش سایت‌های فعال مقدار جذب افزایش پیدا کرد، ولی به تدریج افزایش بیشتر مقدار جاذب تأثیری در فرایند جذب نداشت. همچنین در بررسی اثر دما در جذب مشاهده شد، درصد جذب با افزایش دما کاهش می‌یابد، زیرا فرایند جذب سطحی یون‌های فلزی بر روی کربن فعال مانند اغلب فرایندهای جذب سطحی گرم‌تر است.

امروزه فرایند جذب سطحی، به عنوان مناسب‌ترین تکنیک در حذف این‌گونه آلاینده‌ها به لحاظ هزینه کم، طراحی آسان، سهولت در امر بهره‌برداری و عدم حساسیت مطرح است. بنابراین می‌توان استفاده از این نوع کربن فعال را برای حذف این‌گونه آلاینده‌ها از پساب صنایع مورد توجه قرار داد و با توجه به جنبه زیست‌محیطی و اقتصادی طرح، برای توسعه و توجه بیشتر، نیاز است پژوهش‌های بیشتری در مورد آن انجام شود.

۵- قدردانی

نویسندگان، مراتب تشکر خود را از معاونت پژوهشی سازمان جهاد دانشگاهی استان کرمانشاه برای همکاری در اجرای پژوهش اعلام می‌کنند.

تمایل دارند. یون‌های گروه B نیز به جذب سطح گرافیت که به عنوان بازهای نرم هستند تمایل دارند. یون‌های گروه میانی هم به عنوان یون‌های سخت و نرم با توجه به pH محلول رفتار می‌کنند. یون‌های Pb^{2+} به عنوان طبقه B در نظر گرفته می‌شود، بنابراین یون‌های Pb^{2+} به جذب روی الکترون‌های π در صفحات پایه‌ای سطح گرافیت به عنوان بازهای نرم و متشکل از ریز حفره‌های فراوان در سطح کربن فعال تمایل دارند. بقیه یون‌های بررسی شده در این پژوهش، به عنوان یون‌های مرزی طبقه‌بندی می‌شوند و به جذب گروه‌های عاملی سطح کربن فعال تمایل دارند. غلظت گروه‌های عاملی در کربن فعال در مقایسه با سایت‌های جذب صفحات پایه‌ای در کربن فعال خیلی کوچکتر هستند. بنابراین حذف یون‌های فلزی Pb^{2+} توسط کربن فعال بسیار پربازده است (Kuroki et al., 2019).

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تولید کربن فعال از قیر طبیعی یکی از روش‌های مهم و مؤثر برای تولید کربن فعال بود. در این روش‌ها، با استفاده از فرایندهای شیمیایی، کربن فعال با خواص و کاربردهای متنوع به دست می‌آید. استفاده از کربن در بسیاری از صنایع، بهبود کیفیت و کارایی‌ها و حفاظت از محیط‌زیست را دنبال می‌کند.

با افزایش زمان تماس تا زمان رسیدن به تعادل میزان جذب افزایش یافت. زمان تعادل برای جذب در این



References

- Abou-Hadid, A. F., El-Behairy, U. A., Elmali, M. M., Amdeha, E., Naggar, A. M. E., Taha, M. H., et al. 2024. Conversion of corn shell as biomass solid waste into carbon species for efficient decontamination of wastewater via heavy metals adsorption. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14, 16435-16449. <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.839421>.
- Alfarra, A., Frackowiak, E. and Béguin, F., 2004. The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons. *Applied Surface Science*, 228, 84-92. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.12.033>.
- Badmus, M., Audu, T. and Anyata, B., 2007. Removal of heavy metal from industrial wastewater using hydrogen peroxide. *African Journal of Biotechnology*, 6, 238-242. <https://doi.org/10.4314/ajb.v6i3.56145>.
- Bhattacharya, A., Mandal, S. and Das, S., 2006. Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 123, 43-51. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.06.012>.
- Bouchelta, C., Medjram, M. S., Bertrand, O. and Bellat, J. P., 2008. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82, 70-77. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.12.009>.
- Daneshvar, E., Vazirzadeh, A., Niazi, A., Kousha, M., Naushad, M. and Bhatnagar, A., 2017. Desorption of methylene blue dye from brown macroalga: effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling. *Journal of Cleaner Production*, 152, 443-453. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.119>.
- Danmaliki, G. I. and Saleh, T. A., 2017. Effects of bimetallic Ce/Fe nanoparticles on the desulfurization of thiophenes using activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 307, 914-927. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.143>.
- Dehghani, M. H., Taher, M. M., Bajpai, A. K., Heibati, B., Tyagi, I., Asif, M., et al. 2015. Removal of noxious Cr (VI) ions using single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 279, 344-352. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.151>.
- Deng, Z., Sun, S., Li, H., Pan, D., Patil, R. R., Guo, Z., et al. 2021. Modification of coconut shell-based activated carbon and purification of wastewater. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 4, 65-73. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.143>.
- Eze, S. I., Ogbuehi, M. O., Abugu, H. O. and Ekowo, L. C., 2021. Thermal and chemical pretreatment of Cassia sieberiana seed as biosorbent for Pb²⁺ removal from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 226, 223-241. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27234>.
- Fadaei, Z., Rad-Moghadam, K. and Pakravan, P., 2023. Adsorptive removal of dyes by utilizing activated carbon-supported copper derived from natural bitumen. *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, 10, 167-178. <https://doi.org/10.22126/arww.2024.9564.1307>.
- Ghasemian Lemraski, E., Sharafinia, S. and Alimohammadi, M., 2017. New activated carbon from Persian mesquite grain as an excellent adsorbent. *Physical Chemistry Research*, 5, 81-98. <https://doi.org/10.22036/PCR.2017.38495>.
- Girgis, B. S., Smith, E., Louis, M. M. and El-Hendawy, A. N. A., 2009. Pilot production of activated carbon from cotton stalks using H₃PO₄. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86, 180-184. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.06.002>.
- Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I. and Sillanpää, M., 2020. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 393-415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>.
- Hesas, R. H., Arami-Niya, A., Daud, W. M. A. W. and Sahu, J., 2013. Preparation and characterization of activated carbon from apple waste by microwave-assisted phosphoric acid activation: application in methylene blue adsorption. *BioResources*, 8, 2950-2966. <https://doi.org/10.15376/biores.8.2.2950-2966>.



- Hung, N. V., Nguyet, B. T. M., Nghi, N. H., Thanh, N. M., Quyen, N. D. V., Nguyen, V. T., et al. 2022. Highly effective adsorption of organic dyes from aqueous solutions on longan seed-derived activated carbon. *Environmental Engineering Research*, 28, 220116. <https://doi.org/10.4491/eer.2022.116>.
- Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H. and Olama, Z., 2014. Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. *Energy Procedia*, 50, 113-120. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.014>.
- Kobyas, M., Demirbas, E., Senturk, E. and Ince, M., 2005. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*, 96, 1518-1521. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.005>.
- Kuroki, A., Hiroto, M., Urushihara, Y., Horikawa, T., Sotowa, K. I. and Alcántara Avila, J. R., 2019. Adsorption mechanism of metal ions on activated carbon. *Adsorption*, 25, 1251-1258. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00069-7>.
- Larasati, A., Fowler, G. D. and Graham, N. J., 2021. Insights into chemical regeneration of activated carbon for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105555. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105555>.
- Liu, X. Y., Huang, M., Ma, H. L., Zhang, Z. Q., Gao, J. M., Zhu, Y. L., et al. 2010. Preparation of a carbon-based solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process. *Molecules*, 15, 7188-7196. <https://doi.org/10.3390/molecules15107188>.
- Mishra, D., Zhou, R., Hassan, M. M., Hu, J., Gates, I., Mahinpey, N., et al. 2022. Bitumen and asphaltene derived nanoporous carbon and nickel oxide/carbon composites for supercapacitor electrodes. *Scientific Reports*, 12, 4095. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-08159-3>.
- Pakravan, P., Akhbari, A., Moradi, H., Azandaryani, A. H., Mansouri, A. M. and Safari, M., 2015. Process modeling and evaluation of petroleum refinery wastewater treatment through response surface methodology and artificial neural network in a photocatalytic reactor using poly ethyleneimine (PEI)/titania (TiO₂) multilayer film on quartz tube. *Applied Petrochemical Research*, 5, 47-59. <https://doi.org/10.1007/s13203-014-0077-7>.
- Pearson, R. G., 1963. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85, 3533-3539. <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>.
- Qiu, L., Suo, C., Zhang, N., Yuan, R., Chen, H. and Zhou, B., 2022. Adsorption of heavy metals by activated carbon: effect of natural organic matter and regeneration methods of the adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 252, 148-166. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28160>.
- Rashidi, H., Farrokhian, F., Zallaghi, S. and Amirjani, M., 2021. Investigation and comparison of biosorbents for the removal of the heavy metals (cadmium, chromium and lead) from industrial wastewater. *Environment and Water Engineering*, 7, 366-385. <https://doi.org/10.22034/jewe.2020.253629.1446>.
- Saffarian Delkhosh, A., Vahid, A., Baniyaghoob, S. and Saber-Tehrani, M., 2021. Heat-treated gilsonite as an efficient natural material for removing toluene: a Box-Behnken experimental design approach. *Scientia Iranica*, 28, 1353-1365. <https://doi.org/10.24200/SCI.2021.55043.4043>.
- Saka, C., 2012. BET, TG-DTG, FTIR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 21-24. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.020>.
- Sari, A., Mendil, D., Tuzen, M. and Soylak, M., 2008. Biosorption of Cd (II) and Cr (III) from aqueous solution by moss (*Hylocomium splendens*) biomass: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 144, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.12.020>.



- Scheibe, B., Borowiak-Palen, E. and Kalenczuk, R. J., 2010. Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes- preparation and characterization. *Materials Characterization*, 61, 185-191. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.11.008>.
- Shahrezaei, F., Hemati Azandaryani, A., Mansourie, A. M., Akhbari, A. and Pakravan, P., 2020. Photoinduced pyrene degradation in contaminated soils by polyaniline coated photocatalysts. *Indian Journal of Chemistry-Section A (IJCA)*, 57, 610-618. <https://doi.org/10.56042/ijca.v57i5.20687>.
- Shahrezaei, F., Pakravan, P., Azandaryani, A. H., Pirsahab, M. and Mansouri, A., 2016. Preparation of multi-walled carbon nanotube-doped TiO₂ composite and its application in petroleum refinery wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 57, 14443-14452. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1067165>.
- Shahrezaei, F., Pakravan, P. and Pouria, M., 2022. Investigating the possibility of using the effluent of qasr-e-shirin wastewater treatment plant in aquaculture. *Journal of Water and Wastewater*; 33, 62-74. (In Persian). <https://doi.org/10.22093/WWJ.2022.298125.3168>.
- Sherugar, P., Padaki, M., Naik, N. S., George, S. D. and Murthy, D. H., 2022. Biomass-derived versatile activated carbon removes both heavy metals and dye molecules from wastewater with near-unity efficiency: mechanism and kinetics. *Chemosphere*, 287, 132085. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132085>.
- Sonal, S., Prakash, P., Mishra, B. K. and Nayak, G., 2020. Synthesis, characterization and sorption studies of a zirconium (iv) impregnated highly functionalized mesoporous activated carbons. *RSC Advances*, 10, 13783-13798. <https://doi.org/10.1039/C9RA10103A>.
- Vardhan, K. H., Kumar, P. S. and Panda, R. C., 2019. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>.
- Vedenyapina, M., Kurmysheva, A., Kulaishin, S. and Kryazhev, Y., 2021. Adsorption of heavy metals on activated carbons (a review). *Solid Fuel Chemistry*, 55, 83-104. <https://doi.org/10.3103/S0361521921020099>.
- Yahya, M. A., Al-Qodah, Z. and Ngah, C. Z., 2015. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218-235. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>.
- Yang, Q., Li, Z., Lu, X., Duan, Q., Huang, L. and Bi, J., 2018. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment. *Science of The Total Environment*, 642, 690-700. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.068>.
- Yang, Z., Gleisner, R., H. Mann, D., Xu, J., Jiang, J. and Zhu, J., 2020. Lignin based activated carbon using H₃PO₄ activation. *Polymers*, 12, 2829. <https://doi.org/10.3390/polym12122829>.
- Zhang, Y. J., Ou, J. L., Duan, Z. K., Xing, Z. J. and Wang, Y., 2015. Adsorption of Cr (VI) on bamboo bark-based activated carbon in the absence and presence of humic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 481, 108-116. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.04.050>.

