FANPAYA
Knowledge Based Company
(PUBLISHERS)

Journal of Environmental Sciences Studies (JESS)
Volume 10, Number 3, Autumn, (2025)

Journal Homepage: www.jess.ir
Print ISSN: 2588-6851 Online ISSN: 2645-520X

Investigation of water hardness removal efficiency using kaolinite modified with sodium dodecylbenzene sulfonate

Maryam Ahankoub[1]*, Gashtasb Mardani[2]

*1. Department of geology, Payame NoorUniversity, Tehran, Iran

2. Cellular and Molecular Research Center, Basic Sciences Institute, Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, Iran.

*Email Address: m.ahankoub@pnu.ac.ir

Article Type:

Research Paper

Article history:
Received Date:
2024/07/09
Revised Date:
2024/07/24
Accepted Date:
2024/08/04
Published Date:
2025/09/27

Keywords:
Kaolinite,
sodium dodecylbenzene sulfonate,
absorption,
calcium carbonate,
magnesium carbonate.

ABSTRACT

Article Info

This study investigates and compares the use of raw kaolinite and kaolinite modified with sodium benzene dodecyl sulfonate in removing water hardness. To prepare modified kaolinite, first wash raw kaolinite three times with distilled water to remove surface contaminants and then dry it in a ceramic pot for 5 hours at 100 °C and 2 grams of kaolinite are extracted. Weigh on a precision balance and add 200 ml of sodium dodecyl benzene sulfonate solution with a concentration of 4 mmol/L and stir by magnetic stirrer for 90 minutes to absorb sodium dodecyl benzene sulfonate by calcium phosphate. The kaolinite precipitate is obtained and the supernatant is discarded. The precipitate is dried in an oven and the bonding between kaolinite and sodium dodecyl benzene sulfonate is examined by titration with sodium hydroxide, and finally the resulting particles are examined by XRD. Then, synthetic solutions of calcium carbonate and magnesium carbonate will be prepared as hard water samples at concentrations of 100, 200 and 500 mg/L and with a volume of 500 mL in three 1-L reactors, followed by raw and modified kaolinite adsorbents. was used to determine the removal rate of these carbonates. . The results obtained indicate the removal of water hardness (calcium carbonate and magnesium carbonate) at concentrations of 100, 200 and 500 by both raw kaolin and kaolin dodecyl benzene sulfonate at concentrations of 0.3, 1 and 2 mg per liter. The dodecyl benzene sulfanate type has the highest hardness absorption.

Cite this article: Maryam Ahankoub, Gashtasb Mardani(2025). Investigation of water hardness removal efficiency using kaolinite modified with sodium dodecylbenzene sulfonate, Journal of Environmental Sciences Studies, 10(3) , Pages 10511-10522.

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Water hardness and water-soluble solids lead to corrosion or sedimentation in water distribution pipes, which in addition to creating heavy economic costs leads to numerous health problems and user dissatisfaction and water wastage. Studies also show that water hardness affects cardiovascular mortality, growth retardation, reproductive failure and other health problems. Among the types of clay soils, kaolin has a high potential in removing pollutants from the aquatic environment. Kaolinite is the most important mineral component of kaolin, which has received great attention as an adsorbent due to its high adsorption capacity, large specific surface area and good physical and chemical stability. will bring. Several studies have been conducted on the removal of water hardness by natural kaolinite or kaolinite modified with hydrochloric acid and sodium, but no study has been conducted on the removal of water hardness by kaolinite modified with sodium benzene dodecyl sulfonate. This is therefore addressed in this study.

Materials and methods

First, the modified kaolinite was prepared with the help of sodium dodecylbenzene sulfonate and raw kaolinite, and then a solution consisting of calcium carbonate and magnesium carbonate in a volume of 500 mL with three concentrations of 100, 200 and 500 mg/liter was prepared in three volumes of 1 liter. Then, raw and modified kaolinite with 3 different doses will be added to the solution and stirred at 150 rpm. Every 15 minutes, 20 ml of sample will be taken from the solution and the hardness of calcium and magnesium will be examined by titration. became. Finally, the results were analyzed.

Results and discussion

Initially, kaolinite modified with sodium dodecylbenzene sulfonate was prepared. Then, synthetic solutions of calcium carbonate and magnesium carbonate were prepared as hard water samples. In the third step, the titration of the solutions was carried out, and then. Calcium and magnesium hardness measurements were performed. To determine the calcium removal rate, a synthetic calcium carbonate solution was first prepared as a hard water sample containing calcium carbonate and magnesium carbonate with concentrations of 100, 200 and 500 mg/L and a volume of 500 mL in three 1-L reactors. The dose of sodium dodecyl benzene sulfonate-modified absorbent is 30 mg, 1 g and 2 g. All the above steps were performed on magnesium and calcium 100, 200, 500 samples in order to compare the absorption rate of calcium ions by the two types of kaolinite.

Conclusion

Based on the results of the analyzes obtained from the laboratory samples of the removal of water hardness (calcium carbonate and magnesium) by raw kaolin and kaolin dodecyl benzene sulfonate, it can be acknowledged that both kaolin show very good performance in hardness removal and between the two kaolin Kaolin of the dodecylbenzene type shows a much higher efficiency in removing both magnesium and calcium hardness. This removal is much higher at high kaolin concentrations. Thus, at a concentration of 1 mg per liter of kaolin, the hardness removal rate is higher than at a concentration of 0.3 mg per liter and hardness removal at a concentration of 2 mg per liter is higher than the other two concentrations.

مجله مطالعات علوم محیط زیست
جلد ۱۰ ، شماره ۳
Journal Homepage:www.jess.ir
شاپای چاپی: 2588-6851 شاپای الکترونیکی: 2645-520X

FANPAYA
Knowledge Based Company
(PUBLISHERS)

بررسی راندمان حذف سختی آب با استفاده ازکائولینیت اصلاح شده با سدیم دودسیل بنزن سولفونات

مریم آهنکوب [۱*]، گشتاسب مردانی کرانی [۲]
*۱-گروه زمین شناسی،دانشگاه پیام نور، تهران، ایران
۲- مرکز سلولی ملکولی،پژوهشکده پایه سلامت،دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد،شهرکرد، ایران
*ایمیل نویسنده مسئول: m.ahankoub@pnu.ac.ir

اطلاعات مقاله

نوع مقاله:
مقاله علمی پژوهشی

تاریخ دریافت:
۱۴۰۳/۰۴/۱۹
تاریخ بازنگری:
۱۴۰۳/۰۵/۰۳
تاریخ پذیرش:
۱۴۰۳/۰۵/۱۴
تاریخ انتشار:
۱۴۰۴/۰۷/۰۵

کلید واژه ها:
کائولینیت،
سدیم دودسیل بنزن سولفونات،
جذب،
کربنات کلسیم،
کربنات منیزیم.

چکیده

در این مطالعه به بررسی و مقایسه استفاده از کائولینیت خام و کائولینیت اصلاح شده با سدیم بنزن دودسیل سولفونات در حذف سختی آب پرداخته شده است. برای تهیه کائولینیت اصلاح شده ، ابتدا کائولینیت خام را ۳ بار با آب مقطر شست و شو داده تا آلودگی های سطحی از بین برود و سپس درون یک بوته سرامیکی به مدت ۵ ساعت با دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد درون آون خشک میکنیم و ۲ گرم ازکائولینیت را برروی یک ترازوی دقیق وزن کرده و به آن ۲۰۰ میلی لیتر محلول سدیم دودسیل بنزن سولفونات با غلظت ۴ میلی مول در لیتراضافه کرده وتوسط همزن مغناطیسی به مدت ۹۰ دقیقه همزده میشود تا سدیم دودسیل بنزن سولفونات توسط کائولینیت جذب شود.سپس محلول را سانتریفیوژکرده تا رسوب کائولینیت حاصل شود و سوپرناتانت آن را دورمیریزیم. رسوب را درون آون خشک میکنیم و بررسی برقراری پیوند و اتصال بین کائولینیت و سدیم دودسیل بنزن سولفونات را از طریق تیتراسیون به کمک سدیم هیدروکسید انجام میدهیم و در نهایت ذرات حاصله توسط XRD بررسی شد. سپس محلول های سنتتیک کربنات کلسیم کربنات و منیزیم به عنوان نمونه آب سخت در غلظت های ۱۰۰, ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و با حجم ۵۰۰ میلی لیتردر سه راکتور ۱لیتری تهیه شد و پس از ان از جاذب های کائولینیت خام و اصلاح شده برای تعین میزان حذف این کربناتها استفاده شد. . نتایج بدست آمده دال بر حذف سختی آب (کربنات کلسیم و کربنات منیزیم) در غلظت ۱۰۰، ۲۰۰ و ۵۰۰ توسط هر دو نوع کائولن خام و کائولن دودسیل بنزن سولفانات در غلظت‌های ۰/۳ ، ۱ و ۲ میلیگرم برلیتر می‌باشدکه در بین این دو کائولن تیپ دودسیل بنزن سولفانات دارای بیشترین جذب سختی را نشان می‌دهد.

ناشر: انتشارات فن پایا

DOI: 10.22034/jess.2024.467067.2270

۱-مقدمه

سختی آب معیار مرسوم اندازه‌گیری ظرفیت آب برای واکنش آن با صابون است. آب سخت اغلب به میزان بیشتری صابون برای تولید کف احتیاج دارد. از طرف دیگر آب سخت منجر به تولید مقادیر قابل توجهی رسوبات صابونی از قبیل فلزات نامحلول و نمک ها می‌شود. این رسوبات به وسیله انواع یون‌های فلزی چندظرفیتی محلول که عمدتا کاتیون‌های کلسیم و منیزیم هستند ایجاد می‌شود اگرچه کاتیون‌های دیگری مانند آلومینیوم، باریم، آهن، منگنز، استرانسیم و روی در تشکیل این رسوبات نقش دارند. سختی آب معمولا بر حسب میلی‌گرم برلیتر کربنات کلسیم بیان می‌شود. آب حاوی کربنات کلسیم با غلظت کمتر از ۶۰ میلی‌گرم در لیتر کربنات‌کلسیم آب نرم، با غلظت ۱۲۰-۶۰ نسبتا سخت، با غلظت ۱۸۰-۱۲۰ سخت و با غلظت بیش از ۱۸۰ بسیارسخت در نظر گرفته می‌شود (Akram and Rehman, 2018). سختی آب و مواد جامد محلول در آب منجر به خوردگی یا رسوبگذاری در لوله‌های توزیع آب شده که چنین فرایندی علاوه بر ایجاد هزینه‌های اقتصادی سنگین منجر به بروز مشکلات عدیده‌ی بهداشتی و نارضایتی استفاده کننده‌ها و هدر رفت آب می‌گردد. در ایران، بررسی تلفات آب تصفیه شده شهری نشان می‌دهد سالانه بیش از ۳۰ درصد آبهای توزیعی (متوسط جهانی ۸ درصد) به علت پوسیدگی حاصل از خورندگی لوله‌های انتقال و توزیع به هدر می‌رود و بدیهی است که هزینه‌های تعویض و ترمیم لوله‌های فرسوده، این زیان را چندین برابر خواهند نمود (Nasrollahi et al. 2019). همچنین مطالعات نشان می‌دهد که سختی آب، بر مرگ و میر قلبی عروقی، تاخیر در رشد، نارسایی تولید مثل و سایر مشکلات سلامتی تاثیر می‌گذارد. اگرچه هر دو عنصر کلسیم و منیزیم برای بدن انسان ضروری ولیکن مواد مغذی اضافی می‌تواند سلامتی را مختل کند. برای مثال مطالعات نشان می‌دهند بین سختی آب و سرطان کبد و رکتال ارتباط وجود دارد (Akram and Rehman, 2018) . انواع روش‌های حذف سختی آب با توجه به حذف جزیی یا کامل سختی شامل سه روش ته‌نشینی(استفاده آهک، سدیم کربنات یا همان سودا)، جداسازی غشایی(نانوفیلتراسیون و اسمز غشایی)، تبادل یونی (تبادل کاتیونی اسید قوی و ضعیف) می‌باشد. دو روش تبادل یونی و ته‌نشینی پتانسیل حذف فلزات سنگین دارند ولی غشاها به طور ویژه می‌توانند انواع آلاینده‌های آلی و معدنی را حذف کنند (Karlsson Faudot,. 2021) . استفاده از آهک به عنوان نرم کننده خود سبب افزایش میزان سختی دائم آب می‌شود و از طرفی مقادیر زیاد لجن تولیدی سبب گرفتگی و کثیف شدن صافی‌ها و سیستم‌های توزیع آب می‌گردد. طرز کار با دستگاه‌های مذکور تخصصی بوده و به مهارت زیاد و تسلط به افزودن مقادیر مشخصی آهک و کربنات سدیم به سیستم نیاز دارد. در فرایند آهک‌زنی، مواد منعقد کننده‌ای مانند آلوم و کلراید آهن استفاده می‌شود تا ذرات نامحلول سنگین شده و در نتیجه سرعت ته‌نشینی افزایش یابد. این امرعلاوه بر هزینه‌های اقتصادی، اثرات نامطلوب بهداشتی مثل افزایش احتمال ایجاد بیماری آلزایمر را نیز به دنبال خواهد داشت (Karlsson Faudot, 2021). اخیرا مطالعاتی در خصوص استفاده ازجاذب‌های مختلف نظیر باگاس نیشکر، پوسته قهوه، کربن فعال پوسته نارگیل و سنگ‌پا جهت حذف یون‌های کلسیم و منیزیم از آب سخت صورت گرفته است (Karlsson Faudot, 2021). فناوری جذب که برای نمک‌زدایی و حذف سختی آب به کار می‌رود؛ در واقع یک فرایند انتقال فاز است که بین دو فاز گاز-جامد یا مایع–جامد اتفاق می‌افتد؛ همچنین ممکن است تمایل گونه‌های شیمیایی موجود در یک فاز برای چسبیدن و اتصال به سطح جامد تعریف شود. در علم جذب سطحی جامدی که محل‌های جذب را فراهم می‌نماید (adsorption) و ماده ای به سطح جاذب متصل میشود (adsorbate) نامیده می‌شود (Shahmirzadi and et al., 2018). در حال حاضر، بسیاری از جاذب‌ها به صورت پراکنده برای مقابله با یون‌های فلزات سنگین استفاده شده‌اند، مانند غربال‌های مولکولی، زئولیت‌ها ، کربن فعال. خاک رس و نانو لوله‌های کربنی. با این حال، این جاذب‌ها هنوز هم مشکلاتی از نظر سرعت حذف کم و هزینه بالا را در بردارند. در نتیجه، تهیه یک جاذب با سرعت حذف بالا، ظرفیت جذب بالا و هزینه کم بسیار مهم است (Zhao and et al., 2020). خاک رس‌ها کانی‌های سیلیکاته آلومینیوم آبداری هستند که با ساختاری متشکل از یک ورقه سیلیکات چهاروجهی متصل به یک ورقه هشت‌وجهی از آلومینات‌ها مشخص می‌شوند. آنها می‌توانند کاتیون‌ها، آنیون‌ها و گونه‌های فلزی خنثی را از بدنه‌های آبی جذب کنند. رس‌ها از طریق دو مکانیسم انتخابی و غیرانتخابی فلزات را از محیط آبی جذب می‌کنند. در جذب انتخابی، رس‌ها یون‌ها را ازطریق کاتیون‌های قابل تبادل و یون‌های متصل به الکترواستاتیک در لایه انتشار به دلیل بار سطحی که تشکیل می‌شود، جذب می‌کنند. .در جذب غیرانتخابی یا تبادلی، مقدار کاتیون‌های جذب شده متناسب با غلظت نسبی آنها در محلول است (Jiménez-Castañeda and Medina, 2017). در میان انواع خاک‌های رس، کائولن دارای پتانسیل بالای در حذف آلاینده‌ها از محیط آبی دارد. کائولینیت مهمترین جزء معدنی کائولن است که به دلیل ظرفیت جذب بالا، سطح ویژه بزرگ و پایداری فیزیکی و شیمیایی خوب، به عنوان جاذب بسیار مورد توجه قرار گرفته است. با این حال، ظرفیت جذب کائولن خام هنوز برای حذف آلاینده‌های آب زیر سطح توصیه شده کافی نیست. از این رو، اصلاح کائولینیت از طریق ترکیب ترکیبات معدنی و آلی کارایی جذب اضافی را به همراه خواهد داشت (Belachew and Hinsene, 2020). حذف بور(Br) نیز به روش نوین فلوتاسیون (شناورسازی) به کمک سورفکتانت سدیم دودسیل بنزن

سولفونات و ترکیبات هیدروکسیل نظیردی مانیتول صوت گرفت (Bai and et al., 2018). همچنین ماده جاذب فسفوژیپس (phosphogypsum) اصلاح شده با سدیم دودسیل بنزن سولفونات جهت جذب یون مس از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار دادند (Lina Zhaoet al., 2022). در مطالعه‌ای دیگر سدیم دودسیل بنزن سولفونات به عنوان استخراج کننده رنگ متیلن بلو از محلول آبی جهت حذف آن مورد استفاده قرار گرفت(El Ashtoukhy and Fouad, 2000). در تحقیقی دیگر حذف یون‌های کلسیم و منیزیم از آب سخت به کمک زئولیت طبیعی انجام شد (Yonatan Hailu and et al.,20200). مطالعات زیادی توسط دانشمندان جهت حذف سختی آب صورت گرفته است (Cetin, 2014; El-Sayed, 2010; Gianni and et al., 2022; Ronny and et al., 2019; Mafi and Khayati, 2021, Kadir and Shahadat, 2017; Okpong and et al., 2021; Kusrini and et al., 2019; Wahyuni and et al., 2021; Wickramasuriya and et al., 2021) از انجاییکه تاکنون مطالعاتی بروی حذف سختی آب با استفاده از کائولینیت اصلاح شده با دودسیل بنزن سولفانات صورت نگرفته است در این پژوهش به بررسی میزان حذف سختی توسط این خاک و مقایسه ان با کائولینیت خام پرداخته شده است.

۲-روش انجام تحقیق

ابتدا کائولینیت اصلاح شده به کمک سدیم دودسیل بنزن سولفونات و کائولینیت خام ساخته شده و سپس محلول متشکل از کلسیم کربنات و منیزیم کربنات به حجم ۵۰۰ میلی لیتر با سه غلظت ۱۰۰، ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر در سه راکتور با حجم ۱ لیتر تهیه شد و سپس کائولینیت خام و اصلاح شده با ۳ دوز مختلف به محلول یاد شده اضافه و با سرعت ۱۵۰ rpm همزده خواهد شد و هر ۱۵ دقیقه یکبار ۲۰ میلی لیتر نمونه از محلول برداشته شد و به روش تیتراسیون سختی کلسیم و منیزیم بررسی شد. در نهایت نتایج بدست آمده توسط مطالعات آماری بررسی شده و مقادیر میانگین و انحراف معیار بدست آمد. همچنین از آزمونهای تی مستقل، انالیز کوواریانس، تحلیل واریانس یکطرفه و دو طرفه، تحلیل اندازه های تکراری در نسخه ۲۵ نرم افزار SPSS استفاده شد.

۳-نتایج

در ابتدا کائولینیت اصلاح شده با سدیم دودسیل بنزن سولفونات تهیه شد. برای تهیه کائولینیت اصلاح شده ، ابتدا کائولینیت خام را ۳ بار با آب مقطر شست و شو داده تا آلودگی های سطحی از بین برود و سپس درون یک بوته سرامیکی به مدت ۵ ساعت با دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد درون آون خشک میکنیم و ۲ گرم ازکائولینیت را برروی یک ترازوی دقیق وزن کرده و به آن ۲۰۰ میلی لیتر محلول سدیم دودسیل بنزن سولفونات با غلظت ۴ میلی مول در لیتراضافه کرده وتوسط همزن مغناطیسی به مدت ۹۰ دقیقه همزده میشود تا سدیم دودسیل بنزن سولفونات توسط کائولینیت جذب شود.سپس محلول را سانتریفیوژکرده تا رسوب کائولینیت حاصل شود و سوپرناتانت آن را دورمیریزیم. رسوب را درون آون خشک میکنیم و بررسی برقراری پیوند و اتصال بین کائولینیت و سدیم دودسیل بنزن سولفونات را از طریق تیتراسیون به کمک سدیم هیدروکسید انجام میدهیم و در نهایت ذرات حاصله توسط XRD بررسی خواهد شد. سپس محلول های سنتتیک کلسیم کربنات و منیزیم کربنات به عنوان نمونه آب سخت تهیه شد. برای تهیه این محلول ، محلول های متشکل از کلسیم کربنات و منیزیم کربنات با غلظت های ۱۰۰, ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و با حجم ۵۰۰ میلی لیتردر سه راکتور ۱لیتری تهیه خواهد شد. دوز جاذب اصلاح شده با سدیم دودسیل بنزن سولفونات ۳۰ میلی گرم،۱ گرم و ۲ گرم خواهد بود. میزان زمان تماس برای حذف یون های کلسیم و منیزیم بین ۰ تا ۹۰ دقیقه متغیرخواهد بود و با سرعت ۱۵۰ rpm همزده خواهد شد و هر ۱۵ دقیقه یکبار ۲۰ میلی لیتر نمونه برداری شده و سانتریفیوژ خواهد شد وغلظت باقی مانده یونهای منیزیم و کلسیم سوپرناتانت محلول به روش تیتراسیون اندازه گیری خواهد شد. جهت مقایسه میزان جذب یون های کلسیم و منیزیم توسط کائولینیت خام با کائولینیت اصلاح شده مجددا مراحل بالا را با کائولینیت خام نیز بررسی می‌کنیم. در مرحله سوم تیتراسیون محلول ها انجام گرفت. به عبارتی ۱۰ سی سی از نمونه را داخل ارلن ریخته و ۱ سی سی بافر آمونیاکی اضافه کرده و معرف اریوکروم بلک تی(EBT indicator) را اضافه خواهیم کرد و محلول ارغوانی رنگ خواهد شد سپس محلول را با ۰۱/۰EDTA مولار تیترخواهیم کرد تا رنگ محلول به آبی روشن تغییر پیدا کند که نشان دهنده پایان تیتراسیون میباشد. میزان تیترانت مصرفی را یادداشت میکینم و با استفاده از فرمول سختی کل را محاسبه شد. سپس اندازه گیری سختی کلسیم انجام شد. برایاندازه گیری سختی کلسیم ۱۰ سی سی از نمونه را با مرور داخل ارلن ریخته سپس ۱ سی سی سود ۱ نرمال اضافه میکنیم و سپس معرف موروکساید اضافه میکنیم تا محلول صورتی رنگ شود و محلول را با ۰۱/۰EDTA نرمال تیترکرده تا رنگ محلول به بنفش تغییرکند و در نهایت میزان تیترمصرفی را یادداشت کرده و با استفاده از فرمول میزان سختی کلسیم را محاسبه شد. پس از اندازه گیری سختی کل و کلسیم از تفریق سختی کلسیم از سختی کل میزان سختی منیزیم برحسب کلسیم کربنات به دست می آید. غلظت یون های کلسیم و منیزیم با استفاده ازمحاسبات به دست می آید و در نهایت جهت محاسبه میزان جذب هرکدام از یون های کلسیم و منیزیم از فرمول زیراستفاده خواهیم کرد. میزان ماده جذب شده به عنوان تابعی از غلظت در دمای ثابت تعیین می شود، که

به ایزوترم جذب سطحی معروف است. ایزوترم فراهم کننده ارتباط بین غلظت آلاینده در محلول و مقدارآلاینده جذب شده در سطح فاز جامد می باشد؛ در حالیکه هر دو فاز در تعادل با یکدیگر قرار دارند. در این مطالعه از مدل های ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ به منظور بررسی مکانیسم جذب و پی بردن به اینکه فرآیند جذب از کدام یک ازاین ایزوترم ها تبعیت می کند، استفاده میشود. معادله خطی ایزوترم لانگمیر در رابطه آمده است :در این مطالعه qm و kL ثابت های لانگمیر میباشند که از رسم نمودار در مقابل به دست می آیند. در مدل لانگمیر فاکتور بدون بعد RL به نام پارامتر تعادل نوع مطلوبیت فرآیند جذب را نشان میدهد. فرآیند جذب میتواند مناسب (۰<RL<)، نامناسب (RL>1)، خطی (RL = 1) و غیر قابل بازگشت (RL=0) . ایزوترم فروندلیچ برای توصیف خصوصیات جذب در زمینه تصفیه آب و فاضلاب رایج تر است. معادله فروندلیچ به صورت :Kf و n ثابت های فروندلیچ وابسته به ظرفیت و شدت جذب هستند که از رسم نمودار log qe در مقابل log ce به دست می آیند. در این معادلات qm مقدار ماده جذب شده به ازای واحد حجم جاذب (میلی گرم جذب شونده بر گرم جاذب)، Ce غلظت تعادلی ماده جذب شونده پس از فرایند جذب (میلی گرم بر لیتر) می‌باشند. جهت ارائه آمار توصیفی از میانگین و انحراف معیار استفاده شد. همچنین مقایسه سختی آب بین گروه های تحت بررسی با استفاده از آزمون تی مستقل انجام گرفت شد . در جدول ۱ متغیرها نمایش داده شده اند.

جدول ۱. متغیرهای در پژوهش مورد بررسی

عنوان متغیر	نقش متغیر	نوع متغیر	تعریف علمی–عملی	مقیاس/نحوه اندازه‌گیری
سختی کل	وابسته	کمی / پیوسته	به مجموع سختی موقت و دائم اصطلاحا سختی کل آب گفته میشود	mg/l
سختی کلسیم	وابسته	کمی / پیوسته	سختی ناشی از یون های کلسیم در آب	mg/l
سختی منیزیم	وابسته	کمی / پیوسته	سختی ناشی از وجود یون های منیزیم در آب	mg/l
زمان تماس	مستقل	کمی / گسسته	مدت زمانی که نمونه در تماس با جاذب قرار میگیرد	دقیقه
دوز جاذب	مستقل	کمی / پیوسته	میزان میلی گرم یا گرم جاذب	mg, g
غلظت اولیه	مستقل	کمی / پیوسته	میزان میلی گرم ترکیب حل شده در ۱ لیتر حلال	mg/l

برای تعیین میزان حذف کلسیم ابتدا محلول سنتتیک کلسیم کربنات به عنوان نمونه آب سخت شامل کلسیم کربنات و منیزیم کربنات با غلظت های ۱۰۰, ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و با حجم ۵۰۰ میلی لیتردر سه راکتور ۱لیتری تهیه شد(جدول ۱). دوز جاذب اصلاح شده با سدیم دودسیل بنزن سولفونات ۳۰ میلی گرم،۱ گرم و ۲ گرم می باشد. لازم به ذکر است مدت زمان تماس برای حذف یون های کلسیم بین ۰ تا ۹۰ دقیقه متغیر بوده و با سرعت ۱۵۰ rpm همزده شد و هر ۱۵ دقیقه یکبار ۲۰ میلی لیتر نمونه برداری شده و سپس سانتریفیوژ صورت گرفت. در نهایت غلظت باقی مانده یونهای کلسیم سوپرناتانت محلول به روش تیتراسیون اندازه گیری شد(نمودارهای ۱ تا ۳). همچنین کلیه مراحل فوق در خصوص کائولینیت خام بروی نمونه های کلسیم ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ اجرا شد تا بتوان با مقایسه میزان جذب یون های کلسیم توسط دو نوع کائولینیت ، میزان جذب بررسی شود. در جدول ۲ نتایج بررسی های عملکرد دونوع کائولن بروی کلسیم آورده شده است. همانگونه که در نمودارها و داده های جدول ۲ نمایش داده شده است میزان حذف کلسیم توسط کائولن دودسیل بنزن سولفانات بیشتر است.

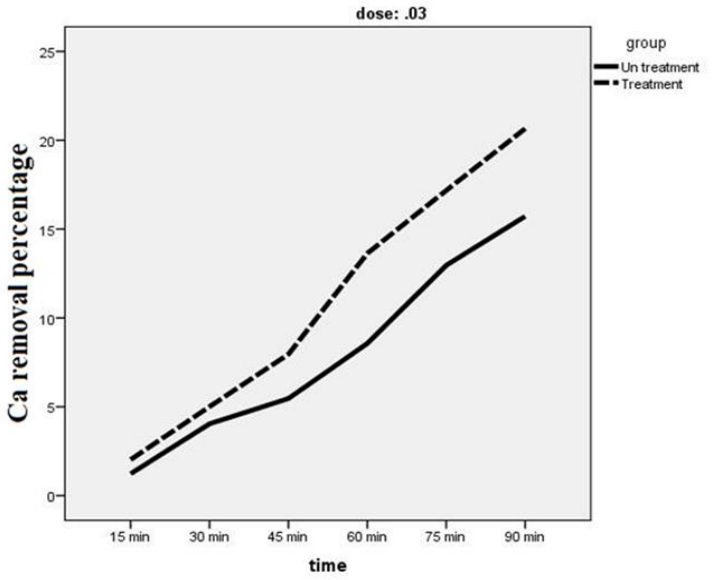
جدول ۲- نتایج بررسی غلظت های ۱۰۰, ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و با حجم ۵۰۰ میلی لیتردر سه راکتور ۱لیتری

Reactor Kaolinite Ca, mg/l

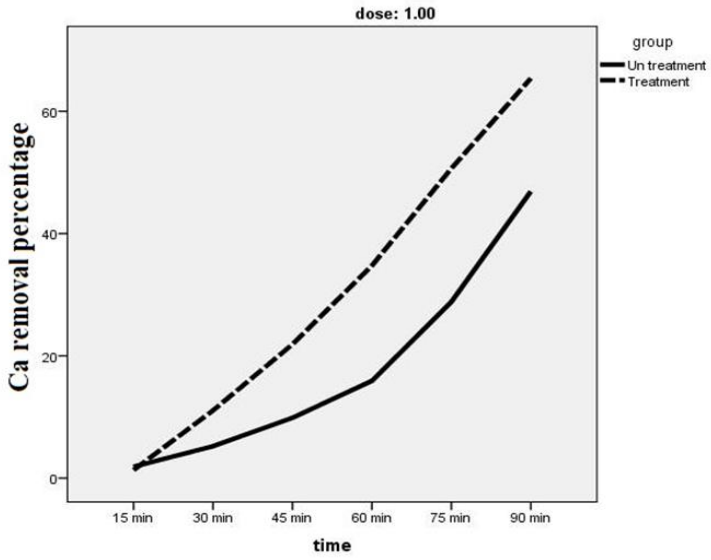
Row	Kaolinite Treatment									Kaolinite Untreatment									Date
	Concentrations Ca, mg/l									Concentrations Ca, mg/l									
	C100			C200			C500			C100			C200			C500			
	C Kaolinite T gr/l			C Kaolinite T			C Kaolinite T			C Kaolinite			C Kaolinite			C Kaolinite			
	0.03	1	2	0.03	1	2	0.03	1	2	0.03	1	2	0.03	1	2	0.03	1	2	
1	97.33	98.24	97.96	195.58	197.21	197.32	494.72	496.33	489.37	98.11	97.11	96.35	197.22	196.33	194.89	496.57	495.65	487.14	4/10/1402
	97.25	98.2	97.91	194.99	197.33	198.11	495.12	495.36	489.55	98.25	97.36	96.45	197.85	195.25	195.02	497.05	497.03	486.95	
2	95.11	91.45	90.23	189.54	181.44	185.24	475.24	421.36	418.87	96.25	93.35	93.24	188.31	189.56	187.36	487.51	481.23	462.23	
	95.23	92.11	91.02	189.52	181.41	185.36	475.14	421.32	418.84	96.22	93.31	93.24	188.25	189.54	187.32	487.52	481.11	462.27	
3	91.24	80.12	75.11	185.23	154.26	165.28	461.33	385.45	342.21	94.56	90.12	87.25	187.55	187.66	179.88	476.35	432.25	435.25	
	91.06	80.11	75.15	185.58	154.22	165.22	461.35	385.48	342.11	94.54	90.14	87.24	187.58	187.65	179.84	476.37	432.14	435.35	
4	82.27	68.55	62.35	174.56	125.33	132.25	447.79	322.47	280.26	91.24	85.36	75.39	179.87	175.84	168.74	465.32	395.24	395.61	
	82.24	68.52	62.32	174.56	125.38	132.22	447.75	322.46	280.25	91.27	85.33	75.37	179.84	175.81	168.76	465.98	394.98	395.6	
5	80.41	50.21	41.55	167.58	81.47	90.15	421.36	285.36	185.54	86.32	70.14	62.13	171.25	135.25	124.58	445.85	378.15	311.24	
	80.42	50.24	41.55	167.55	81.45	90.14	421.39	285.39	185.52	86.33	70.24	62.14	171.25	135.37	124.57	445.84	378.16	312.01	
6	78.23	30.25	18.36	160.21	62.29	35.44	398.75	212.36	112.25	81.28	41.52	38.52	170.36	89.64	95.68	431.96	365.23	263.24	
	78.27	30.21	18.32	160.23	62.23	35.41	397.99	212.39	112.21	81.27	41.51	38.56	170.34	89.32	95.68	431.97	365.22	263.22	

جدول ۳. میزان حذف کلسیم در نمونه‌های متفاوت

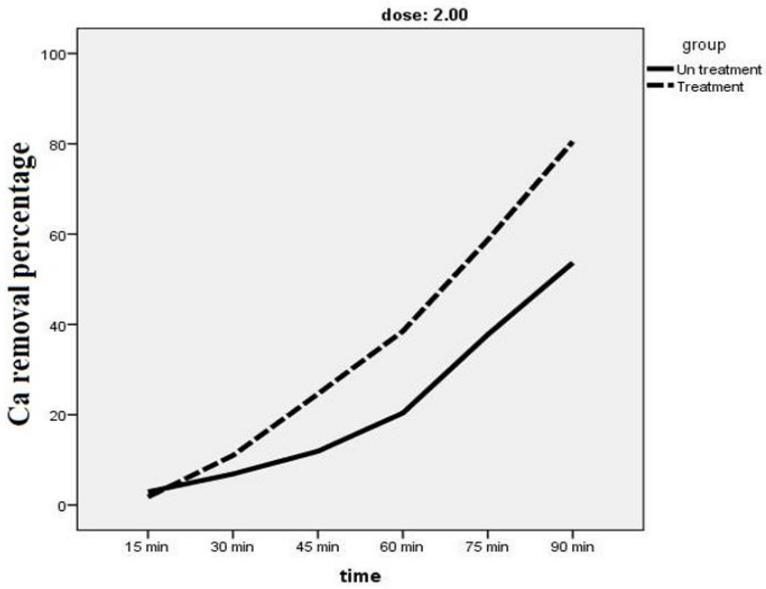
Time	Group	Dose	Mean± SD	Group effect	Dose effect
15 min.	Treated	0.03	2.03± 0.81	0.019	0.03 Vs. 1: P=0.90 0.03 Vs. 2: P=0.01 1 Vs. 2: P=0.01
		1.00	1.33± 0.43		
		2.00	1.77± 0.50		
	Un treated	0.03	1.23± 0.54		
		1.00	1.87± 0.95		
		2.00	2.90± 0.54		
30 min.	Treated	0.03	5.01± 0.19	<0.001	0.03 Vs. 1: P=0.001 0.03 Vs. 2: P<0.001 1 Vs. 2: P=0.43
		1.00	11.08± 3.64		
		2.00	10.98± 4.17		
	Un treated	0.03	4.04± 1.52		
		1.00	5.22± 1.30		
		2.00	6.88± 0.55		
45 min.	Treated	0.03	7.96± 0.72	<0.001	0.03 Vs. 1: P<0.001 0.03 Vs. 2: P<0.001 1 Vs. 2: P=0.07
		1.00	21.89± 1.55		
		2.00	24.60± 6.35		
	Un treated	0.03	5.47± 0.67		
		1.00	9.87± 3.30		
		2.00	11.92± 1.44		
60 min.	Treated	0.03	13.64± 3.34	<0.001	0.03 Vs. 1: P<0.001 0.03 Vs. 2: P<0.001 1 Vs. 2: P=0.01
		1.00	34.76± 2.68		
		2.00	38.50± 4.55		
	Un treated	0.03	8.56± 1.44		
		1.00	15.91± 4.09		
		2.00	20.37± 4.04		
75 min.	Treated	0.03	17.18± 1.88	<0.001	0.03 Vs. 1: P<0.001 0.03 Vs. 2: P<0.001 1 Vs. 2: P<0.001
		1.00	50.66± 7.34		
		2.00	58.76± 3.57		
	Un treated	0.03	12.96± 1.68		
		1.00	28.84± 3.65		
		2.00	37.75± 0.10		
90 min.	Treated	0.03	20.66± 0.87	<0.001	0.03 Vs. 1: P<0.001 0.03 Vs. 2: P<0.001 1 Vs. 2: P=0.001
		1.00	65.39± 6.10		
		2.00	80.50± 2.30		
	Un treated	0.03	15.72± 2.39		
		1.00	46.90± 15.52		
		2.00	53.66± 6.41		



شکل۱. نمودار درصد حذف کلسیم توسط کائولن خام و کائولن دودسیل بنزن در غلظت ۰/۳ میلی گرم بر لیتر کائولن



شکل ۲. نمودار درصد حذف کلسیم توسط کائولن خام و کائولن دودسیل بنزن در غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر کائولن



شکل۳. نمودار درصد حذف کلسیم توسط کائولن خام و کائولن دودسیل بنزن در غلظت ۲میلی گرم بر لیتر کائولن

همچنین برای بررسی میزان حذف منیزیم محلول سنتتیک کلسیم کربنات به عنوان نمونه آب سخت شامل منیزیم کربنات با غلظت های ۱۰۰, ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و با حجم ۵۰۰ میلی لیتردر سه راکتور ۱لیتری تهیه شد(جدول ۳). دوز جاذب اصلاح شده با سدیم دودسیل بنزن سولفونات ۳۰ میلی گرم،۱ گرم و ۲ گرم می باشد. لازم به ذکر است مدت زمان تماس برای حذف یون های منیزیم بین ۰ تا ۹۰ دقیقه متغیر بوده و با سرعت ۱۵۰ rpm همزده شد و هر ۱۵ دقیقه یکبار ۲۰ میلی لیتر نمونه برداری شده و سپس سانتریفیوژ صورت گرفت. در نهایت غلظت باقی مانده یونهای کلسیم سوپرناتانت محلول به روش تیتراسیون اندازه گیری شد. کلیه مراحل فوق در خصوص کائولینیت خام بروی نمونه های کلسیم ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ اجرا شد تا بتوان با مقایسه میزان جذب یون های کلسیم توسط دو نوع کائولینیت ، میزان جذب بررسی شود. در جدول ۴ نتایج بررسی های عملکرد دونوع کائولن بروی کلسیم آورده شده است. در نمودارهای ۴ و ۵ و ۶ روند جذب کربنات منیزیم توسط کائولینیت خام و کائولینیت دودسیل بنزن سولفاتات نمایش داده شده است. همانگونه که در نمودارهای ۴ و ۵و ۶ و داده های جدول ۴ نمایش داده شده است میزان حذف منیزیم توسط کائولن دودسیلبنزن سولفانات بیشتر است.

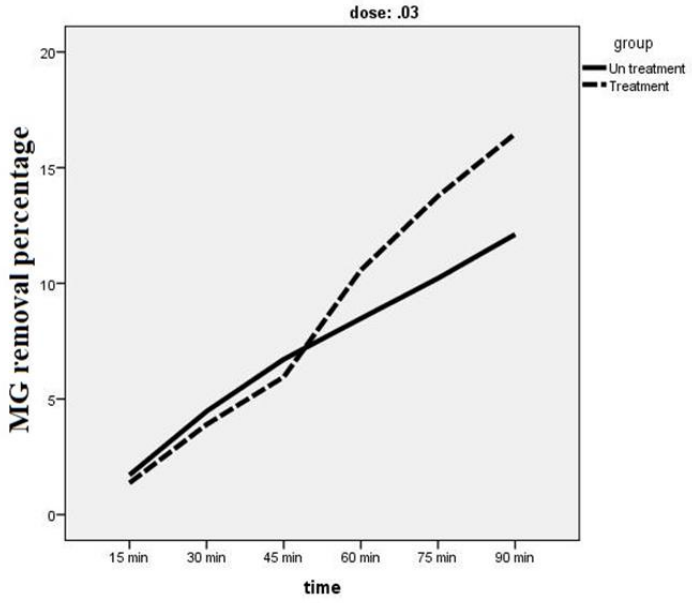
جدول ۳- نتایج بررسی غلظت های ۱۰۰, ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و با حجم ۵۰۰ میلی لیتردر سه راکتور ۱لیتری

Reactor Kaolinite Mg mg/l

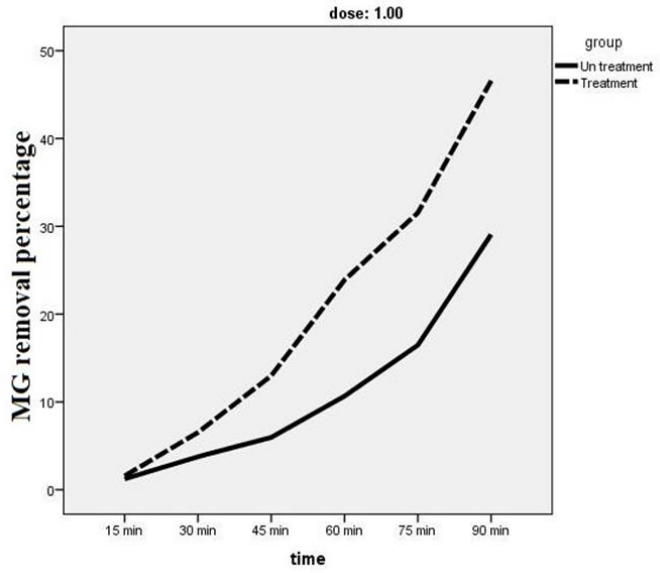
Row	Kaolinite Treatment									Kaolinite Untreatment									Time each 15 min
	Concentrations Mg, mg/l									Concentrations Mg, mg/l									
	C100			C200			C500			C100			C200			C500			
	C Kaolinite T gr/l			C Kaolinite T			C Kaolinite T			C Kaolinite			C Kaolinite			C Kaolinite			
	0.03	1	2	0.03	1	2	0.03	1	2	0.03	1	2	0.03	1	2	0.03	1	2	
1	98.55	97.98	98.05	196.36	195.36	196.26	495.97	498.08	485.61	95.86	98.36	97.11	198.88	197.33	195.53	497.81	496.35	485.69	
	98.53	97.97	98.25	196.54	195.32	196.24	495.36	498.12	485.63	95.85	98.35	97.12	198.87	197.35	195.54	497.84	496.34	485.68	
2	96.54	95.63	93.24	191.04	191.22	189.54	481.36	445.87	475.58	93.24	95.68	95.34	190.22	191.24	191.22	491.23	487.13	479.35	
	96.52	95.62	93.22	191.14	191.25	189.57	480.97	445.85	475.59	93.24	95.65	95.32	190.25	191.24	191.25	491.21	487.17	479.32	
3	93.25	87.47	87.12	187.42	174.23	173.23	475.94	432.26	426.54	89.14	95.03	91.23	187.05	189.57	187.54	485.78	461.25	460.84	
	93.24	87.45	87.14	187.41	174.27	173.21	475.96	432.18	426.51	89.17	95.12	91.24	187.14	189.55	187.51	485.77	461.25	460.22	
4	85.25	75.12	79.08	179.32	141.28	158.32	466.36	412.86	359.25	87.42	91.24	85.44	182.33	183.47	179.98	479.95	425.18	443.07	
	85.44	75.12	79.12	179.32	141.21	157.98	466.32	412.85	359.32	87.41	91.22	85.43	182.31	183.54	179.96	479.95	425.14	443.16	
5	83.29	64.61	65.47	171.44	125.66	129.36	448.52	389.65	251.17	87.05	87.62	78.19	179.25	159.86	145.66	463.25	415.08	415.07	
	83.25	64.62	65.45	171.43	125.65	129.36	448.51	389.63	251.15	87.12	87.63	78.25	179.21	159.85	145.65	463.24	415.17	415.36	
6	81.27	45.29	36.95	169.87	95.62	69.91	422.03	335.82	198.28	85.47	73.15	63.24	178.08	111.23	102.35	445.82	420.16	392.54	
	81.22	45.25	36.94	169.88	95.62	69.88	422.08	335.84	198.31	85.45	73.16	63.23	178.06	111.22	102.37	445.85	420.18	392.55	

جدول۴. میزان حذف کلسیم در نمونه‌های متفاوت

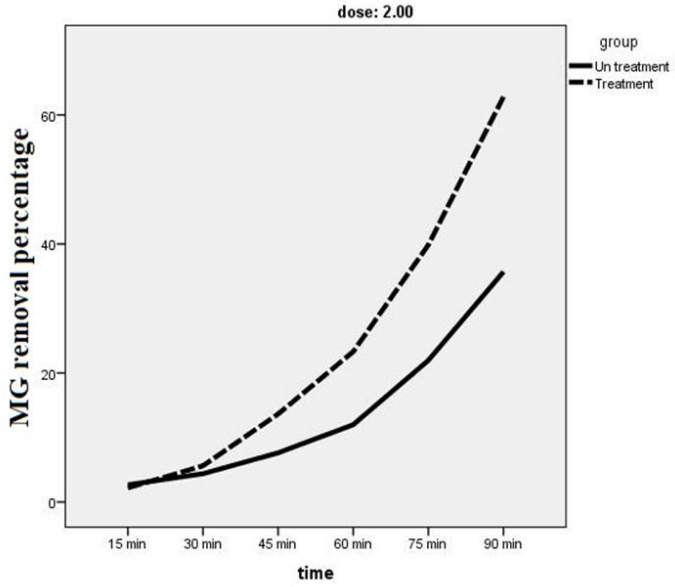
Time	Group	Dose	Mean± SD	Group effect	Dose effect
15 min.	Treated	0.03	1.37± 0.42	0.62	0.03 Vs. 1: P=0.73 0.03 Vs. 2: P=0.03 1 Vs. 2: P=0.01
		1.00	1.58± 0.94		
		2.00	2.20± 0.53		
	Un treated	0.03	1.71± 1.88		
		1.00	1.24± 0.42		
		2.00	2.66± 0.33		
30 min.	Treated	0.03	3.90± 0.45	0.06	0.03 Vs. 1: P=0.19 0.03 Vs. 2: P=0.25 1 Vs. 2: P=0.85
		1.00	6.53±3.33		
		2.00	5.63± 0.90		
	Un treated	0.03	4.47± 2.26		
		1.00	3.76± 0.92		
		2.00	4.40± 0.24		
45 min.	Treated	0.03	5.95± 0.91	<0.001	0.03 Vs. 1: P<0.001 0.03 Vs. 2: P<0.001 1 Vs. 2: P=0.11
		1.00	12.99± 0.46		
		2.00	13.65± 0.84		
	Un treated	0.03	6.71± 3.58		
		1.00	5.97± 1.39		
		2.00	7.63± 1.15		
60 min.	Treated	0.03	10.58± 3.55	<0.001	0.03 Vs. 1: P<0.001 0.03 Vs. 2: P<0.001 1 Vs. 2: P=0.81
		1.00	23.90± 5.40		
		2.00	23.32± 3.73		
	Un treated	0.03	8.48± 3.85		
		1.00	10.66± 3.34		
		2.00	11.99± 2.09		
75 min.	Treated	0.03	13.77± 2.90	<0.001	0.03 Vs. 1: P<0.001 0.03 Vs. 2: P<0.001 1 Vs. 2: P=0.003
		1.00	31.54± 7.38		
		2.00	39.88± 7.67		
	Un treated	0.03	10.22± 2.49		
		1.00	10.47± 3.47		
		2.00	21.97± 4.57		
90 min.	Treated	0.03	16.47± 1.79	<0.001	0.03 Vs. 1: P<0.001 0.03 Vs. 2: P<0.001 1 Vs. 2: P=0.003
		1.00	46.58± 10.71		
		2.00	62.82± 2.12		
	Un treated	0.03	12.11± 1.88		
		1.00	29.07± 12.83		
		2.00	35.69± 12.25		



شکل ۴. نمودار درصد حذف منیزیم توسط کائولن خام و کائولن دودسیل بنزن در غلظت۰/۳ میلی گرم بر لیتر کائولن



شکل ۵: نمودار درصد حذف منیزیم توسط کائولن خام و کائولن دودسیل بنزن در غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر کائولن



شکل ۶. نمودار درصد حذف منیزیم توسط کائولن خام و کائولن دودسیل بنزن در غلظت ۲میلی گرم بر لیتر کائولن

۴- نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج آنالیزهای بدست امده از پایلوت های تهیه شده، حذف سختی آب (کربنات کلسیم و منیزیم) توسط هر دو کانی رسی تیپ کائولینیت خام و کائولینیت اصلاح شده با دودسیل بنزن سولفانات دارای عملکرد بسیار مطلوبی داشته است و در بین دو کانی، کائولینیت تیپ دودسیل بنزن دارای عملکرد بسیار مطلوبتری در حذف سختی هم منیزم و هم کلسیم نشان می‌دهد. این حذف در غلظت بالای کائولینیت بسیار بیشتر بوده است به طوریکه در غلظت ۱ میلی‌گرم بر لیتر کائولینیت میزان حذف سختی بیشتر از غلظت ۰/۳میلی‌گرم برلیتر و حذف سختی در غلظت ۲ میلی‌گرم بر لیتر بیشتر از دو غلظت دیگر می باشد.

منابع

- Ab Kadir, N.N. et al. 2017. Formulation study for softening of hard water using surfactant modified bentonite adsorbent coating. Applied Clay Science. Vol.75. P.137-168.
- Akram, S. Rehman, F. 2018. Hardness in drinking-water, its sources, its effects on humans and its household treatment. Journal Chemistry Applied. Vol.4, P. 1-4.
- Bai , C. et al.2018. A novel method for removal of boron from aqueous solution using sodium dodecyl benzene sulfonate and d-mannitol as the collector. Desalination. Vol. 47.P. 55-431.
- Belachew, N. Hinsene, H. 2020. Preparation of cationic surfactant-modified kaolin for enhanced adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution. Applied Water Science. Vol. 10.P.8-15.

- Cetin, G. 2014. Removal of hardness of earth alkaline metals from aqueous solutions by ion exchange method. International Scholarly Research Notices.
- El-Ashtoukhy E-S, Fouad Y. Liquid–liquid extraction of methylene blue dye from aqueous solutions using sodium dodecylbenzenesulfonate as an extractant. Alexandria Engineering Journal. ٢٠١٥;٥٤(١):٧٧-٨١.
- El-Sayed, G.O. 2010. Removal of water hardness by adsorption on peanut hull. Journal of International Environmental Application & Science. Vol. 5.P.47-55.
- Gianni, E. et al.2022. Ca^{2+} removal from water by the use of Na-palygorskite for potential water softening. Water Supply. Vol.22. P. 69-156.
- Hailu, Y. et al.2019. Ion exchanges process for calcium, magnesium and total hardness from ground water with natural zeolite. Groundwater for Sustainable Development. Vol. 457. P. 67-68.
- Jiménez-Castañeda, M.E. Medina, D.I. 2017.Use of surfactant-modified zeolites and clays for the removal of heavy metals from water. Water. Vol.9.P 235-261.
- Karlsson Faudot, É. 2021.Investigation of sustainable methods to reduce water hardness in drinking water treatment plants.
- Kusrini, E. et al. 2020. Application of activated Na-zeolite a as a water softening agent to remove Ca^{2+} and Mg^{2+} ions from water. AIP Conference Proceedings.
- Mafi, A. Khayati, G. 2021. Evaluation of Water Softening with the Removal of Calcium Ion by Ion Flotation Approach. Korean Chemical Engineering Research. Vol. 59. P.24-219.
- Nasrollahi, Y., et al. 2019. Investigation of Water Hardness Reduction (Ca+ Mg) using Strong Cationic Resins. Iranian Journal of Soil and Water Research. .Vol. 50. P. 50-1341.
- Ni, X. et al. 2021.The adsorptive behaviour of kaolinite to sodium dodecyl benzene sulphonate and the structural variation of kaolinite. Scientific Reports. Vol. 11. P.1-9.
- Okpong, E. et al. 2020. Synthesis of Zeolite A from Aloji Kaolin to Investigate Its Performance in Hard Water Softening.
- Ronny, R. et al.2019. Banana Stem Charcoal as Adsorbents Reduce Water Hardness Levels. International Journal of Environment, Engineering and Education. Vol.1. P.1-6.
- Shahmirzadi, M.A.A, et al., 2018.. Significance, evolution and recent advances in adsorption technology, materials and processes for desalination, water softening and salt removal. Journal of environmental management. Vol 324. P. 44-215.
- Tang ,C., et al. 2021. Evaluation and comparison of centralized drinking water softening technologies: Effects on water quality indicators. Water Research. Vol. 203.P.117-439.
- Wahyuni, N. et al. 2021. Characterization of Hydrochloric Acid Activated Natural Kaolin and its application as adsorbent for Mg^{2+}. Journal of Physics: Conference Series.
- Wickramasuriya, A. Chandima Wickramasinghe Arachchige, R. Kottegoda, I. 2021. Characterization and Modification of Clay for Removal of Drinking Water Hardness. Mater Sci Res India. Vol. 318.P. 18-31.
- Zhao, L. et al. 2020. Adsorption of Cu (II) by phosphogypsum modified with sodium dodecyl benzene sulfonate. Journal of hazardous materials. Vol. 387. P. 121-808.