بررسی عملکرد خاک رس اصلاح شده در حذف هیدروکربن های آروماتیک از محیط های آبی

حشمت الله نورمرادی[۱]، حاجی کریمی[۲]، ناصر قاسمیان[۳]، مهناز نیک آئین[٤]، فاضل محمدی مقدم*[۱،۵]

۱) گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایلام، ایلام، ایران

۲) گروه مرتع و آبخیزداری، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

۳) گروه پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بناب. بناب، ایران

۴) گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

۵) گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۹/۱۵ **تاریخ پذیرش: ۹٤/٤/۱**

چکیده

مقدمه: هیدروکربن های تک حلقه ای مانند بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن(BTEX) ترکیبات آلی فرار، غیریونی و غیرقطبی می باشند که در ترکیب سوخت وسایل نقلیه و به عنوان حلال در فعالیت های صنعتی مورد استفاده قرار می گیرند. هدف از این مطالعه، بررسی کارایی خاک رس اصلاح شده با سورفکتانت های کاتیونی و غیر یونی(TTAB-Mt و PEG-Mt) به عنوان یک جاذب ارزان قیمت در حذف BTEX از محلول های آبی می باشد.

مواد و روش ها: آزمایشات جذب در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام گرفت. اثر پارامترهایی مانند بارگذاری سورفکتانت(۴-۰/۲ برابر ظرفیت تبادل کاتیونی خاک رس)، زمان تماس(۲۴-۰ ساعت)، pH(۱۲-۴) و غلظت آلاینده(۲۰۰-۱۰ میلی گرم بر لیتر) بر میزان جذب BTEX توسط خاک رس مورد بررسی قرار گرفت.

یافته های پژوهش: نتایج آزمایشات نشان داد که در بارگزاری سورفکتانت ۲ برابر ظرفیت تبادل کاتیونی بر سطح خاک رس، بیشترین میزان جذب BTEX اتفاق می افتد. هم چنین زمان ماند بهینه جذب برابر ۲۴ ساعت بود. ظرفیت جذب TTAB-Mt در حذف BTEX تقریباً برابر ۲۲/۱۱ mg/g و این مقدار برای PEG-Mt برابر ۱۸/۷۷ mg/g بود. هم چنین داده های به دست آمده از آزمایشات مطابقت بهتری با مدل ایزوترم فروندلیچ و مدل سینتیکی درجه دوم کاذب دارند.

بحث و نتیجه گیری: با توجه به این که ظرفیت جذب دو جاذب تفاوت چندانی با هم نداشتند اما، با توجه به این که سمیت سورفکتانت غیر یونی کمتر از نوع کاتیونی می باشد و از طرفی دیگر ارزان تر می باشد، لذا جهت حذف BTEX پیشنهاد می شود که از خاک رس اصلاح شده با سورفکتانت غیر یونی به جای نوع کاتیونی استفاده گردد.

واژه های کلیدی: جذب سطحی، خاک رس، هیدروکربن تک حلقه ای، محلول آبی

* نویسنده مسئول: گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران

Email: Fazel.Health@gmail.com

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2024-04-25]

مقدمه

در اثر فعالیت های انسانی به ویژه صنعتی، مواد شیمیایی مختلفی وارد محیط زیست می شود که باعث آلودگی آب، خاک و هوا می گردند. یکی از مهم ترین عوامل آلودگی آب ها هیدروکربن های نفتی می باشد که به دلیل خاصیت سمی و حتی سرطان زا بودن منجر به نامناسب بودن آب جهت مصارف مختلف از جمله آشامیدن می گردد(۱). هیدروکربن های تک حلقه ای مانند بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن(BTEX) ترکیبات آلی فرار، غیریونی و غیرقطبی می باشند که در ترکیب سوخت وسایل نقلیه و به عنوان حلال در فعالیت های صنعتی مورد استفاده قرار می گیرند(۲،۳). این ترکیبات از طریق صنایع پتروشیمی، اکتشاف، استحصال و پالایش نفت، ریزش های جوی، ریخت و پاش سوخت، نشت از مخازن ذخیره زیرزمینی سوخت و لوله های انتقال سوخت وارد محیط می گردد(۶-۴). این ترکیبات به دلیل حلالیت نسبتاً بالای آن در آب (نسبت به سایر هیدروکربن های نفتی)، از طریق خاک وارد آب به خصوص آب های زیرزمینی شده و باعث ایجاد آلودگی آن می گردد(۷). ترکیبات BTEX از طریق تنفسی، گوارشی و پوستی بر انسان تاثیر می گذارد و خطرات جدی بهداشتی در انسان مانند جهش زایی، سرطان زایی، تحریک پوست، مشکلات تنفسی، اثر بر سیستم اعصاب مرکزی، لوسمی، آسیب های کلیوی، کبدی و خونی را ایجاد می کنند(۱،۸،۹). سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده آن ها را جزء آلاینده های دارای تقدم در نظر گرفته است که غلظت آن در آب و پساب های تخلیه شده به محیط بایستی تا حد امکان پایین باشد(۴). بر اساس رهنمودهای سازمان جهانی بهداشت، حداکثر غلظت مجاز بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن در آب آشامیدنی بایستی به ترتیب برابر ۰/۰۱، ۰/۷، ۰/۳ و ۰/۵ میلی گرم بر لیتر باشند(۹). با توجه به این که غلظت این آلاینده ها در برخی از فاضلاب های صنعتی تا میزان ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر می رسد، لذا حذف این ترکیبات تا غلظت های پایین ضروری می باشد(۱۰). بنا بر این حذف این آلاینده ها به دلیل اثرات بهداشتی مخرب بر انسان، حیوان، گیاهان و موجودات آبزی از محیط به خصوص آب و پساب ضروری است(۱۱). تاکنون روش های مختلفی مانند احیاء بیولوژیکی، فرارسازی، اکسیداسیون و هم چنین جذب سطحی جهت حذف BTEX از آب های زیرزمینی مورد استفاده قرار گرفته است(۱). جذب سطحی فرآیندی است که جهت جداسازی بسیاری از آلاینده های آلی و غیر آلی از محیط های آبی مورد استفاده قرار می گیرد. این فرآیند به دلیل هزینه پایین، انعطاف پذیری بالا، طراحی و راهبری ساده و غیر حساس بودن و قابلیت بالای حذف مواد سمی و خطرناک به عنوان یک روش جذاب در آب و فاضلاب مورد توجه می باشد(۱۲). تاکنون از جاذب های مختلفی مانند کربن فعال، خاک اره، زئولیت، پوست نارگیل و گردو، سبوس برنج و... جهت جذب آلاینده ها از محلول های آبی استفاده شده است. در طی چند سال اخیر خاک رس به دلایلی مانند ارزان بودن، در دسترس بودن، وفور زیاد و قدرت جذب بالا توجه زیادی جهت حذف آلاینده های مختلف آلی و غیر آلی مانند فلزات سنگین به خود جلب کرده است(۱۳). استفاده از خاک رس به دلایلی مانند ظرفیت جذبی بالا و مقرون به صرفه بودن، به عنوان یک جاذب جدید جهت حذف آلاینده ها از فاضلاب و آب های زیرزمینی و سطحی مورد توجه قرار گرفته است. خاک رس به دلیل این که دارای بار منفی می باشد توانایی زیادی در حذف مواد آلی ندارد، لذا جهت بالا بردن خصوصیات جذبی آن به خصوص برای مواد آلی از ترکیبات ارگانوفیل جهت اصلاح آن استفاده می کنند. اصلاح سطح خاک رس توسط سورفکتانت، جاذب را از حالت هیدروفیل به حالت ارگانوفیل یا هیدروفوب تغییر می دهد. ترکیبات آلی غیر یونی مانند BTEX دارای تمایل خیلی زیادی جهت جذب بر روی جاذب های آلی می باشند. هدف از این مطالعه، بررسی کارایی خاک رس اصلاح شده با سورفکتانت های کاتیونی و غیر یونی در حذف BTEX از محلول های آبی می باشد. در این مطالعه، اثر پارامترهایی مانند میزان بارگزاری سورفکتانت بر سطح خاک رس، زمان ماند، pH و غلظت آلاینده بر میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2024-04-25]

مواد و روش ها

مواد شیمیایی: خاک رس(مونتموریلونیت) مورد استفاده در این تحقیق از شرکت Laviosa(ایتالیا) تهیه گردید. سورفکتانت های کاتیونی(تترا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید(TTAB)) و غیر یونی(پلی اتیلن گلیکول(PEG-600)) از شرکت سیگما آلدریچ(آمریکا) فراهم شد. سایر مواد شیمیایی از جمله بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، زایلن، اسیدکلریدریک و هیدروکسیدسدیم از شرکت مرک(آلمان) خریداری شد. محلول مادر BTEX به صورت ترکیبی و با غلظت ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر(غلظت های هر ترکیب برابر ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) با استفاده از آب مقطر ساخته شد و محلول های مورد استفاده در غلظت های مختلف در طی آزمایشات از طریق رقیق سازی محلول مادر به دست آمد.

آماده سازی و اصلاح خاک رس: به منظور پالایش خاک رس، ابتدا ۵۰ گرم از آن در یک لیتر آب مقطر وارد گردید و با استفاده از هم زن مکانیکی(۶۰۰ rpm به مدت ۲۴ ساعت) در دمای اتاق، تحت اختلاط قرار گرفت. سپس ناخالصی های سیاه رنگ(اکسید آهن و سیلیس) با استفاده از عمل سانتریفیوژ کردن سوسپانسیون فوق(۶۰۰۰ rpm به مدت ۱۵ دقیقه) جدا گردید. خاک به دست آمده در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد خشک گردید و در نهایت خرد و از غربال ۱۲۵ میکرومتر(مش ۱۲۰) عبور داده شد. ظرفیت تبادل کاتیونی(CEC) خاک رس فوق برابر ۱۰۸ mmol/100g به دست آمد. با توجه به این که خاک رس خام در حذف آلاینده BTEX راندمان بالایی نداشت(در طی انجام آزمایشات مشخص گردید)، لذا عمل اصلاح در مقادیر ۴-۰/۲ برابر CEC خاک رس با استفاده از سورفکتانت های TTAB و PEG انجام گردید(۱۴،۱۵).

آزمایشات جذب: تمام آزمایشات جذب به صورت ناپیوسته(Batch) با استفاده از ارلن ۲۵۰ میلی لیتری سربسته، حاوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر BTEX و ۰/۵ گرم جاذب در دمای اتاق(۲۵ درجه سانتی گراد) انجام گرفت. لازم به ذکر است که به منظور فرار بودن آلاینده ها، از نمونه شاهد (نمونه بدون جاذب) برای به دست آوردن میزان کاهش آلاینده همراه تمام آزمایشات استفاده شد و میزان کاهش آلاینده(به دلیل خارج شدن به صورت بخار و هم چنین جذب توسط جداره ارلن) در نمونه های مورد آزمایش در نظر گرفته شد. برای انجام عمل اختلاط از شیکر دورانی(۲۵۰ rpm به مدت ۲۴ ساعت) استفاده گردید و بعد از انجام جذب، از سانتریفیوژ(۶۰۰۰ rpm به مدت ۱۵ دقیقه) جهت جداسازی خاک از سوسپانسیون استفاده گردید. گاز کروماتوگرافی با آشکار ساز یونیزاسیون شعله ای(GC-FID) جهت تعیین غلظت BTEX نمونه ها استفاده شد(۱۴). در آزمایشات جذب، اثر پارامترهایی مانند بارگزاری سورفکتانت(۴-۰/۲ برابر ظرفیت تبادل کاتیونی خاک رس)، زمان تماس(۲۴-۰ ساعت)، pH(۱۲-۴) و غلظت آلاینده (۲۰۰-۱۰ میلی گرم بر لیتر) بر میزان جذب BTEX توسط خاک رس مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تعیین ظرفیت جذب از معادله(۱) استفاده گردید(۱۶).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \qquad (۱)$$

که در آن، q_e(میلی گرم بر گرم) ظرفیت جذب خاک رس، C_0(میلی گرم بر لیتر) غلظت اولیه آلاینده در محلول و C_e(میلی گرم بر لیتر) غلظت باقی مانده آلاینده در محلول در زمان تعادل می باشند. V(لیتر) نیز حجم محلول و m(گرم) جرم جاذب می باشد(۱۶).

سینتیک و ایزوترم جذب: مدل درجه اول و دوم کاذب به منظور مدل های سینتیکی در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت. مدل سینتیکی درجه اول کاذب در معادله(۲) آمده است(۱۷).

$$ln(q_e - q_t) = ln\, q_e - k_1 t \qquad (۲)$$

که q_e و q_t(میلی گرم بر گرم) به ترتیب ظرفیت جذب آلاینده توسط جاذب در حالت تعادل و زمان t و k_1 ثابت سرعت در مدل سینتیکی درجه اول کاذب (1/h) می باشد. مقادیر k_1 و q_e به ترتیب از طریق شیب خط و عرض از مبدا نمودار $\ln(q_e-q_t)$ در برابر t به دست می آید(۱۷). مدل سینتیکی درجه دوم کاذب نیز از طریق معادله(۳) آمده است(۱۸).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (۳)$$

در این مطالعه از سه ایزوترم جذب لانگموئر، فروندلیچ و دوبینین-راشکویچ(Dubinin-

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2024-04-25]

Radushkevich) استفاده گردید. مدل ایزوترم جذب لانگموئر بر مبنای حداکثر ظرفیت جذب تک لایه ای توسط جاذب، هموژنز بودن سطح جاذب و عدم برهمکنش بین مواد جذب شونده می باشد. مدل ایزوترم لانگموئر را می توان با استفاده از معادله(۴) نشان داد(۱۹).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m} \qquad (۴)$$

که C_e(میلی گرم بر لیتر) غلظت آلاینده محلول در زمان تعادل، q_e ظرفیت جذب جاذب در زمان تعادل، b ثابت لانگموئر(لیتر بر میلی گرم) و Q_m(میلی گرم بر گرم) حداکثر ظرفیت جذب تک لایه ای جاذب می باشد. مقادیر Q_m و b به ترتیب از طریق شیب خط و عرض از مبدا منحنی C_e/q_e در برابر C_e به دست می آید(۲۰). ایزوترم جذب فروندلیچ نیز بر مبنای جذب چند لایه ای بر روی سطح غیرهمگن جاذب می باشد(۱۶). این مدل ایزوترم با استفاده از معادله(۵) نشان داده می شود.

$$lnq_e = ln\, k_f + \frac{1}{n}\, ln\, C_e \qquad (۵)$$

K_f(لیتر بر گرم) و n ثابت های ایزوترم فروندلیچ می باشند که به ترتیب از طریق عرض از مبدا و شیب خط منحنی lnq_e در مقابل lnC_e به دست می آید(۲۱). ایزوترم جذب دوبینین-راشکویچ(Dubinin-Radushkevich) به منظور تعیین نوع واکنش جذب از نظر فیزیکی یا شیمیایی بودن مورد استفاده قرار می گیرد(۲۱). ایزوترم فوق به صورت معادله(۶) می باشد.

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta\, \varepsilon^2 \qquad (۶)$$

که q_m ظرفیت جذب اشباع تئوریکی جاذب(میلی گرم آلاینده جذب شده بر گرم جاذب) و β پارامتری است مرتبط با متوسط انرژی جذب(کیلو ژول بر مول) می باشد. ε: Polanyi Potential از طریق معادله(۷) به دست می آید(۲۱).

$$\varepsilon = RTln(1 + \frac{1}{Ce}) \qquad (۷)$$

که R(کلوین. مول/کیلوژول) ثابت جهانی گازها و T (کلوین) درجه حرارت می باشد. مقادیر q_m و β به ترتیب از طریق عرض از مبدا و شیب خط منحنی به دست آمده از نمودار lnq_e در برابر ε^2 به دست می آید(۲۱). برای به تعیین نوع واکنش جذب مقدار E (متوسط انرژی جذب بر حسب کیلوژول بر مول) را با استفاده از معادله (۸) تعیین می کنند(۲۲).

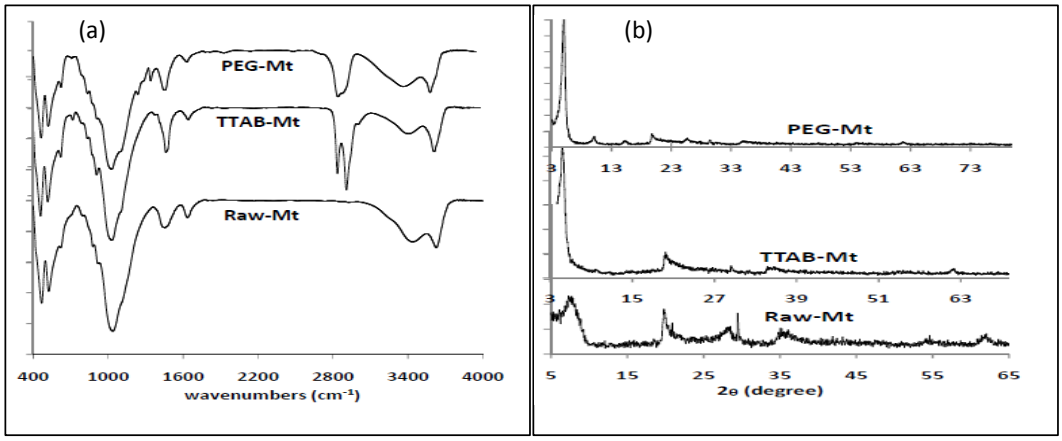
$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \qquad (۸)$$

در صورتی که مقدار E بین ۱۶-۸ کیلوژول بر مول باشد، واکنش از نوع تعویض یونی شیمیایی است. اما جذب فیزیکی و شیمیایی هنگامی اتفاق می افتد که مقدار E به ترتیب E<۸ و E>۱۶ کیلوژول بر مول باشد(۲۲).

یافته های پژوهش

خصوصیات جاذب خام و اصلاح شده از طریق آنالیز FT-IR و XRD در شکل شماره ۱(b) و (a) آمده است. همان طور که از نتایج FT-IR مشخص است، سورفکتانت های کاتیونی و غیریونی که برای اصلاح جاذب مورد استفاده قرار گرفته است در منحنی مربوط به جاذب اصلاح شده وجود دارد. نتایج آزمایش XRD نیز نشان می دهد که فاصله بین لایه های داخلی جاذب اصلاح شده با سورفکتانت بیشتر از لایه های داخلی جاذب خام می باشد، که این افزایش فاصله بین لایه ها نشان می دهد که سورفکتانت در لایه های داخلی وارد شده است. جدول شماره ۱ نتایج اثر بارگزاری سورفکتانت بر سطح خاک رس را نشان می دهد. همان طور که از این جدول مشخص است، در میزان بارگزاری ۲ برابر ظرفیت تبادل کاتیونی خاک رس، میزان جذب ترکیبات BTEX حداکثر می باشد.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2024-04-25]



شکل شماره ۱. خصوصیات جاذب خام و اصلاح شده از طریق آنالیز (a): FT-IR و (b): XRD

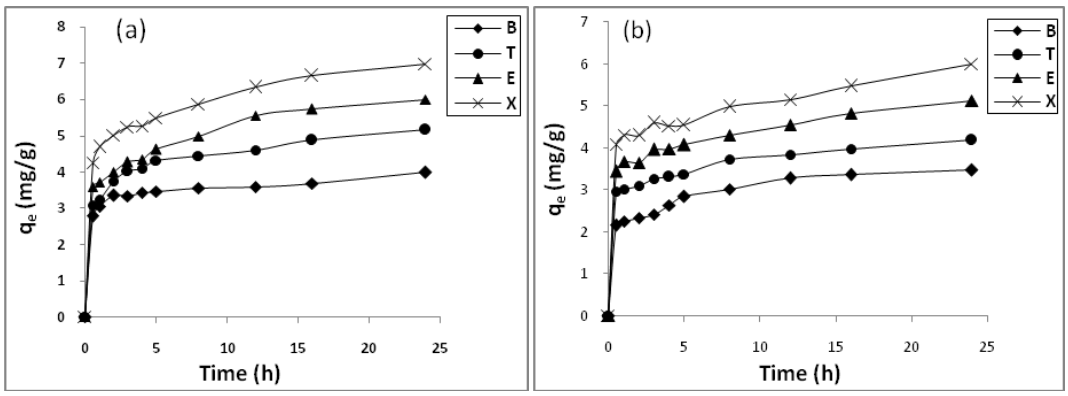
جدول شماره ۱. اثر بارگزاری سورفکتانت بر میزان جذب BTEX توسط خاک رس اصلاح شده

میزان بارگزاری سورفکتانت(CEC خاک رس)		بنزن(mg/g)	تولوئن(mg/g)	اتیل بنزن(mg/g)	زایلن(mg/g)
۰/۲	a	۲/۵۳	۴/۱۰	۵/۰۲	۵/۸۵
	b	۲/۶۷	۳/۴۳	۴/۵۴	۵/۴۸
۰/۵	a	۳/۰۲	۴/۵۷	۵/۵۸	۶/۲۵
	b	۳/۲۹	۳/۹۰	۵/۱۰	۵/۸۵
۰/۷	a	۳/۳۱	۴/۶۸	۵/۷۲	۶/۵۵
	b	۳/۲۶	۳/۹۲	۵/۰۴	۵/۷۸
۱	a	۳/۵۸	۴/۷۷	۵/۷۶	۶/۶۸
	b	۳/۳۳	۳/۹۰	۵/۰۷	۵/۹۲
۱/۲	a	۳/۶۵	۴/۷۵	۵/۸۳	۶/۷۶
	b	۳/۴۰	۳/۸۸	۵/۱۴	۵/۹۹
۱/۵	a	۳/۶۹	۴/۸۶	۵/۸۶	۶/۸۹
	b	۳/۴۴	۳/۹۹	۵/۱۸	۶/۱۳
۲	a	۳/۹۸	۵/۱۲	۶/۱۱	۷/۱۱
	b	۳/۷۳	۴/۲۱	۵/۳۴	۶/۱۶
۳	a	۳/۵۰	۴/۷۶	۵/۷۱	۶/۵۹
	b	۲/۸۴	۳/۴۹	۴/۸۲	۵/۶۳
۴	a	۳/۳۹	۴/۶۰	۵/۵۷	۶/۴۹
	b	۲/۷۲	۳/۵۴	۴/۶۹	۵/۶۷

TTAB-Mt =a و PEG-Mt =b

اثر زمان تماس و سینتیک واکنش جذب آلاینده ها به ترتیب در شکل شماره ۲ و جدول شماره ۲ آمده است. نتایج اثر زمان ماند نشان داد که مدت زمان ۲۴ ساعت به عنوان زمان بهینه جذب می باشد. هم چنین نتایج سینتیک جذب نشان داد که جذب BTEX با استفاده از جاذب اصلاح شده توسط سورفکتانت های کاتیونی(TTAB-Mt) و غیر یونی(PEG-Mt) از مدل درجه دوم کاذب تبعیت می کند. نتایج اثر pH بر میزان جذب BTEX با استفاده از خاک رس اصلاح شده در شکل شماره ۳ نشان داده شده است. اثر دوز آلاینده بر میزان جذب در شکل شماره ۴ آمده است. همان طور که نشان داده شده است با افزایش دوز آلاینده، ظرفیت جذب خاک رس نیز افزایش می یابد. جدول شماره ۳ نیز پارامترهای ایزوترم های جذب را نشان می دهد. آنالیز ایزوترم ها نشان می دهد که داده های به دست آمده تطابق بیشتری با ایزوترم جذب فروندلیچ دارند.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2024-04-25]

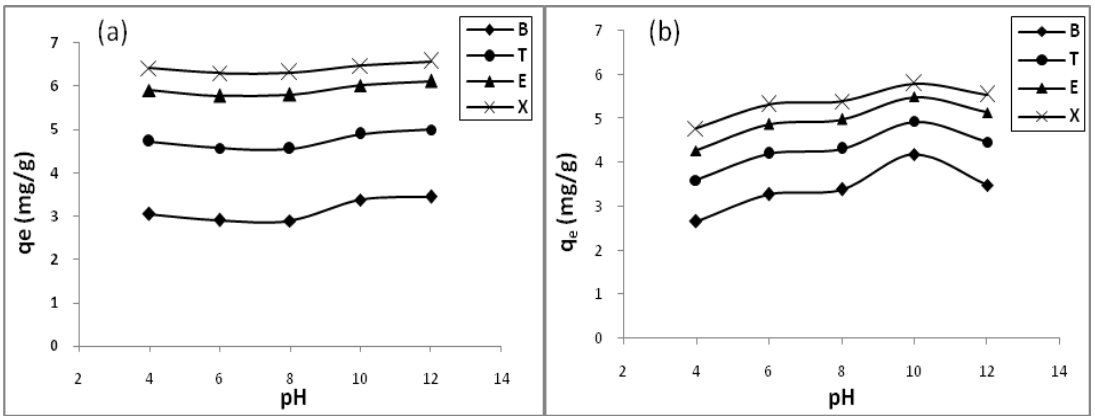


شکل شماره ۲. اثر زمان ماند بر میزان جذب BTEX توسط خاک رس اصلاح شده
(a): TTAB-Mt و (b): PEG-Mt (غلظت BTEX =۱۵۰ mg/l ،pH=۷، دوز جاذب= ۵g/L).

جدول شماره ۲. پارامترهای مدل سینتیکی درجه دوم کاذب جهت حذف BTEX توسط خاک رس اصلاح شده

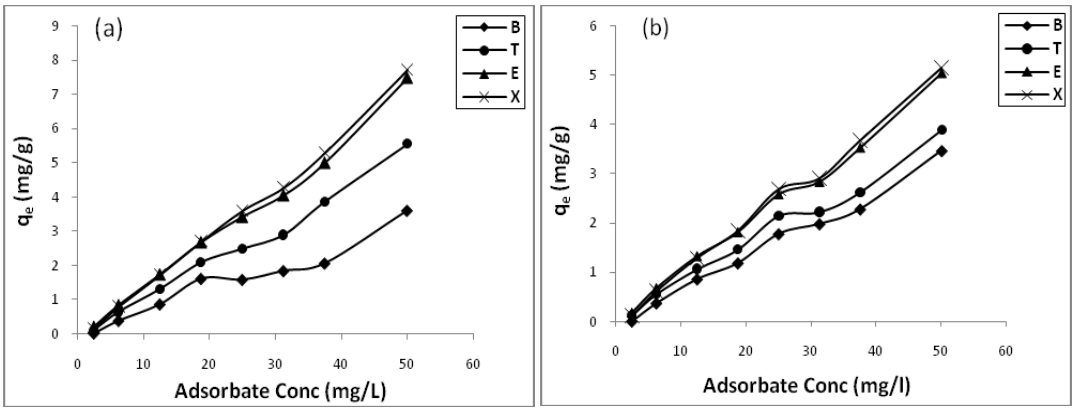
آلاینده		q_e به دست آمده(mg/g)	پارامترهای سینتیکی درجه دوم کاذب		
			K_2 (g/mg.h)	q_e محاسبه شده (mg/g)	R^2
بنزن	a	۳/۹۸	۰/۳۵	۳/۹۵	۰/۹۹۶
	b	۳/۴۶	۰/۲۶	۳/۵۸	۰/۹۹۷
تولوئن	a	۵/۱۵	۰/۲۶	۴/۷۲	۰/۹۹۵
	b	۴/۱۷	۰/۲۴	۴/۲۳	۰/۹۹۷
اتیل بنزن	a	۶/۰۰	۰/۱۸	۵/۸۸	۰/۹۹۶
	b	۵/۱۲	۰/۱۹	۵/۱۸	۰/۹۹۵
زایلن	a	۶/۹۸	۰/۱۴	۷/۱۴	۰/۹۹۶
	b	۶/۰۰	۰/۱۵	۵/۹۸	۰/۹۹۲

a= TTAB-Mt و b= PEG-Mt



شکل شماره ۳. اثر pH بر میزان جذب BTEX با استفاده از خاک رس اصلاح شده
(a): TTAB-Mt و (b): PEG-Mt (غلظت BTEX =۱۵۰ mg/l، زمان تماس=۲٤ ساعت، دوز جاذب= ۵g/L)

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2024-04-25]



شکل شماره ٤. اثر دوز آلاینده بر میزان جذب BTEX با استفاده از خاک رس اصلاح شده
(a): TTAB-Mt و (b): PEG-Mt (زمان تماس=٢٤ ساعت، pH=٧، دوز جاذب= ٥g/L)

جدول شماره ۳. پارامترهای ایزوترم های جذب جهت حذف BTEX توسط خاک رس اصلاح شده

آلاینده		ایزوترم لانگموئر			ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم D-R		
		Q_m(mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f	n	R^2	q_m (mg/g)	E (kJ/mol)	R^2
بنزن	a	۳/۶۱	۰/۰۴۹	۰/۹۷۱	۰/۰۴۱	۱/۵۵	۰/۹۹۶	۳/۲۲	۰/۱۴۷	۰/۹۴۹
	b	۵/۹۲	۰/۰۲۸	۰/۸۷۶	۰/۰۲۴	۱/۳۱	۰/۹۹۲	۳/۰۱	۰/۱۵۵	۰/۸۷۱
تولوئن	a	۵/۵۲	۰/۰۸۳	۰/۹۴۰	۰/۰۶۸	۱/۲۴	۰/۹۹۱	۴/۰۴	۰/۲۴۰	۰/۸۶۶
	b	۶/۷۱	۰/۰۲۶	۰/۹۳۹	۰/۰۴۳	۱/۳۸	۰/۹۹۲	۲/۸۶	۰/۲۱۴	۰/۸۳۲
اتیل بنزن	a	۶/۹۰	۰/۲۰۱	۰/۹۸۶	۰/۱۶۰	۱/۰۸	۰/۹۹۸	۵/۸۲	۰/۳۳۱	۰/۸۹۶
	b	۷/۳۵	۰/۰۵۷	۰/۹۳۲	۰/۰۲۷	۱/۵۷	۰/۹۹۵	۳/۴۴	۰/۴۲۵	۰/۷۴۶
زایلن	a	۸/۲۶	۰/۱۲۶	۰/۸۴۷	۰/۰۶۶	۱/۰۴	۰/۹۹۲	۶/۶۷	۰/۳۰۴	۰/۸۸۱
	b	۸/۱۹	۰/۰۴۷	۰/۷۷۹	۰/۰۱۶	۱/۳۹	۰/۹۹۲	۳/۸۵	۰/۳۲۷	۰/۸۳۶

a= TTAB-Mt و b= PEG-Mt

بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه خاک رس مونتموریلونیت جهت جذب BTEX در محلول های آبی مورد استفاده قرار گرفت. عمل شستشوی جاذب خام توسط آب مقطر، باعث جداسازی میزان ناخالصی های خاک از ۸ درصد به ۲-۱ درصد گردید که در نتیجه آن میزان ظرفیت تبادل کاتیونی(CEC) خاک رس خام از mmol/100g ۸۶ به mmol/100g ۱۰۶ افزایش یافت. آنالیز FT-IR (شکل شماره ۱a) جاذب نشان داد که تمام باندهای ظاهر شده مطابق با باندهایی می باشد که ترکیبات خاک رس را نشان می دهد. همان طور که از شکل شماره ۱a مشخص است، باند جذبی در ناحیه cm^{-1} ۳۶۲۷، مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل می باشد که ممکن است ناشی از جایگزینی ایزومورفیک لایه های تترا و اکتاهیدرال در خاک رس خام باشد(۲۳). باند گسترده در ناحیه cm^{-1} ۳۴۳۶، ناشی از ارتعاش کششی مولکول های آب در ترکیب خاک رس می باشد(۱۶). باند جذبی cm^{-1} ۱۰۳۷ مربوط به گروه Si-O و باندهای cm^{-1} ۵۲۵ و cm^{-1} ۴۶۸ به ترتیب مربوط به Al-O-Si و Si-O-Si می باشد(۲۴). باندهای جذبی cm^{-1} ۲۸۵۱ و cm^{-1} ۲۹۲۲ در جاذب اصلاح شده ناشی از گروه C-H می باشند. این باندهای جاذب اصلاح شده نشان می دهد که ماده آلی

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2024-04-25]

(سورفکتانت) در ترکیب خاک رس وارد شده است. آنالیز XRD جاذب در شکل شماره ۱b آمده است. آنالیز فوق نشان می دهد که فاصله بین لایه های داخلی در خاک رس خام برابر ۱۲/۱۰ آنگستروم می باشد. در حالی که این فاصله در جاذب اصلاح شده با سورفکتانت غیر یونی برابر ۱۷/۴۸ آنگستروم می باشد. در مطالعه ای که توسط Koyuncu و همکاران(۲۰۱۱) انجام شد به این نتیجه رسیدند که اصلاح خاک رس بنتونیت با استفاده از سورفکتانت غیر یونی منجر به افزایش فاصله بین لایه های داخلی خاک رس از ۱۴/۹۷ آنگستروم به ۱۵/۱۷ آنگستروم گردید(۱۶). هم چنین آنالیز XRD برای فاصله لایه های داخلی در جاذب اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی برابر ۱۸/۵۹ آنگستروم می باشد. افزایش فاصله لایه های داخلی در جاذب های اصلاح شده نشان می دهد که سورفکتانت های غیریونی و کاتیونی به خوبی در لایه های داخلی وارد شده است و با آن ها پیوند برقرار کرده است. نتایج جذب BTEX توسط خاک رس با بارگزاری های مختلف در جدول شماره ۲ آورده شده است. همان طور که مشخص است با افزایش بارگزاری سورفکتانت، میزان جذب آلاینده تا میزان بارگزاری ۲ برابر ظرفیت تبادل کاتیونی خاک رس افزایش می یابد و بعد از این بارگزاری، میزان ظرفیت خاک رس کاهش می یابد. دلیل این که در این مطالعه در میزان بارگزاری بیشتر از ۲، ظرفیت جذب خاک رس کاهش می یابد ممکن است به دلیل اشغال کامل لایه های داخلی خاک و عدم توانایی آلاینده در نفوذ به فضای این لایه ها در بارگزاری های بیشتر باشد. Ma و همکاران(۲۰۱۱) که از خاک رس اصلاح شده توسط سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید جهت حذف اسید اورنج ۲ و اسید اورنج جی استفاده کردند، نیز به این نتیجه رسیدند که میزان ظرفیت خاک رس اصلاح شده تا میزان سورفکتانت ۲ برابر ظرفیت کاتیونی خاک رس افزایش می یابد(۲۵). در این مطالعه، میزان بارگزاری ۲ به عنوان بارگزاری بهینه سورفکتانت بر سطح خاک رس جهت بقیه آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت. اثر زمان ماند بر میزان جذب BTEX با استفاده از جاذب اصلاح شده در شکل شماره ۲ آمده است. نتایج آزمایشات با استفاده از خاک رس خام نشان داد که راندمان جذب BTEX با استفاده از جاذب اصلاح نشده ۱۳-۹ برابر کمتر از خاک اصلاح شده بود(داده ها در مطالعه وارد نشده است). لذا در این مطالعه از جاذب اصلاح شده جهت جذب آلاینده BTEX استفاده گردید. همان طور که شکل شماره ۲ مشخص است، با افزایش زمان ماند، ظرفیت جذب خاک رس نیز افزایش می یابد. این میزان افزایش در ابتدای جذب با شدت بیشتری می باشد که ممکن است به دلیل وفور محل های خالی جذب باشد که با افزایش زمان ماند این محل های جذبی اشغال شده و در نتیجه شدت جذب آلاینده کمتر می شود. ظرفیت جذب خاک رس اصلاح شده توسط هر دو سورفکتانت برای آلاینده ها به صورت B<T<E<X می باشد. دلیل این که بنزن و زایلن به ترتیب کمترین و بیشترین میزان جذب را دارا می باشند ممکن است به خاطر حلالیت آن ها در آب باشد که این میزان حلالیت برای آلاینده ها به ترتیب برای بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن به صورت ۱۷۹۰، ۵۳۰، ۱۵۲ و ۱۵۰/۵ میلی گرم بر لیتر می باشد(۱۰). هر چقدر حلالیت این ترکیبات در آب بیشتر باشد، ظرفیت جذب آن ها نیز کاهش یافته است. مطالعه Daifullah و همکاران(۲۰۰۳)، Su و همکاران(۲۰۱۰) و Aivalioti و همکاران(۲۰۱۱) که به ترتیب از کربن فعال، نانو لوله های کربنی و دیاتومه جهت حذف BTEX از محلول های آبی استفاده کرده بودند، به نتایج مشابهی در مورد میزان جذب این آلاینده ها (B<T<E<X) رسیدند که با مطالعه حاضر مطابقت داشت(۱۰،۲۶،۲۷). در این مطالعه، زمان ماند ۲۴ ساعت به عنوان زمان ماند بهینه انتخاب گردید و بقیه آزمایشات در این زمان در نظر گرفته شده است. جدول شماره ۲ نتایج سینتیک جذب نشان داد که جذب BTEX با استفاده از جاذب اصلاح شده توسط سورفکتانت های کاتیونی و غیر یونی را نشان می دهد. ضریب همبستگی(R^2) در مدل در جه دوم کاذب بالاتر از مدل درجه اول کاذب می باشد که این پارامتر نشان می دهد که مدل درجه دوم کاذب مطابقت بهتری با داده های به دست آمده در طی آزمایشات دارد. هم چنین میزان ظرفیت جذب محاسبه شده در این

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2024-04-25]

مدل(q_e محاسبه شده) تفاوت چشمگیری با ظرفیت جذب به دست آمده(q_e به دست آمده) از داده های آزمایشات ندارد که این پارامتر نیز تبعیت کردن داده های آزمایشگاهی از این مدل را تایید می کند. میزان ثابت سرعت درجه دوم کاذب(K_2) برای جذب BTEX توسط خاک رس اصلاح شده به صورت B>T>E>X می باشد که دلیل آن ممکن است به خاطر کوچک بودن اندازه مولکول های بنزن باشد که باعث می شود بهتر از سایر مولکول های درشت تر تولوئن، اتیل بنزن و سپس زایلن به لایه های داخلی خاک رس نفوذ کند. نتایج آزمایشات اثر pH بر میزان جذب BTEX توسط خاک رس اصلاح شده توسط هر دو سورفکتانت نشان می دهد که افزایش pH از ۴ تا ۱۲ اثرات ناچیزی بر میزان ظرفیت جذب آلاینده دارد. این نتایج نشان دهنده عملکرد مناسب جاذب در pH های مختلف محلول می باشد. مطالعه Su و همکاران(۲۰۱۰) برای جذب BTEX با استفاده از نانولوله های کربنی نیز نشان داد که pH اثر ناچیزی بر میزان ظرفیت جذب این آلاینده ها ندارد و مقدار جذب در pH های مختلف تقریبا ثابت می باشد(۲۶). اثر دوز آلاینده بر میزان جذب در شکل شماره ۴ آمده است. همان طور که مشخص است با افزایش دوز آلاینده، میزان جذب نیز افزایش می یابد. افزایش میزان جذب در غلظت های بالای آلاینده ممکن است به دلیل بالا رفتن نیروی جاذبه واندروالس می باشد(۲۶). جدول شماره ۳ نیز پارامترهای ایزوترم های جذب را نشان می دهد. همان طور که از جدول نیز مشخص است، ایزوترم جذب فروندلیچ برای تفسیر داده های جذب از سایر ایزوترم ها مناسب تر می باشد(مقدار ضریب همبستگی این ایزوترم بالاتر از سایر ایزوترم ها می باشد). Su و همکاران(۲۰۱۰) و Aivalioti و همکاران(۲۰۱۱) که به ترتیب از نانو لوله های کربنی و لیگنیت جهت حذف BTEX از محلول های آبی استفاده کرده بودند، به این نتیجه رسیدند که داده های جذب به دست آمده تطابق بهتری با ایزوترم جذب فروندلیچ دارند(۱۰،۲۸). نتایج ایزوترم جذب D-R نیز نشان داد که مقدار E به دست آمده برای خاک رس اصلاح شده با هر دو نوع سورفکتانت کمتر از ۸ kJ/mol می باشد که این پارامتر نشان دهنده ان است که جذب BTEX با استفاده از خاک رس اصلاح شده توسط TTAB و PEG از نوع فیزیکی می باشد.

این مطالعه جهت تعیین کارایی خاک رس اصلاح شده با استفاده از سورفکتانت های کاتیونی TTAB و غیر یونی PEG در حذف BTEX از محلول های آبی انجام گرفت. میزان بارگزاری بهینه سورفکتانت و زمان ماند بهینه جهت حذف این آلاینده ها به ترتیب ۲ برابر ظرفیت تبادل کاتیونی خاک رس و ۲۴ ساعت به دست آمد. هم چنین نتایج نشان دادند که جذب این آلاینده ها ارتباطی به تغییرات pH محلول نداشت و ظرفیت جذب در تمام pH های مورد مطالعه تقریباً یکسان بود. ظرفیت جذب TTAB-Mt در حذف BTEX تقریباً برابر ۲۲/۱۱ mg/g و این مقدار برای PEG-Mt برابر ۱۸/۷۷ mg/g بود. با توجه به این که ظرفیت جذب BTEX توسط دو نوع جاذب فوق تفاوت چندانی با هم نداشتند و از طرفی به خاطر ارزان تر بودن و سمیت کمتر سورفکتانت غیر یونی نسبت به نوع کاتیونی، لذا جهت حذف BTEX پیشنهاد می شود که از خاک رس اصلاح شده با سورفکتانت غیر یونی به جای نوع کاتیونی استفاده گردد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی اصفهان کمال تشکر و قدردانی دارند.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2024-04-25]

References

1. Aivalioti MI,Vamvasakis I, Gidarakos E. BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite. J Hazard Mater 2010;178:136-43.
2. Schmidt CW. Environmental health news ehp-spm. Salud Public Mex 2015;57:470-9.
3.Lindholmlehto PC, Knuutinen JS, Ahkola HS, Herve SH. Refractory organic pollutants and toxicity in pulp and paper mill wastewaters. Environ Sci Pollut Res Int 2015;22:6473-99.
4. Lin SH, Huang CY. Adsorption of BTEX from aqueous solution by macroreticular resins. J Hazard Mater 1999;70:21-37.
5.Garciapena I, Ortiz I, Hernandez S, Revah S. Biofiltration of BTEX by the fungus Paecilomycesvariotii. Int Biodet Biodeg 2008;62:442-7.
6.Lin CW, Chen LH, Pole YI, Lai CY. Microbial communities and biodegradation in labscale BTEX-contaminated groundwater remediation using an oxygenreleasing reactive barrier. Bioproce Biosyst Eng 2010; 33:383-91.
7.Dou J, Liu X, Hu Z. Anaerobic BTEX degradation in soil bioaugmented with mixed consortia under nitrate reducing conditions. J Environ Sci 2008;20:585-92.
8. Mehlman MA. Dangerous and cancer causing properties of products and chemicals in the oil refining and petrochemical industries.Ann NY AcadSci 1991;643:368-89.
9. Frisbie SH, Mitchell EJ, Sarkar B.Urgent need to reevaluate the latest World Health Organization guidelines for toxic inorganic substances in drinking water. Environ Health 2015;14:63.
10.Su F, Lu C, Hu S. Adsorption of benzene toluene, ethylbenzene and P-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes. Colloid Surf 2010;353:83-91.
11. Stellman CM, Ewing KJ, Bucholtz F, Aggarwal ID. Determination of BTEX contaminants in water via a long-pathlength fiber-optic Raman dip-stick. Sen Actuat 1998;53:173-8.
12.Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. Adsorption of copper (II), chromium (III) nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. J Hazard Mater 2009;170:969-77.
13.Bhattacharyya KG, Gupta SS. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite a review. Adv Colloid Interface Sci 2008;140:114-31.
14. Nourmoradi H, Nikaeen M, Hajian M. Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant equilibrium kinetic and thermodynamic study. Chem Eng J 2012; 191:341-8.
15. Nourmoradi H, Khiadani M, Nikaeen M. Multicomponent adsorption of benzene toluene ethylbenzene and xylene from aqueous solutions by montmorillonite modified with tetradecyltrimethyl ammonium bromide. J Eng Chem 2013; 2013: 1-10.
16. Kazembigi F, Soheil Arezoomand H, Faraji H, Mazloomi S, Mohammadi Moghadam F, Nourmoradi H. Removal of methylene blue from aqueous solutions using raw and modified rice husk. Veliger 2014;53:1-7.
17. Faghihian H, Nourmoradi H, Shokouhi M. Removal of copper (II) and nickel (II) from aqueous media using silica aerogel modified with amino propyl triethoxysilane as an adsorbent equilibrium, kinetic and isotherms study. Desal water Treat 2014; 52:305-13.
18. Ho YS, Mckay G. Pseudo-second order model for sorption processes. Proce Biochem 1999;34:451-65.
19.Nourmoradi H, Zabihollahi S, Pourzamani HR. Removal of a common textile dye, navy blue (NB), from aqueous solutions by combined process of coagulation-flocculation followed by adsorption. Desal Water Treat 2015;3:1-12.
20. Wong YC, Szeto YS, Cheung WH, Mckay G. Adsorption of acid dyes on chitosanequilibrium isotherm analyses. Proce Biochem 2004;39:695-704.
21. Kul AR, Koyuncu H. Adsorption of Pb (II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite kinetic equilibrium and thermodynamic study. J Hazard Mater 2010;179:332-9.
22.Nourmoradi H, Ghiasvand AR, Noorimotlagh Z. Removal of methylene blue and acid orange7 from aqueous solutions by activated carbon coated with zinc oxide (ZnO) nanoparticles:

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2024-04-25]

equilibrium, kinetic and thermodynamic study. Desal Water Treat 2015;55;1:1-11.
23.Su J, Lin H, Wang QP, Xie ZM, Chen Z. Adsorption of phenol from aqueous solutions by organomontmorillonite. Desalination2011;269:163-9.
24. Eren E, Afsin B, Onal Y. Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite. J Hazard Mater 2009;161:677-85.
25. Ma J, Cui B, Dai J, Li D. Mechanism of adsorption of anionic dye from aqueous solutions onto organobentonite. J Hazard Mater 2011;186:1758-65.
26. Daifullah AM, Girgis BS. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. Colloid Surf 2003;214:181-93.
27.Aivalioti M, Papoulias PKousaiti A, Gidarakos E. Adsorption of BTEX, MTBE and TAME on natural and modified diatomite. J Hazard Mater 2012;207:117-27.
28. Aivalioti M, Pothoulaki D, Papoulias P, Gidarakos E. Removal of BTEX, MTBE and TAME from aqueous solutions by adsorption onto raw and thermally treated lignite. J Hazard Mater 2012; 207:136-46.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2024-04-25]

Survey on the Performance of Modified Clay in the Removal of Aromatic Hydrocarbons form Aqueous Media

Nourmoradi H[1], Karimi H[2], Ghasemian N[3], Nikaeen M[4], Mohammadi Moghadam F[5]*

(Received: December 6, 2014 Accepted: June 22, 2015)

Abstract

Introduction: Mono-aromatic Hydrocarbons such as benzene, toluene, ethylbenzene and xylene are volatile, non-ionic and non-polar compounds that have been used in the vehicles fuel and as solvents in industrial activities. This study was conducted to investigate the performance of clay modified with cationic and non-ionic surfactants in the removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene from aqueous solutions.

Materials & methods: The experiments were carried outin batch system. The effect of various parameters including surfactant loading (0.2-4 times of clay CEC), contact time (0-24 hr), pH (4-12) and pollutant concentration (10-200 mg/l) was surveyed on the sorption.

Findings: The results showed that the maximum BTEX adsorption occurred in the surfactant loading of two times of cation exchange capacity of the clay. The optimum contact time of the sorption occurred at 24 hr. The sorption capacity of TTAB-Mt and PEG-Mt for BTEX was 22.11 mg/g and 18.77 mg/g, respectively. The Freundlich isotherm and pseudo second-order kinetic models fitted the data better than other isotherm and kinetic models.

Discussion & Conclusion: The sorption capacity of both the sorbents was of no significant differences, but the toxicity and also the cost of non-ionic surfactant is less than cationic surfactant; therefore, it is recommended that clay modified by non-ionic surfactant instead of cationic surfactant is used to remove BTEX from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Clay, Mono-aromatic hydrocarbon, Aqueous solution

1. Dept of Environmental Health Engineering, School of Health, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran.
2. Dept of Rangeland and Watershed, Faculty of Agriculture, Ilam University, Ilam, Iran.
3. Dept of Polymer Engineering, Bonab University, Bonab, Iran
4. Dept of Environmental Health Engineering, Environment Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran.
5. Dept of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Shahre Kord University of Medical Sciences, Shahre Kord, Iran.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2024-04-25]