

بررسی کارایی جاذب معدنی لیکای اصلاح شده با اسیدکلریدریک در حذف سورفاکتانت آنیونی از فاضلاب

محمد ملکوتیان^{۱*}، کامیار یغمائیان^۲، رسول مو من زاده^۳

- (۱) مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران
(۲) گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
(۳) گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۹/۱۵

تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۲۱

چکیده

مقدمه: انواع شوینده ها از طریق فاضلاب های صنعتی و خانگی به طور مستقیم یا غیر مستقیم به اکوسیستم های آبی تخلیه شده و موجب مخاطرات زیست محیطی می گردند که لزوم حذف آن ها را اجتناب ناپذیر می نماید. فرآیند جذب سطحی روشی برای حذف سورفاکتانت ها، با استفاده از جاذب ها می باشد. هدف از مطالعه حاضر بررسی کارایی لیکای اصلاح شده به عنوان جاذب در حذف سدیم دودسیل سولفات از فاضلاب بود.

مواد و روش ها: این تحقیق تجربی در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد. جهت افزایش میزان کارایی جذب، جاذب با اسیدکلریدریک شست و شو شد. اثر پارامترهایی مانند (pH (۳-۱۱، مقدار جاذب (۳-۵ g/L)، غلظت اولیه سورفاکتانت (۲۰-۲۵ mg/L) و زمان تماس (۱۲۰-۱۵ min) بر میزان حذف سورفاکتانت مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش ها بر روی نمونه سنتتیک، سپس در شرایط بهینه با نمونه واقعی فاضلاب نیز انجام شد. اندازه گیری غلظت سورفاکتانت، توسط اسپکتروفتومتر انجام گردید.

یافته های پژوهش: حداکثر جذب سورفاکتانت توسط لیکای اصلاح شده تحت شرایط بهینه (زمان تماس ۶۰ min، pH=۳، مقدار جاذب ۲/۵ g/L، غلظت اولیه سورفاکتانت ۱۰۰ mg/L) در محلول سنتتیک SDS به میزان ۷۷ درصد و در همین شرایط در نمونه های واقعی ۶۵ درصد حاصل شد. با افزایش غلظت اولیه سورفاکتانت راندمان حذف کاهش یافت. ایزوترم لانگمویر ($R^2=0.96$) و سنتتیک جذب درجه اول بیشترین هم خوانی را با نتایج این مطالعه نشان داد.

بحث و نتیجه گیری: نتایج مطالعه نشان داد که لیکای اصلاح شده با اسیدکلریدریک می تواند به عنوان جاذبی ارزان قیمت و موثر، سورفاکتانت آنیونی را با راندمان مطلوبی از محلول آبی حذف نماید.

واژه های کلیدی: جذب، سورفاکتانت آنیونی، جاذب لیک، فاضلاب

*نویسنده مسئول: مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

Email: m.malakootian@yahoo.com

مقدمه

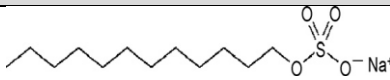
افزایش شهرنشینی و ارتقاء سطح صنعتی شدن جوامع باعث بروز مشکلات جدید و متفاوت اکولوژیکی گردیده که در نتیجه محافظت از محیط زیست روز به روز بیشتر اهمیت می یابد. منابع آبی به میزان زیادی در معرض خطر آلودگی ناشی از دفع پساب های صنعتی و غیر صنعتی به رودخانه ها و آب های سطحی و زیر زمینی می باشند(۱). بخش مهمی از مقوله ارتقاء سطح بهداشت جوامع امروزی با به کار گیری انواع شوینده ها میسر شده است. این مواد از طریق فاضلاب های صنعتی و خانگی به طور مستقیم یا غیرمستقیم به اکوسیستم های آبی تخلیه شده و موجب مخاطرات زیست محیطی می گردند(۲). کاربرد روز افزون دترجنت ها و به طور عمده محصولات پاک کننده در صنایع مختلف نظیر داروسازی، چرمسازی، رنگرزی، معدن و تخلیه آن ها به محیط زیست از طریق فاضلاب این صنایع، باعث آلودگی و مشکلات زیادی گردیده است(۳). میزان تولید و مصرف دترجنت ها در جهان بسیار زیاد است به نحوی که تولید سالانه دترجنت در آمریکا و اروپای غربی در حدود 6×10^6 تن می باشد(۴). فاضلاب های شهری و غیر شهری شامل مقادیر زیادی از مواد خام باقی مانده دترجنت ها می باشد. به علت تنوع بار آلودگی ناشی از آن ها اثرات زیست محیطی شدیدی بر محیط زیست تحمیل می گردد. از پرکاربردترین سورفاکتانت های آنیونی که در ترکیب شوینده های تجاری استفاده می شود، سدیم دودسیل سولفات(SDS) است(۵). روش های مختلفی تاکنون جهت تصفیه دترجنت ها از آب های آشامیدنی و فاضلاب از جمله روش های بیولوژیکی(۶)، اکسیداسیون شیمیایی(۷) و روش های فیزیکی (فرآیندهای انعقاد و لخته سازی(۸)، شناور سازی، اسمز معکوس(۹)، اکسیداسیون به روش فنتون، تجزیه به کمک اشعه فرابنفش(۱۰) و جذب سطحی(۱۱)، مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته است. سورفاکتانت های موجود در فاضلاب، تجربه پذیری زیستی ضعیف داشته و آثار نامطلوبی روی موجودات آبی می گذارند. علی رغم این که اغلب سورفاکتانت ها در شرایط هوازای تا حدودی تجزیه بیولوژیکی می شوند ولی بعضی از آن

ها خاصیت بیوسیدال دارند که از فعالیت باکتری های مسئول تصفیه بیولوژیکی در تصفیه خانه فاضلاب جلوگیری می نمایند. روش های تصفیه بیولوژیکی اغلب زمان بر و هزینه بر می باشند، از این نظر ضرورت دارد روش های دیگر را جایگزین نمود(۱۴-۱۲). از روش های مهم جایگزین، فرآیند جذب می باشد. تا کنون در فرآیند جذب از مواد مختلفی چون کربن فعال، سیلیکا و آلومینای فعال استفاده شده است. مشکلات مختلف هر یک از این جاذب ها از قبیل هزینه بالا و امکان فعال سازی و احیای آن ها محققان را بر آن داشته تا در پی استفاده از مواد جاذب جدید باشند(۱۵،۱۶). در پژوهشی Espantaleon و همکاران (۲۰۰۳) حذف سورفاکتانت آنیونی از فاضلاب نساجی را با استفاده از خاک رس فعال شده مورد بررسی قرار دادند(۱۷). Schouten و همکاران(۲۰۰۷) در ایرلند جهت حذف سورفاکتانت های آنیونی از پساب رخت شویخانه، جاذب های مختلف را مورد مطالعه قرار دادند(۱۸). Su-Hsia Lin و همکاران(۲۰۰۹) در تایوان، با استفاده از بستر خاک رس فعال شده با اسید کلریدریک حذف سورفاکتانت ها از آب را بررسی نمودند(۱۹). در تحقیقی Anjali Pal و همکاران (۲۰۱۳) در هند، جذب سطحی اصلاح شده سینیستی سورفاکتانت آنیونی و رنگ را با استفاده از جاذب چیتوسان انجام دادند(۲۰). هم چنین خدیوی و همکاران(۲۰۱۱) در ایران حذف رنگ از محلول های آبی را با استفاده از جاذب معدنی لیکا انجام دادند(۲۱). لیکا به علت خصوصیتی مثل سبک بودن، عایق صوت و دما، عایق رطوبت، تراکم ناپذیری در برابر فشار مداوم، غیر قابل تجزیه، مقاوم در برابر حرارت، دارای pH نزدیک به ۷، طبیعی بودن ساختار اصلی آن، فراوانی در طبیعت و تولید در کشور، هم چنین هزینه کمتر نسبت به جاذب های صنعتی، می تواند به عنوان یک جاذب مناسب، ارزان و سازگار با محیط زیست جهت حذف آلاینده ها مطرح شود(۲۲). با توجه به این که لیکا خاکی با خاصیت شیمیایی خنثی و متخلخل است که به مقدار فراوان در طبیعت یافت می شود، بنا بر این در پژوهش حاضر بررسی کارایی خاک رس

لیکا) تهیه شد. مواد شیمیایی لازم و هم چنین پودر SDS جهت ساخت محلول سنتتیک سورفاکتانت آنیونی، از شرکت مرک آلمان تهیه شد. مشخصات پودر سورفاکتانت (SDS) تهیه شده از شرکت مرک در جدول شماره ۱ آمده است.

لیکای اصلاح شده با اسید کلریدریک در حذف سورفاکتانت آنیونی از فاضلاب مورد مطالعه قرار گرفت. **مواد و روش ها**
مطالعه تجربی است که در مقیاس آزمایشگاهی به صورت ناپیوسته انجام گردید. جهت انجام آزمایش ها، خاک رس معدنی) لیکا از منطقه ساوه(تولید شرکت

جدول شماره ۱. مشخصات فیزیکی و شیمیایی سورفاکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات

نام تجاری	سدیم دو دسیل سولفات
ساختار شیمیایی	
طبقه شیمیایی	آنیونی
فرمول مولکولی	$n-C_{12}H_{25}SO_4Na$
درجه خلوص	٪۹۹
وزن مولکولی	۲۸۸/۳ (گرم بر مول)

سورفاکتانت از رقیق سازی محلول استوک ۱۰۰۰ mg/L تهیه شد. برای تنظیم pH از اسید سولفوریک و سود ۰/۱ نرمال استفاده شد. تعداد ۴۵ نمونه سنتتیک در شرایط مختلف (زمان تماس، مقدار جذب، غلظت سورفاکتانت سنتتیک و pH) مورد آزمایش قرار گرفت.

انجام آزمایش ها در شرایط ناپیوسته: جهت مطالعه، مقدار اولیه جذب اصلاح شده (۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵، ۳) گرم بر لیتر، غلظت اولیه سورفاکتانت (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰) میلی گرم بر لیتر، pH اولیه (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱)، و مدت زمان واکنش (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۲۰) دقیقه در نظر گرفته شد. آزمایش ها در سیستم ناپیوسته در بشرهای ۱۵۰ میلی لیتری با مقدار حجم ۱۰۰ میلی لیتر محلول سنتتیک سورفاکتانت با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه در دمای آزمایشگاه (۲۳±۰/۵) درجه سانتی گراد انجام گرفت.

آنالیز نمونه ها: برای اندازه گیری غلظت سورفاکتانت، ۱۰ سی سی از نمونه ساتریفوژ شده برداشت و به یک بشر ۲۵ میلی لیتر ریخته شد. سپس ۱۰۰ میکرولیتر محلول آکریدین ارنج ۰/۰۰۵ مولار، ۱۰۰ میکرولیتر اسید استیک غلیظ و ۵ سی سی تولوئن به آن اضافه و به مدت ۱ دقیقه با همزن مخلوط شد. سپس نمونه به یک قیف جداکننده ۲۵ میلی لیتری

آماده سازی جاذب: برای زدایش ناخالصی ها، پوکه معدنی لیکا با آب مقطر چندین بار شسته شد. این کار تا زمانی که کدورت پساب خروجی به ۰/۱ NTU برسد ادامه یافت. لیکا توسط آسیاب خرد شده و سپس از الک ۲۵۰ میکرون عبور داده شد. برای اصلاح اسیدی به منظور ارتقای کارایی دانه های لیکا، و افزایش تخلخل جاذب، ۱۰۰ گرم خاک جاذب لیکا در ظرفی به حجم ۵۰۰ سی سی به مدت ۲ هفته در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در محلول اسید کلریدریک ۶ مولار غوطه ور شد. محلول حاصل با استفاده از شیکر مدل (Heidolph MR- 3001) با دور ۳۰ rpm هم زده شد هم چنین در طول مدت زمان فعال سازی با اضافه نمودن اسید به ظرف سوسپانسیون، از خشک شدن نمونه جلوگیری شد. سپس محلول حاصل با آب مقطر ۴ بار شست و شو شد. زمانی که pH محلول شستشو به محدوده خنثی نزدیک شد، جاذب لیکای فعال شده با اسید توسط کاغذ صافی فیلتر گردید. در نهایت جاذب لیکا پس از شست و شو، در فور با دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد و به مدت ۲۴ ساعت تا رسیدن به وزن ثابت خشک گردید (۱۹).

آماده سازی محلول های سنتتیک: برای تهیه نمونه سنتتیک سورفاکتانت، محلول ۱۰۰۰ mg/L از پودر (SDS) تهیه شد. غلظت های سنتتیک مورد نظر

$$\log\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \left(\frac{k_1 t}{2.303}\right) t \quad \text{معادله (۲)}$$

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

q_e و q_t به ترتیب عبارت است از میزان آلاینده بر روی جاذب در زمان $k_1(1/\text{min}) \cdot t$ و $k_2 (g/\text{mg min})$ نیز به ترتیب نشان دهنده ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول و شبه درجه دوم است (۱۹).

مطالعه ثابت تعادل: معادلات خطی لانگمویر (معادله ۴) و فروندلیخ (معادله ۴) جهت بررسی ثابت تعادل مورد بررسی قرار گرفت

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{k_1 q_m}\right) + \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e \quad \text{معادله (۴)}$$

q_e مقدار جزء جذب شده در واحد جرم بر حسب میلی گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب سطحی، بر حسب میلی گرم بر لیتر، q_m ظرفیت جذب و k ثابت لانگمویر

$$\log q_e = \log k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad \text{معادله (۵)}$$

C_e غلظت تعادل میلی گرم در لیتر، q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، k و n ثابت های فروندلیخ (۲۵).

یافته های پژوهش

تعیین مشخصات جاذب: نتایج حاصل از آنالیز فلورانس اشعه ایکس (XRF) برای جاذب لیکا در جدول شماره ۲ نشان داده شده است. آنالیزهای مربوطه در مرکز تحقیقات فرآوری ایران انجام گردیده است.

جدول شماره ۲. آنالیز شیمیایی (درصد وزنی) دانه لیکای خام و لیکای اصلاح شده با HCl بر اساس آنالیز XRF

عنصر	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
لیکای خام	٪۲/۶۹	٪۰/۶۹	٪۰/۰۳	٪۰/۰۹	٪۰/۲۱	٪۰/۷۸	٪۱/۹۹	٪۲/۴۶	٪۷/۱۰	٪۱۶/۵۷	٪۶۶/۰۵
لیکای اصلاحی	٪۱/۷۴	٪۰/۳۷	٪۰/۰۰۱	٪۰/۰۳۸	٪۰/۲۱	٪۰/۴۱	٪۱/۲۱	٪۱/۸	٪۶/۶۵	٪۱۳/۴۱	٪۶۹

اسیدکلریدریک در شکل شماره (الف) و تصویر الکترونی جاذب بعد از اصلاح با اسیدکلریدریک در شکل شماره (ب) نشان داده شده است.

جهت جداسازی فازهای محلول ریخته شد. جذب فاز محلول بالایی (شفاف) در مقابل شاهد تولوئن با دستگاه اسپکتروفتومتر مدل (shimadzu UV-1800) در طول موج ۴۶۷ نانومتر اندازه گیری شد (۲۰). سپس آزمایش ها تحت شرایط بهینه، به دست آمده با محلول سنتتیک، بر روی محلول واقعی (فاضلاب کارخانه نوشابه سازی زمزم کرمان) نیز انجام شد. در نیمه هر ماه ۱ نمونه جمعاً ۴ نمونه فاضلاب خام از حوضچه متعادل سازی تصفیه خانه فاضلاب کارخانه نوشابه سازی زمزم کرمان تهیه گردید. ابتدا COD، BOD، TSS و دترجنت آبیونی در فاضلاب واقعی اندازه گیری شد. کلیه آزمایش ها طبق روش های استاندارد آب و فاضلاب چاپ بیستم انجام شد (۲۳). آنالیز داده ها با آمار توصیفی انجام شد

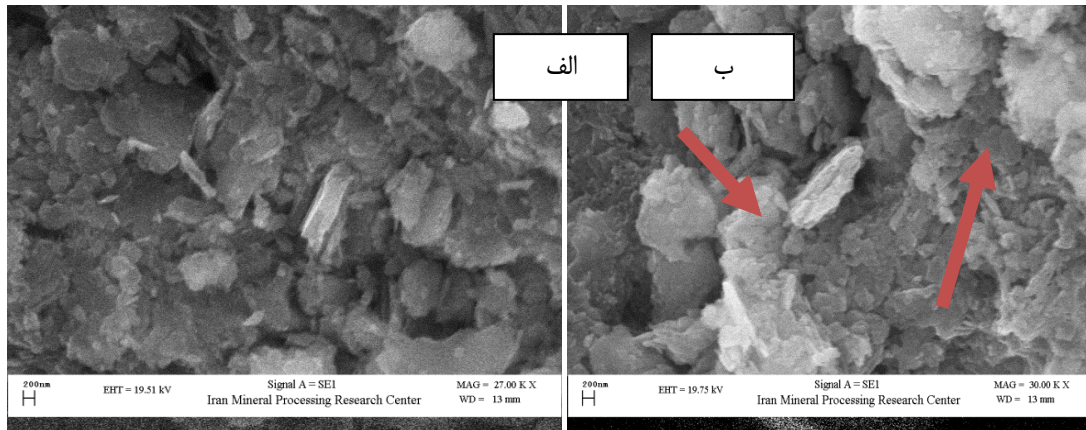
جهت تعیین ظرفیت جذب از رابطه (۱) استفاده شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad \text{معادله (۱)}$$

q_e نشان دهنده میلی گرم سورفاکتانت جذب شده در هر گرم از جرم جاذب (ظرفیت جذب) بر حسب C_0 mg/g عبارت است از غلظت اولیه سورفاکتانت، C_e عبارت است از غلظت ثانویه سورفاکتانت در زمان تعادل، V عبارت است از حجم محلول بر حسب L و M جرم جاذب بر حسب گرم است (۲۴).

مطالعات سنتتیک جذب: جهت بررسی سنتتیک واکنش از معادله شبه درجه اول (معادله ۱) و معادله شبه درجه دوم (معادله ۲) استفاده شد. معادلات خطی سینتیک به صورت زیر می باشد:

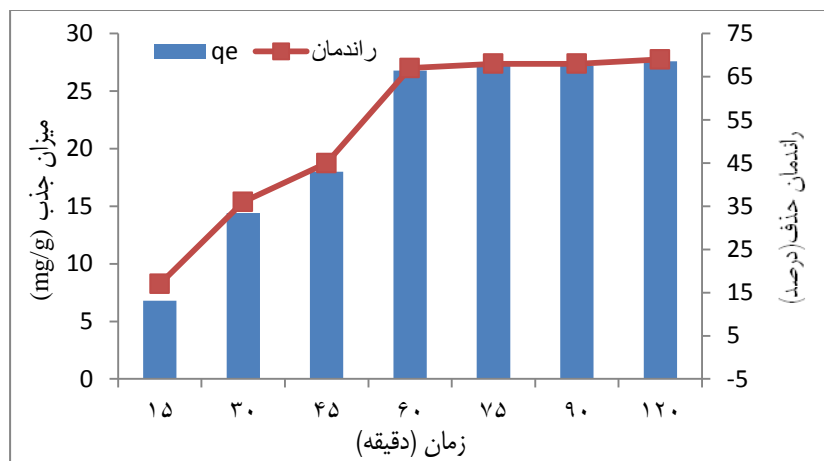
عمده ترین ترکیبات تشکیل دهنده برای جاذب لیکا، اکسیدسیلیس (SiO₂) و اکسیدآلومینیوم (Al₂O₃) می باشد. تصویر الکترونی جاذب قبل از اصلاح با



شکل شماره ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) جاذب لیکای مورد استفاده، قبل از اصلاح (الف) و بعد از اصلاح (ب)

بررسی تاثیر زمان تماس بر میزان حذف: چگونگی
تاثیر زمان تماس بر میزان راندمان حذف سورفاکتانت
آنیونی با استفاده از لیکای اصلاحی در شکل شماره ۲
نشان داده شده است.

با توجه به شکل نشان داده شده، سطح جاذب بعد
از اصلاح دارای سطحی نامنظم و متخلخل نسبت به
قبل از اصلاح می باشد، به طوری که مساحت سطح
ویژه جاذب لیکای فعال شده با اسید HCl برای مدت
زمان دو هفته از $264 \text{ m}^2/\text{g}$ به $525 \text{ m}^2/\text{g}$ تغییر پیدا
نمود.

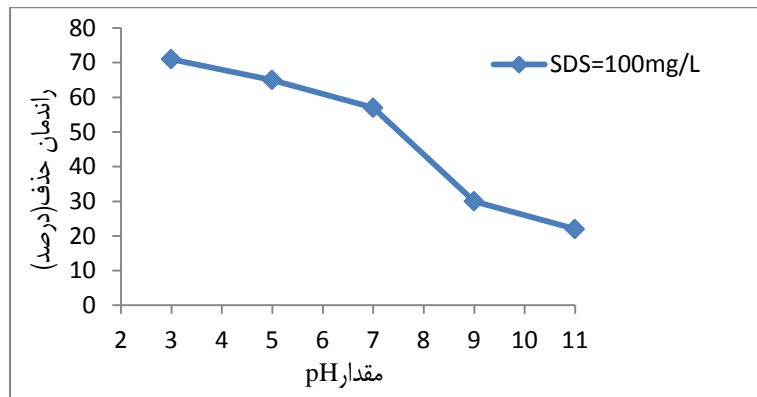


شکل شماره ۲. تاثیر زمان تماس بر راندمان حذف SDS در غلظت اولیه
سورفاکتانت 100 mg/L ، $\text{pH}=3$ ، مقدار جاذب $2/5 \text{ g/L}$

افزایش یافت، که برابر $26/8$ میلی گرم بر گرم می
باشد. با افزایش زمان تماس بیش از 60 دقیقه تغییری
در روند راندمان حذف توسط جاذب مشاهده نشد و بعد
از آن جذب تقریباً ثابت گردید.

همان طور که مشاهده می شود، راندمان حذف
SDS با افزایش زمان تماس افزایش می یابد. به
نحوی که با افزایش زمان تماس از 15 دقیقه تا 60
دقیقه، راندمان حذف (SDS) از 17 درصد به 69 درصد

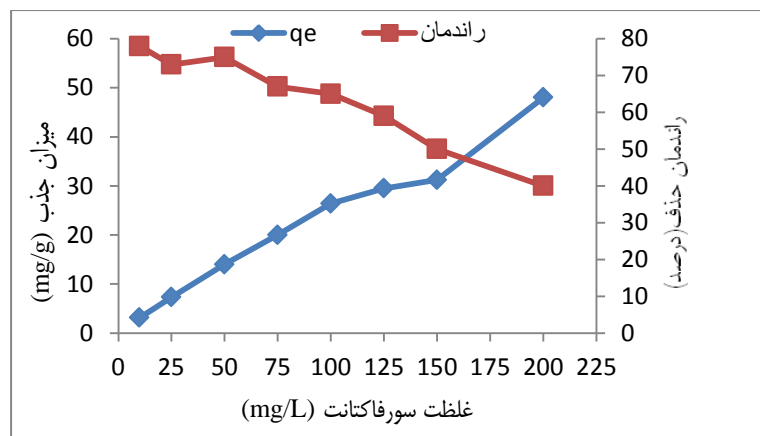
بررسی تاثیر pH بر میزان حذف: تاثیر pH بر مقدار جذب (SDS) با غلظت ثابت ۱۰۰ mg/L و مقدار جاذب ۲/۵g/L در مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه در شکل شماره ۳ نشان داده شده است.



شکل شماره ۳. تاثیر pH بر میزان حذف سورفاکتانت (غلظت اولیه سورفاکتانت ۱۰۰ mg/L، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب ۲/۵g/L)

غلظت های اولیه (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰) از سورفاکتانت (SDS)، مقدار جاذب ۲/۵g/L و pH برابر ۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه انجام شد. نتایج حاصل از تغییرات غلظت سورفاکتانت (SDS) بر میزان حذف آن در شکل شماره ۴ آمده است.

همان طور که مشاهده می شود در pH های پایین (اسیدی) میزان جذب سورفاکتانت توسط جاذب لیکای اصلاحی افزایش یافت. و با افزایش مقدار pH راندمان حذف سورفاکتانت کاهش یافت. تاثیر غلظت اولیه سورفاکتانت: به منظور بررسی اثر غلظت اولیه سورفاکتانت بر راندمان حذف، مطالعه با



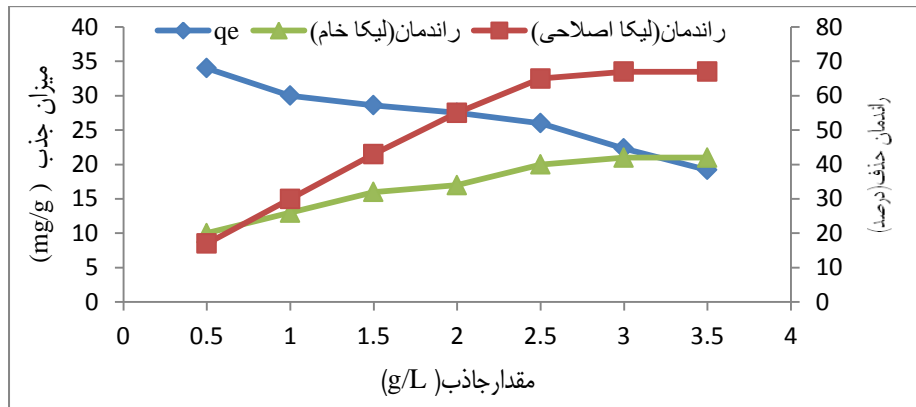
شکل شماره ۴. تاثیر غلظت سورفاکتانت بر روی کارایی حذف (مقدار جاذب ۲/۵ g/L، pH=۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه)

افزایش غلظت اولیه سورفاکتانت، ظرفیت حذف افزایش ولی راندمان جذب کاهش می یابد. به طوری که با افزایش غلظت اولیه سورفاکتانت از ۱۰ به ۲۰۰ میلی

همان طور که در شکل شماره ۴ مشاهده می شود با افزایش غلظت اولیه سورفاکتانت میزان کارایی حذف سورفاکتانت کاهش می یابد. نتایج نشان داد که با

تاثیر غلظت جاذب: تاثیر مقدار جاذب اصلاح شده و خام در راندمان حذف سورفاکتانت از محلول سنتتیک در شکل شماره ۵ نشان داده شده است.

گرم بر گرم میزان جذب از ۳/۱۲ به ۴۸ میلی گرم بر گرم افزایش اما راندمان حذف از ۷۸ درصد به ۴۰ درصد درصد کاهش می یابد.



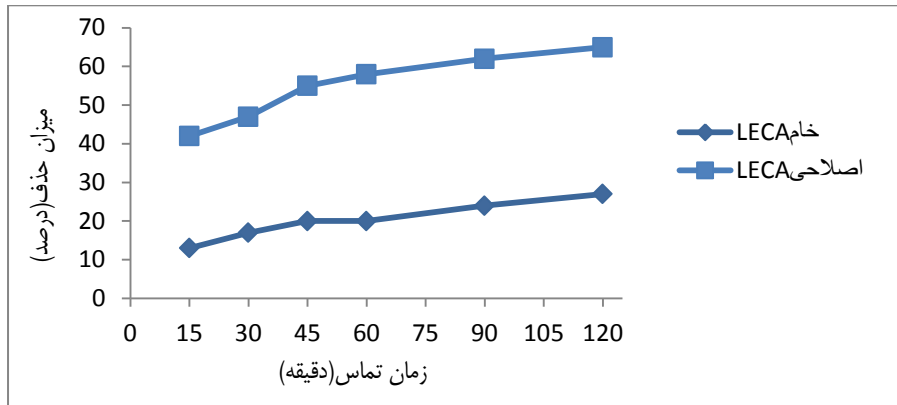
شکل شماره ۵. تاثیر مقدار جاذب بر روی کارایی حذف سورفاکتانت (غلظت اولیه سورفاکتانت ۱۰۰ mg/L، PH=۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه)

زمانی مهر الی دی ماه سال ۱۳۹۲ سه بار اندازه گیری شد. به منظور تعیین مقدار دترجنت از روش (MBAS) استفاده شد. این روش بر اساس تشکیل یک ملح آبی رنگ در هنگام واکنش متیلن بلو با سورفاکتانت های آنیونی می باشد. هم چنین بقیه آزمایش ها طبق روش های استاندارد آب و فاضلاب چاپ بیستم انجام شد (۲۳).

تحت شرایط بهینه (مقدار جاذب ۲/۵ g/L و pH=۳) به دست آمده از آزمایشات بر روی نمونه های سنتتیک، و غلظت سورفاکتانت ۲۹۰ mg/L اندازه گیری شده در نمونه واقعی، آزمایشات بر روی نمونه فاضلاب واقعی صورت گرفت. نتایج حاصل از تغییرات راندمان حذف سورفاکتانت از محلول واقعی فاضلاب در زمان های مختلف در شرایط بهینه ذکر شده در شکل شماره ۶ آمده است.

نتایج نشان داد که با افزایش مقدار جاذب لیکای اصلاح شده با اسید، راندمان حذف سورفاکتانت افزایش داشته، ولی میزان جذب کاهش می یابد. با تغییر مقدار جاذب از ۰/۵ به ۳/۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول سورفاکتانت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، درصد حذف از ۱۷ به ۶۷ درصد افزایش، ولی میزان جذب از ۳۴ به ۱۹/۲ میلی گرم بر لیتر کاهش یافت. بنا بر این مشخص شد که افزایش میزان جاذب تاثیر مثبتی بر راندمان حذف دارد. به این ترتیب میزان جاذب ۲/۵ g/L در سایر آزمایش ها به عنوان مقدار بهینه مورد استفاده قرار گرفت.

بررسی کارایی جاذب در حذف سورفاکتانت از فاضلاب واقعی: کیفیت فاضلاب خام ورودی به تصفیه خانه فاضلاب (کارخانه نوشابه سازی زمزم کرمان)، از نظر غلظت COD، BOD، TSS و دترجنت به ترتیب ۱۴۰۰، ۵۴۰، ۲۵۵ و ۲۹۰ میلی گرم بر لیتر، در فاصله



شکل شماره ۶. بررسی راندمان حذف سورفاکتانت از نمونه واقعی $pH=3$ ، مقدار جاذب $2/5 \text{ g/L}$

بررسی ایزوترم های جذب: پارامترهای محاسباتی مدل های ایزوترمی لانگمویر و فروندلیخ برای جاذب لیکای خام و جاذب لیکای اصلاحی با اسید کلریدریک در جدول شماره ۳ مشخص گردیده است.

تحت شرایط بهینه $pH=3$ و مقدار جاذب اصلاح شده $2/5 \text{ g/L}$ راندمان حذف سورفاکتانت در زمان های (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰) دقیقه با لیکای خام به ترتیب ۱۳، ۱۷، ۲۰، ۲۱، ۲۴، ۲۷ درصد و برای جاذب لیکای اصلاح شده به ترتیب ۴۱، ۴۷، ۵۵، ۵۸، ۶۱، ۶۵ درصد به دست آمد.

جدول شماره ۳. پارامترهای ایزوترم لانگمویر و فروندلیخ در جذب (SDS) بر روی جاذب های مورد مطالعه

مدل فروندلیخ			مدل لانگمویر			جاذب لیکای
b_F	K_F	R^2	$(L \cdot g^{-1})K_L$	$(mg \cdot g^{-1})q_m$	R^2	
۰/۲۲	۰/۰۰۰۱۸	۰/۸۹	۰/۰۰۰۲۵	۵۳/۱	۰/۹۱	خام
۰/۴	۰/۰۰۱۳	۰/۹۵	۰/۰۰۰۹	۱۶	۰/۹۶	اصلاح شده با اسیدکلریدریک

دست آمده از مطالعات سینتیکی جذب نشان داده شده است. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که سینتیک معادله درجه اول بهترین مدل برای تعیین سرعت واکنش است ($R^2=0/99$).

بر اساس نتایج نشان داده شده در جدول شماره ۲ ایزوترم لانگمویر بیشترین تطابق را در جذب سورفاکتانت توسط خاک لیکای اصلاح شده با اسید کلریدریک از خود نشان می دهد ($R^2=0/96$). سینتیک واکنش: در جدول شماره ۴ پارامترهای به

جدول شماره ۳. پارامترهای سینتیک درجه اول و سینتیک درجه دوم جذب (SDS) بر روی لیکای اصلاح شده

سینتیک درجه دوم			سینتیک درجه اول			نوع جاذب
R^2	K_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2	K_1 ($l \cdot min^{-1}$)	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	
۰/۸۹	۰/۰۰۹۷	۵/۴	۰/۸۶	۰/۰۱۴	۸/۱۸	لیکای خام
۰/۹۸	۰/۰۰۹	۱۳	۰/۹۹	۰/۰۱۲۸	۲۵/۴۹	لیکای اصلاح شده با اسید کلریدریک

بحث و نتیجه گیری

لیکا، حاکی با دانه های ریز و سطح ناهموار، سبک، و با خاصیت شیمیایی خنثی است که عمده ترین ترکیبات تشکیل دهنده آن، اکسیدسیلیس (SiO_2) و اکسیدآلومینیوم (Al_2O_3) می باشد. همان طور که در شکل شماره ۱ نشان داده شده است، خاک لیکا بعد از اصلاح دارای سطحی نامنظم و متخلخل نسبت به قبل از اصلاح می باشد، به طوری که مساحت سطح ویژه جذب لیکای فعال شده با اسید از $264 \text{ m}^2/\text{g}$ ، به $525 \text{ m}^2/\text{g}$ افزایش یافت. بنا بر این می توان از اسید کلریدریک به عنوان اصلاح کننده برای جذب خاک معدنی لیکا استفاده نمود.

با توجه به شکل شماره ۲، نتایج نشان داد که جذب معدنی لیکا اصلاح شده با اسید قابلیت خوبی برای حذف سورفاکتانت آنیونی (SDS) دارد. در ۶۰ دقیقه اولیه زمان تماس، جذب سورفاکتانت توسط لیکای اصلاح شده افزایش داشت به طوری که در مدت زمان ۹۰ دقیقه میزان حذف به مقدار تعادلی رسید و با گذشت زمان بیشتر از ۹۰ دقیقه، میزان جذب تغییر قابل ملاحظه ای نداشت. این پدیده ناشی از دسترسی بیشتر مولکول های سورفاکتانت در دسترسی به تعداد بیشتری از سایت های فعال می باشد و با گذشت زمان و اشغال تدریجی سایت های فعال، ظرفیت جذب سطحی به کندی افزایش می یابد (۲۶). در پژوهشی که خدیوی و همکاران (۲۰۱۱) بر روی حذف رنگ از محلول آبی توسط جذب معدنی لیکا انجام دادند مشخص شد که میزان جذب پس از یک ساعت کاهش یافت، و بیشترین میزان جذب در ۵۰ دقیقه اول بود. که با نتیجه این پژوهش هم خوانی داشت (۲۱). تغییرات pH بر روی جذب موثر است. در بررسی اثر pH بر مقدار جذب با غلظت ثابت 100 mg/L سورفاکتانت آنیونی و مقدار جذب $2/5 \text{ g/L}$ در مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه، با کاهش pH اولیه، میزان جذب سورفاکتانت توسط جذب لیکا اصلاح شده افزایش یافت. به این علت که در pH اسیدی، مقدار بار منفی سطح لیکا کاهش یافته و امکان نزدیک شدن سورفاکتانت آنیونی به سطح جذب افزایش می یابد و لذا فرصت برای جذب سورفاکتانت بر روی جذب به طرق مختلف

فراهم خواهد شد (۲۷). در پژوهش حاضر بیشترین میزان حذف سورفاکتانت توسط جذب مورد مطالعه در $\text{pH}=3$ به دست آمد، که این امر به دلیل افزایش یون های مثبت هیدروژن در سطح جذب لیکا و برقراری پیوند الکترواستاتیک بین سطح مثبت جذب با مولکول های دارای بار منفی می باشد (۲۸). در پژوهشی که Hsia Lin و همکاران (۲۰۰۹) بر روی حذف سورفاکتانت از آب با استفاده از خاک بنتونیت فعال شده با اسید کلریدریک انجام دادند، نشان دادند که در pH متمایل به اسیدی حذف سورفاکتانت آنیونی بیشتر اتفاق می افتد که با نتیجه حاصل شده از مطالعه حاضر مطابقت داشت (۱۹). در مورد بررسی تاثیر افزایش میزان جذب مشخص شد که با افزایش مقدار جذب راندمان حذف سورفاکتانت افزایش داشت و بیشترین میزان حذف سورفاکتانت در غلظت جذب برابر $2/5 \text{ g/L}$ حاصل شد. به این دلیل که با افزایش میزان جذب، سطح مخصوص جذب افزایش یافته و تعداد سایت های فعال جذب بیشتر شده و سطح بیشتری از جذب در تماس با محلول سورفاکتانت قرار می گیرد (۲۸). در بررسی نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه سورفاکتانت آنیونی مشخص شد که با افزایش غلظت اولیه آلاینده راندمان حذف کاهش می یابد. علت کاهش میزان جذب با افزایش غلظت سورفاکتانت را می توان به دلیل کاهش سطح جذب در دسترس به دلیل اشباع شدن جذب دانست (۲۹). در مطالعاتی که توسط Khan و همکاران (۲۰۰۶)، Gonzalez و همکاران (۲۰۰۲) به ترتیب با استفاده از جذب شنی و خاکستر کربن برای حذف سورفاکتانت آنیونی از فاضلاب انجام گرفت، مشاهده شد که افزایش غلظت آلاینده سبب کاهش میزان کارایی جذب می گردد، که با نتیجه حاصل شده از پژوهش حاضر مطابقت دارد (۲۹،۳۰). سینتیک جذب برای درک بهتر دینامیک جذب یون ها روی سطح جذب و پیدا نمودن مدلی جهت برآورد میزان جذب با زمان، مورد بررسی قرار می گیرد. در این پژوهش، سینتیک جذب (SDS) توسط لیکای اصلاحی با اسید کلریدریک از مدل سینتیک درجه اول پیروی نمود. که بیان کننده جذب سطحی، به دلیل نوع آماده سازی و ساختار متخلخل و سطح

فعال جذب، ماده جاذب می باشد که باعث ایجاد سطح جذب بالایی در این ماد جاذب می شود (۲۸). در مطالعه ای که Espantaleon و همکاران (۲۰۰۳) حذف رنگ و سورفاکتانت (SDS) را با استفاده از جاذب خاک رس فعال شده با اسید انجام دادند، مشخص شد که جذب سورفاکتانت از سینتیک درجه اول پیروی می نماید (۱۷). Su-Hsia و همکاران (۲۰۰۹) جذب سورفاکتانت آنیونی بر روی خاک رس خام و فعال شده با اسید مورد بررسی قرار دادند، که سینتیک جذب با معادلات درجه اول هم خوانی داشت (۱۹). Anjali Pal و همکاران (۲۰۱۳) جذب سطحی اصلاح شده سینتیزی سورفاکتانت آنیونی و رنگ را با استفاده از جاذب چیتوسان بررسی نمودند، سینتیک جذب از معادلات درجه اول تبعیت نمود (۲۰).

در بررسی مطالعات ایزوترمی نتایج حاصل شده مشخص نمود که ضریب r^2 برای جذب سورفاکتانت آنیونی (SDS) بر روی لیکای خام و لیکای اصلاحی با اسید کلریدریک برای ایزوترم لانگمویر به ترتیب برابر با ۰/۹۱ و ۰/۹۶ درصد است. و برای ایزوترم فروندلیخ به ترتیب برابر با ۰/۸۹ و ۰/۹۵ درصد است. که در مطالعه حاضر معادله ایزوترمی لانگمویر ($r^2 = ۰/۹۶$) بیشترین هم خوانی را نشان داد. در پژوهش انجام شده توسط Gonzalez و همکاران (۲۰۰۲) مشخص شد که حذف سورفاکتانت آنیونی (SDS) با استفاده از خاکستر کربن از معادله ایزوترمی لانگمویر پیروی می کند. با توجه به نتایج حاصل شده مشاهده گردید که جاذب لیکای خام توانایی کمتری برای جذب سورفاکتانت آنیونی داشته اما با اصلاح جاذب معدنی لیکا توسط اسید کلریدریک به طور قابل ملاحظه ای میزان جذب افزایش یافته به نحوی که حداکثر راندمان جذب سورفاکتانت برای خاک لیکای اصلاح شده بعد از مدت زمان تماس ۹۰ دقیقه به میزان ۷۹ درصد حاصل شد. هم چنین مشخص شد جذب سورفاکتانت آنیونی بر روی جاذب لیکای اصلاح شده از مدل ایزوترم لانگمویر و سنتیک درجه اول پیروی می نماید.

در مطالعات صورت گرفته توسط محققین، استفاد از جاذب هایی از جمله، کربن فعال، خاک اره، خاکسترها و میوه های ذغالی شده، سیلیکا، آلومینای فعال و... جهت حذف سورفاکتانت انجام شده است و نشان داده شده که بازده این جاذب ها در حذف سورفاکتانت ها مطلوب بوده است ، ولی استفاده از این جاذب ها مستلزم هزینه بوده و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست (۱۸). آن چه از آزمایش های مطالعه حاضر نتیجه می شود آن است که، SDS جذب شده توسط لیکای اصلاح شده به مقدار قابل مطلوبی می باشد، که دلیل این امر را می توان نوع آماده سازی و ساختار متخلخل و سطح فعال جذب این ماده جاذب ذکر نمود. خاک معدنی لیکا دارای خاصیت شیمیایی خنثی pH نزدیک به ۷، طبیعی بودن ساختار اصلی (دانسیته و تخلخل مناسب)، وفور در طبیعت و تولید در کشور، هم چنین هزینه کمتر در خصوص اصلاح و فعال سازی نسبت به سایر جاذب های صنعتی، از جمله مزایای این جاذب طبیعی است، که می تواند کاربرد آسان تری نسبت به سایر جاذب ها داشته باشد و به عنوان جاذبی مناسب، ارزان و سازگار با محیط زیست جهت حذف آلاینده ها مطرح شود. لذا با توجه به نتایج به دست آمده از این مطالعه می توان نتیجه گیری نمود، که لیکای اصلاح شده با اسید کلریدریک می تواند به عنوان جاذبی ارزان قیمت و مناسب جهت حذف سورفاکتانت آنیونی (SDS) محلول در آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گیرد.

سپاسگزاری

پژوهش حاصل بخشی از پایان نامه دانشجویی در مقطع کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط می باشد که در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان و با حمایت معاونت تحقیقات و فن آوری این دانشگاه به انجام رسیده است. بدین وسیله از همکاری تمامی عزیزان تشکر و قدردانی به عمل می آید.

References

1. Athar HM, Maleki A. [Performance Evaluation of natural zeolites and synthetic resins for the removal of nickel ions, zinc and copper from industrial wastewater]. *J Med Res* 2002; 8:75-80.(Persian)
2. Dadayerghandi A, EsmaeliSari A, KHodaparast S. [Assessing water contamination with Anionic Surfactants in Anzali Lagoon]. *J Iranian sci Fish* 2005; 3:61-8.(Persian)
3. Noori R, Ayati B, Ganjidoust H. [Investigation of Surfactant Removal Using Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR)]. *J Environ Sci* 2008; 5:123-34.(Persian)
4. Borghei M, Hasny H, Yazdanbakhsh A, Shahngyan M.[The efficiency of natural sinks (fruits and pine charcoal, soil, kaolinite, Sawdust and charcoal, activated carbon and sawdust) to remove the detergent]. *Environ Sci Technol* 2009; 12:1-9.(Persian)
5. Yuksel E, Sengil IA, Ozacar M. The removal of sodium dodecyl sulfate in synthetic wastewater by perox electrocoagulation method. *J Chem Eng* 2009; 152:347-53.
6. Mortazavi SB, Khavanin A, Moussavi GR, Azhdarpoor A. [Removal of sodium dodecyl sulfate in an intermittent cycle extended aeration system]. *J Biol Sci* 2008; 11:290-4.(Persian)
7. Moraes MCF, Romanelli MF, Sena HC, Silva GPd, Sampa MHO, Borrelly SI. Whole acute toxicity removal from industrial and domestic effluents treated by electron beam radiation: emphasis on anionic surfactants. *J Radic Physic Chem* 2004; 71:463-5.
8. Heredia JB, Martin JS, Hernandez CS. Removal of sodium dodecyl benzene sulfonate from water by means of a new tannin based coagulant optimisation studies through design of experiments. *J Chem Eng* 2009; 153:56-61.
9. Odegaard H. Innovations in wastewater treatment: The moving bed biofilm process. *J Water Sci Technol* 2006; 53:17-33.
10. Ahmadimousaabadi N, Mousavi G. [Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate from wastewater with advanced oxidation process UV/H₂O₂]. *J Lectu Civ Eng* 2012;12:1-9.(persian)
11. Muherei MA, Junin R, Merdhah AB. Adsorption of sodiumdodecyl sulfate, TritonX100 and their mixtures to shale and sand stone:acomparative study. *J Petrol Sci Eng* 2009; 67:149-54.
12. OlmezhanCI T, Alaton I, Basar G. Multivariate analysis of anionic, cationic and nonionic textile surfactant degradation with the H₂O₂/UV process by using the capabilities of response surface methodology. *J Hazard Mater* 2011; 185:193-203.
13. Lea J, Adesoji A, Adesina J. The photooxidative degradation of sodium dodecyl sulphate in aerated aqueous TiO₂ suspension. *J Photochem Photobiol Chem* 1998; 118:111-22.
14. Mendezdiaz JD, Sanchezpolo M, Riveraatrilla J, Bautistatoledo MI. Effectiveness of different oxidizing agents for removing sodium dodecyl benzenesulphonate in aqueous systems. *J water Res* 2009; 43:1621-9.
15. Crisafully R. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical waste water using lowcost adsorbents origin. *J Biores Technol* 2008; 99:4515-19.
16. Onder E. An alternative method, for the removal of surfactants from water electrochemical coagulation. *J Sep Pur Technol* 2007; 52: 527-32.
17. Espantaleon AG, Nieto JA, Fernandez M, Marsal A. Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. *J Appl Clay Sci* 2003; 24:105-10.
18. Schouten N, Louis GJ, Gertjan W, Andre B. Selection and evaluation of adsorbents for the removal of anionic surfactants from laundry rinsing water. *J Water Res* 2007; 41:4233- 41.
19. Suhsia L, Minyu T, Rueyshin J. Adsorption of surfactants from water onto raw and HCl-activated clays in fixed beds. *J Desalination* 2009; 249:116-22.
20. Pal A, Pan S, Saha S. Synergistically improved adsorption of anionic surfactant and crystal violet on chitosan hydrogel beads. *J Chem Eng* 2013; 217:426-34.
21. Khadivi M, Shojaimehr T, sharifinia S, Rahimpour F, Ghahremani R, Ahmadi M. [Study of Parameters affecting the removal of acid blue 161 from aqueous solution by

- adsorbents Mining Leca]. *Exh Environ Engi J* 2011; 6:1-8.(persian)
22. Marian A, Alfred A, Tanja B, George W. The use of lightweight expanded clay aggregate (LECA) as sorbent for PAHs removal from water. *J Hazard Mater* 2012; 217:360-5.
23. Lenore SC, Greenberg A, Andrew DE. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. Baltimore: United Book Press Inc ;1998.P.934-83
24. Dang VBH, Doan HD, Dangvu T, Lohi A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *J Biores Technol* 2009; 100:211-19.
25. Liu Y, JuanLiu Y. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *J Sep Pur Technol* 2008; 61:229-42.
26. Magdalena G, Zbigniew H. Efficient removal of acid orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin amberlite ira-958. *J Desalination* 2011; 278:219-26.
27. Shookohi M, Samadi M, Samarghandi M, Zarrabi M, Karimaian K. [A comparative study of removal efficiency for reactive orange 3r from aqueous solution using coral limestone granule and leca granule]. *J haygiene and health* 2013; 4:217-31.(Persian)
28. Ozcan AS, Ozcan A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions on to acid-activated bentonite. *J Coll Int Sci* 2004; 276:39-46.
29. Nasiruddin Khan M, Zareen U. Sand sorption process for the removal of sodium dodecyl sulfate (anionic surfactant) from water. *J Hazard Mater* 2006; 133:269-75.
30. Gonzalezgarcia CM, Gonzalezmartin ML, Gallardomoreno AM, Gomezserrano V, Labajosbroncano L, Bruque JM. Removal of an ionic surfactant from wastewater by carbon blacks adsorption. *J Sci Technol* 2002; 37:2823-37.

Performance Evaluation of inorganic adsorbent Leca-modified of HCl for the removal of anionic surfactant from wastewater

Malakootian M^{1*}, Yaghmaeian K², Momenzadeh R³

(Received: December 6, 2014

Accepted: February 10, 2015)

Abstract

Introduction: The materials from domestic and industrial effluents are discharged directly or indirectly into the aquatic ecosystem and environmental hazards are caused and it's inevitable to remove them. The adsorption method for removing surfactants using adsorbent. The aim of this study was to evaluate the performance of Leca-modified as adsorbent for the removal of SDS from wastewater.

Materials & methods: The study was conducted on a laboratory scale and uncontinually. To increase the efficiency of the adsorption, the adsorbent was washed with HCl. The effect of parameters such as (3-11) pH, amount of adsorbent (0.5-3g/L), surfactant concentration (25-200mg/L) and contact time (15-120min) on Removal of surfactant was investigated. Then, by experiments on synthetic sample, the optimum conditions with real wastewater sample was performed. Surfactant concentration is measured by a spectrophotometer.

Findings: The maximum adsorption of surfactant by Leca-modified under optimum conditions (contact time of 60 min at pH 3, the amount of 2.5g/L of adsorbent and initial concentration of surfactant is 100mg/L) in synthetic solution SDS was obtained in the rate of 77% and in the same conditions it was 65% at the real sample. Removal efficiency decreased with increasing initial concentration of surfactant. Langmuir Isotherm ($R^2=0.96$) and the first synthetic adsorption had the most consistency with the results indicated in this study.

Discussion & Conclusion: The results showed that Leca-modified with HCl can be used as a low cost and effective adsorbent for removal anionic surfactants from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Anionic surfactant, Adsorbent leca, Wastewater

1. Dept of Environmental Health Engineering Research Center, Faculty of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran.

2. Dept of Environmental Health, Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

3. Dept of Environmental Health Engineering, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran.

* Correspondin author Email: m. malakootian@yahoo.com