

بررسی حذف فنل با استفاده از زئولیت اصلاح شده به وسیله کلرید آهن از محلول های مایه

قربان عسگری^۱، عبدالمطلب صیدمحمدی^۲، افشین ابراهیمی^۳، زهرا غلامی^۴، ادريس حسين زاده^۵

چکیده

مقدمه: صنایع متعددی مثل پالایشگاه های نفت خام، کارخانه های پتروشیمی، فراوری روغن زیتون، سازندگان حشره کش ها و فعالیت های نفتی، فاضلاب مقادیر قابل توجهی فنل و مشتقات آن را تولید می نمایند. به دلیل این که فنل به عنوان ترکیب خطرناک سمی و پراهمیت شناخته شده است، باید قبل از تخلیه جریان های آلوده به محیط زیست، تصفیه شوند. این مطالعه با هدف کلی بررسی امکان سنجی استفاده از زئولیت (کلینوپتیلولایت) اصلاح شده با کلرید آهن به عنوان یک جاذب در حذف فنل از فاضلاب سنتتیک انجام شد.

روش ها: پس از تهیه زئولیت، ابتدا نمونه جمع آوری شد، خرد شد و با استفاده از الک های استاندارد ASTM با اندازه مش ۲۰ (۲۰/۸۵ میلی متر) دانه بندی گردید. زئولیت دانه بندی شده با کلرید آهن اصلاح گردید. جهت تعیین ترکیب شیمیایی زئولیت اصلاح شده و سطح ویژه آن از تکنیک های پراکنش پرتو ایکس و ایزوترم BET با نرم افزار بیوسرپ استفاده شد. در این مطالعه، پارامترهای pH (۳، ۷ و ۱۲)، غلظت اولیه فنل (۲۵ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر)، زمان تماس (۲۰ تا ۲۴۰ دقیقه) و دوز جاذب (۰/۲۵-۳ گرم در ۲۵۰ سی سی) در یک راکتور ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. غلظت فنل در نمونه های مختلف با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۰۰ نانومتر اندازه گیری شد.

یافته ها: نتایج بررسی های جذب نشان می دهند که میزان جذب/حذف فنل با افزایش غلظت اولیه فنل، دوز جاذب و با افزایش pH (۳ تا ۱۲) افزایش می یابد. جذب فنل بعد از مدت ۱۰۰ دقیقه به تعادل می رسد و pH بهینه در جذب فنل با زئولیت اصلاح شده ۳ می باشد. داده های جذب، از مدل ایزوترم جذب لانگمیر ($R^2 = 0/98$) تبعیت می کنند.

نتیجه گیری: نتایج این مطالعه نشان می دهند که زئولیت اصلاح شده قابلیت خوبی در حذف فنل دارد. جذب فنل در pH های پایین بیشتر و با افزایش pH میزان جذب کاهش می یابد. با توجه به ارزان بودن زئولیت و سادگی اصلاح آن، این جاذب را می توان در حذف آلاینده های خطرناک در آب و فاضلاب به کار گرفت.

واژه های کلیدی: فنل، جذب، زئولیت اصلاح شده، کلینوپتیلولایت.

نوع مقاله: تحقیقی

پذیرش مقاله: ۱۸/۱۰/۳۰

دریافت مقاله: ۱۸/۹/۲

۱- عضو هیات علمی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

۲- عضو هیات علمی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران. (نویسنده مسؤول)

Email: Sidmohamadi@umsha.ac.ir

۳- استادیار، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران.

۴- کارشناس بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

۵- کارشناس ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

مقدمه

جمع‌آوری موادی است که به صورت محلول در فصل مشترک مناسبی قرار دارند. در جذب سطحی از مواد مختلفی مثل کربن فعال گرانوله و پودری، خاکستر، بنتونیت، فسفر هیدرات سلولز، بیومس، زغال فعال پودری، زغال کک و خاک چینی استفاده می‌شود. در این میان کربن فعال، یکی از مؤثرترین موادی است که برای جذب فنل استفاده می‌شود. هزینه بسیار بالایی فرایند احیا کربن فعال، محققین را به سمت استفاده از مواد جاذب جدید سوق داده است (۱۶-۱۲). در این خصوص نیز مطالعات فراوانی برای کاربرد و استفاده از جاذب‌هایی که به سادگی قابل استفاده و کم هزینه باشند، صورت گرفته است. امروزه استفاده از ترکیبات موسوم به ژئولیت در حذف آلاینده‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. این مواد به دلیل ارزان قیمت بودن، طبیعی بودن، در دسترس بودن مواد و دوست‌دار محیط زیست مورد توجه خاص می‌باشند (۱۷). ژئولیت‌ها، بلورهای آلومینوسیلیکات هیدراته که دارای کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می‌باشند و ساختمان نامحدودی دارند، از ویژگی‌های این ترکیبات، تبادلات کاتیونی و دارا بودن قابلیت برگشت‌پذیری جذب و دفع آب بدون ایجاد تغییر عمده در ساختمان مولکولی آن می‌توان اشاره کرد. ژئولیت طبیعی به طور معمول بار الکتریکی منفی در سطح خود دارد و بنابراین تنها ویژگی تبادل یونی را دارا است (۱۸). در مطالعات اخیر و به منظور افزایش کارایی این ترکیبات در حذف آلاینده‌های مختلف از محیط، از فرایند اصلاح (impregnation) استفاده شده است. در سال‌های اخیر پوشاندن جاذب‌ها با اشکال مختلف ترکیبات فلزی (یونی و عنصری) از جمله روش‌هایی هستند که جهت بهبود حذف آلاینده‌ها با بسترهای جذبی مورد استفاده قرار می‌گیرند. انواع مختلف اکسیدهای آهن سه ظرفیتی، به دلیل تمایل بالا برای حذف آلاینده‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفتند (۱۹). یکی از مطالعه‌های انجام شده در زمینه ژئولیت‌ها، مطالعه Wang و همکاران است که این محققین با استفاده از ژئولیت‌های اصلاح‌شده سطحی در یک راکتور بستر ثابت، اقدام به حذف اسیدهای فولویک نمودند. نتایج این تحقیق نشان دادند که

فنل یکی از مهم‌ترین ترکیبات موجود در فاضلاب صنایع است. ظرفیت تولید جهانی فنل در سال ۲۰۰۴، ۸/۴ میلیون تن مطابق با مؤسسه فروش مواد شیمیایی آمریکا گزارش شده است. فنل یک ماده خام مهم در صنایع مختلف پتروشیمی، داروسازی، پلاستیک و ساخت حشره‌کش‌های شیمیایی است (۱). این ماده به وفور در فاضلاب‌های صنعتی نظیر پالایشگاه‌های زغال، صنایع رزین، رنگ، محصولات چارچ‌کش و علف‌کش، نساجی و خمیر کاغذ وجود دارد (۴-۲). فنل از آلاینده‌های معروف زیست‌محیطی می‌باشد زیرا کاملاً سمی است (۵، ۶)، در غلظت‌های کم (۵-۲۵ mg/L) برای ماهی‌ها کشنده است و در غلظت حدود ۰/۵ mg/L باعث ایجاد طعم ناخوشایند در آب آشامیدنی می‌شود. فنل توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا در لیست مواد آلاینده دارای اولویت قرار گرفته است و میزان آن در آب آشامیدنی کمتر از ۰/۵ µg/L مقرر شده است. صنایعی که این ماده شیمیایی را تولید و یا مصرف می‌نمایند، اغلب جریان فاضلاب آلوده با مقادیر قابل توجه فنل تولید می‌کنند (۱/۰ تا ۱۰ درصد وزنی) (۸، ۷، ۱). از طرفی ورود فنل به منابع آب آشامیدنی که با ترکیبات کلره گندزدایی شدند، سبب ایجاد ترکیبات کلروفنل می‌شود که خود مشکلات مهم زیست‌محیطی و بهداشتی به همراه دارد. به طوری که این مواد ایجاد طعم و بوی نامناسب در آب می‌کنند و آب را برای مصرف، نامناسب می‌سازند (۱۱-۹). از این رو به منظور جلوگیری از مخاطرات بهداشتی و زیست‌محیطی، تصفیه فاضلاب‌های حاوی فنل به روش‌های فوق، قبل از تخلیه به محیط زیست ضروری است. روش‌های ارائه شده در منابع علمی برای حذف فنل از فاضلاب‌ها را می‌توان به سه گروه عمده تقسیم‌بندی کرد. روش‌های فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی نظیر جذب سطحی، اکسیداسیون پیشرفته، اکسیداسیون مرطوب، اکسیداسیون شیمیایی و فرایندهای بیولوژیکی می‌باشند که در زمینه حذف فنل استفاده می‌شوند. فرایند جذب سطحی با کربن فعال یکی از روش‌های مورد استفاده در حذف فنل است. به طور کلی جذب سطحی، فرایند

بارگذاری تحت شرایط آزمایش می‌تواند کارایی بسیار بالایی در حذف اسیدهای فولویک نشان دهد (۲۰).

در میان زئولیت‌های طبیعی کلینوپتی‌لولایت به دلیل خاصیت انتخابی بالاتر، ظرفیت بالای تبادل یونی آن، مقاومت به شرایط محیطی و فراوان بودن در این تحقیق به عنوان جاذب مورد بررسی قرار گرفت و برای اصلاح این زئولیت از کلرید آهن استفاده شد. این مطالعه با هدف کلی بررسی امکان‌سنجی استفاده از زئولیت (کلینوپتی‌لولایت) اصلاح‌شده با کلرید آهن به عنوان یک جاذب در حذف فنل از فاضلاب سنتتیک انجام شد.

روش کار

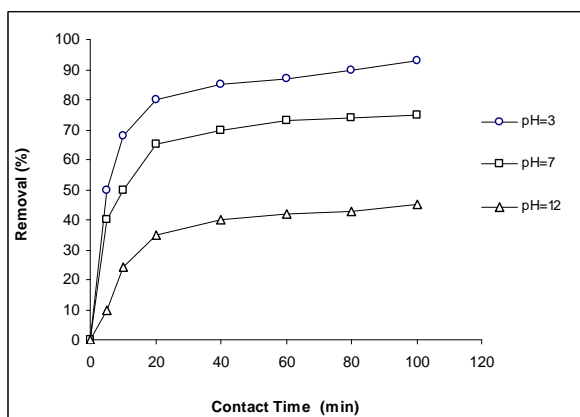
پس از تهیه زئولیت از معادن شهرستان سمنان، ابتدا نمونه جمع‌آوری شد، خرد شد و با استفاده از الک‌های استاندارد ASTM با اندازه مش ۲۰ (۰/۸۵ میلی‌متر) دانه‌بندی گردید (۲۱). نمونه‌های حاصل با آب مقطر چندین بار به خوبی شسته شدند و پس از خشک شدن در آون، به مدت ۲۴ ساعت در محلول اسید کلریدریک ۱ درصد قرار گرفتند. در مرحله بعد، نمونه‌ها با آب مقطر به خوبی شسته شدند و به مدت ۱۴ ساعت در داخل آون در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک شدند. پس از انجام این مراحل، نمونه‌ها در محلول ۰/۱ مولار کلرید آهن قرار داده شدند. مخلوط حاصل به مدت ۷۲ ساعت شیک گردید. پس از آن در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس و به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. در مرحله آخر، مخلوط حاصل با آب مقطر شسته شد و دوباره در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد (۲۲-۲۴). یکی از ویژگی‌های مهم هر جاذب pH_{pzc} Point of zero charge (PZC) آن می‌باشد که در این مطالعه تعیین شد (۲۵). برای تعیین pH_{pzc} از محلول نمک طعام ۰/۰۱ مولار به عنوان الکترولیت و از محلول‌های سود و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار به عنوان عوامل کنترل‌کننده استفاده شد. مقدار ۳۰ میلی‌لیتر (در هر ارلن) از محلول الکترولیت را در ۸ عدد ارلن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و pH محلول‌ها در محدوده ۲ تا ۱۲ با استفاده از اسید و سود

تنظیم گردید. میزان جرمی ۰/۵ گرم از زئولیت اصلاح‌شده در هر کدام از ارلن‌ها اضافه گردید. ارلن‌ها را به مدت ۴۸ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار داده شدند و بعد از سپری شدن زمان فوق، pH نهایی محتویات ارلن‌ها پس از عبور از صافی با استفاده از دستگاه pH متر (مدل ۳۷۵ Sense Ion) قرائت گردید. بعد از رسم منحنی تغییرات pH در مقابل pH اولیه، pH_{pzc} تعیین گردید.

برای تعیین ترکیب شیمیایی زئولیت از تکنیک‌های پراکنش پرتوایکس X-ray fluorescence (XRF) ساخت شرکت فیلیپس استفاده شد. سطح ویژه زئولیت اصلاح‌شده با استفاده از جذب گاز ازت و مدل جذب ایزوترم Brunauer-Emmett-Teller (BET) تعیین شد و محاسبات مربوط با استفاده از نرم‌افزار $Belsorp_5$ ژاپن انجام شد. به منظور انجام آزمایش‌ها، ابتدا محلول مادر با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فنل با اضافه کردن ۱ گرم فنل در آب مقطر تهیه گردید و پس از تهیه محلول استاندارد، غلظت فنل در نمونه‌های استاندارد و مجهول با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV/VIS (Shimadzu-1700, Japan) سنجش شد و منحنی کالیبراسیون در طول موج ۵۰۰ nm رسم شد (۲۶). در این مطالعه تأثیر پارامترهای مختلف از قبیل تأثیر زمان تماس، غلظت اولیه، pH محلول و دوز جاذب در فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت ایزوترم‌های جذب تعیین شد.

جهت بررسی تأثیر pH و زمان تماس، نمونه‌هایی با pH اولیه ۳، ۷ و ۱۲ با غلظت ثابت فنل (۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و دوز جاذب ۱ گرم تهیه شدند. سپس با دستگاه شیکر اربیتال (مدل ۳۰۱۷ GFL) با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه به مدت ۲۴۰ دقیقه در دمای ثابت (۲۵-۲۰ °C) شیک شدند. سپس میزان فنل باقیمانده در نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و به این ترتیب میزان فنل جذب شده در واحد جرم جاذب تعیین شد. حجم نمونه‌های تهیه شده در کلیه مراحل ۲۵۰ سی‌سی بود. به منظور بررسی تأثیر غلظت فنل در فرایند جذب، نمونه‌هایی با غلظت‌های مختلف (۲۵ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) با pH و مقدار جاذب ثابت تهیه گردیدند و به مدت ۱۰۰ دقیقه مخلوط شدند. سپس

نتایج حاصل از بررسی pH و زمان تماس در نمودار ۲ ارایه شده است. نتایج این مرحله نشان می‌دهند که هر چند با افزایش زمان تماس و pH، میزان جذب افزایش می‌یابد اما جذب فنل بر روی زئولیت بعد از مدت ۱۰۰ دقیقه به تعادل می‌رسد و بعد از این زمان، میزان جذب/حذف فنل توسط جاذب تقریباً ثابت باقی می‌ماند. همان طوری که در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است، با افزایش زمان تماس و pH، میزان حذف فنل در pH برابر ۳ از ۵۰ تا ۹۳ درصد افزایش می‌یابد و بعد از مدت ۱۰۰ دقیقه تعادل برقرار می‌گردد. نتایج در این مرحله نشان می‌دهند که راندمان حذف در pH برابر ۳ در مقایسه با pHهای ۷ و ۱۲ بیشتر است. ظرفیت جذب زئولیت اصلاح‌شده بعد از ۱۰۰ دقیقه تماس، ۲۳ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد. بنابراین جهت بررسی تأثیر سایر پارامترهای مورد نظر در مطالعه از زمان تماس ۱۰۰ دقیقه و pH برابر ۳ استفاده گردید.



نمودار ۲: تأثیر pH و زمان تماس در فرایند جذب فنل با زئولیت اصلاح‌شده

همان طوری که در نمودار ۳ نشان داده شده است مقدار ظرفیت جذب ($q_e = \text{mg/g}$) با افزایش غلظت فنل اولیه، افزایش می‌یابد و حداکثر جذب آن در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در گرم به دست آمد. حذف فنل به وسیله زئولیت اصلاح‌شده از محلول با افزایش غلظت افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهند که مقدار جذب فنل تابعی از غلظت اولیه فنل می‌باشد.

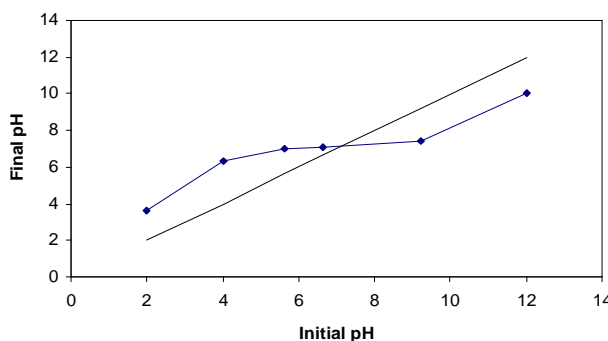
غلظت فنل باقیمانده اندازه‌گیری شد. به منظور بررسی تأثیر دوز جاذب در فرایند جذب، نمونه‌هایی با غلظت ثابت (۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) تهیه و مقادیر مختلفی از جاذب (۰/۲۵ تا ۳ گرم) به آن‌ها اضافه شدند. نمونه‌ها شیک شدند و طبق مراحل قبل غلظت فنل باقیمانده در آن‌ها اندازه‌گیری شد. در این مطالعه جهت تعیین ظرفیت جذب از رابطه زیر استفاده شد (۲۳).

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

در این معادله q_e ظرفیت جذب (mg/g)، C_0 غلظت اولیه فنل در محلول (mg/L)، C_e غلظت تعادلی نهایی فنل بعد از برقراری تعادل (mg/L)، V حجم مایع در داخل راکتور (L) و m جرم جاذب (g) می‌باشند.

یافته‌ها

آنالیز ساختار زئولیت با استفاده از تکنیک XRF نشان می‌دهد که بیشترین ترکیب موجود در ساختار این جاذب، کوارتز با فرمول شیمیایی SiO_2 است و این جاذب از CaO ، Al_2O_3 ، K_2O ، Na_2O ، Fe_2O_3 ، MgO بر اساس محاسبات انجام شده با نرم‌افزار Belsorp و با استفاده از ایزوترم BET میزان جذب گاز ازت سطح ویژه این جاذب حدوداً $15 \text{ m}^2/\text{g}$ تعیین گردید. نتایج حاصل از تعیین pH_{pzc} نشان می‌دهند pH_{pzc} زئولیت اصلاح‌شده $6/5$ است (نمودار ۱).



نمودار ۱: منحنی pH_{pzc} زئولیت اصلاح‌شده

نظر بر روی زئولیت اصلاح شده، تعیین گردید. تعیین ایزوترم جذب با استفاده از معادلات عمومی ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر انجام شد (نمودار ۵؛ الف و ب). برای بررسی تطابق داده ها با این مدل های جذب از حالت های خطی معادلات کلی این مدل ها که به صورت معادله ۱ و ۲ نشان داده شده است، استفاده گردید. بررسی ضرایب همبستگی منحنی های این دو مدل جذب، نشان می دهد که جذب فنل بر روی زئولیت اصلاح شده از ایزوترم جذب لانگمیر تبعیت می کند و مقادیر ضرایب ثابت b و Q_M به ترتیب معادل 0.79 و 27 میلی گرم بر گرم به دست آمد. فاکتور بدون بعد یا ضریب جداسازی نیز با استفاده از معادله ۳ به دست آمد (۱۵).

معادله ۱:

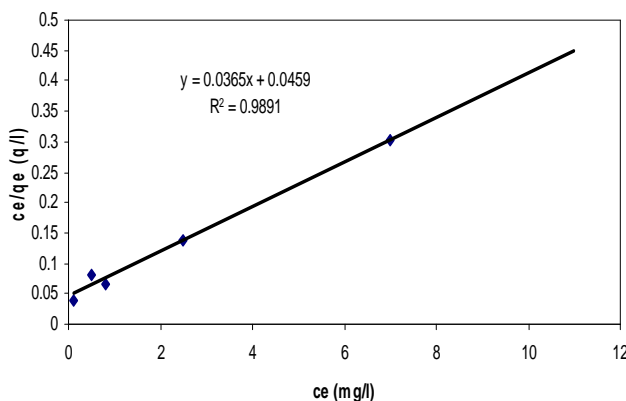
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_M} + \frac{1}{Q_M} C_e$$

معادله ۲:

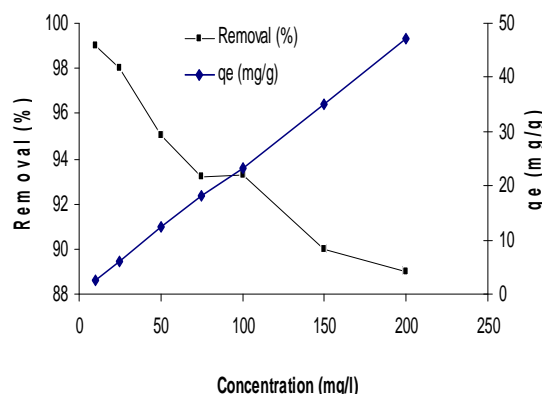
$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log c_e$$

معادله ۳:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

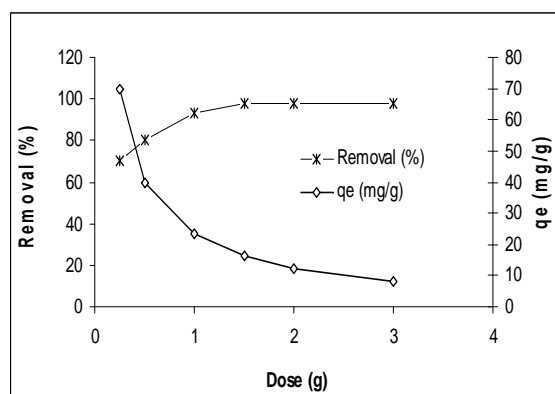


الف- ایزوترم لانگمیر



نمودار ۳: تأثیر غلظت فنل در جذب آن به وسیله زئولیت اصلاح شده

نتایج حاصل از بررسی تأثیر دوز جاذب نشان می دهد که با افزایش جرم جاذب از 0.25 گرم به 3 گرم میزان حذف فنل در محلول از 65 درصد به 95 درصد افزایش می یابد (نمودار ۴). هر چند با افزایش میزان جاذب فنل راندمان حذف فنل افزایش می یابد، اما محاسبات نشان می دهند که با افزایش میزان جاذب، مقدار آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب کاهش می یابد. به طوری که بر اساس این محاسبات دوز مناسب جاذب در حد 1 گرم تعیین شد و در سایر بخش های مطالعه، مورد استفاده قرار گرفت (نمودار ۴).

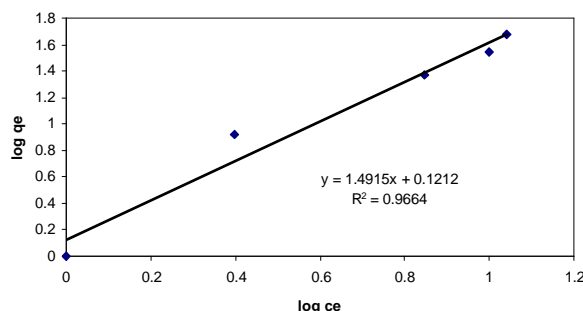


نمودار ۴: تأثیر دوز زئولیت اصلاح شده در فرایند حذف

در این مطالعه بعد از تعیین زمان تماس مناسب، دوز جاذب و pH جذب، مشخصه های مرتبط با ایزوترم جذب آلاینده مورد

pH بالاتر از pH_{ZPC} بار الکتریکی غالب در سطح جاذبها به صورت بار منفی است. بر این اساس و با توجه به این که بار سطحی فنل در pH بالاتر از ۶/۵ (pH_{ZPC}) منفی است، با افزایش pH تعداد بارهای منفی افزایش می‌یابد و با توجه به ماهیت آنیونی فنل، نیروی جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده کاهش می‌یابد و راندمان جذب آن کاهش می‌یابد (۲۷، ۲۵). این نتایج با مطالعات انجام شده توسط سایر محققین مطابقت دارد. Banat و همکاران گزارش کردند که درصد جذب فنل بر روی بنتونیت با افزایش pH کاهش می‌یابد. نتایج مشابهی توسط Varghese و همکاران گزارش شده است (۱۶، ۱۲). این محققین نیز تأثیر pH را در افزایش جذب آلاینده بر سطح جاذب را به ارتباط pH و بار الکتریکی سطح جاذب نسبت دادند. این محققین گزارش کردند که در pH پایین‌تر از pH_{ZPC} ، سطح جاذب توسط عوامل کربوکسیلیک حاوی پروتون احاطه شده است و این شرایط باعث افزایش بار مثبت بر سطح جاذب می‌شود. با توجه به ماهیت آنیونی فنل ($pka = 10$)، در این شرایط جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده افزایش می‌یابد و در نتیجه راندمان حذف افزایش می‌یابد. این پدیده در مورد جاذب مورد استفاده در این مطالعه نیز حاکم می‌باشد. هر چند شرایط انجام آزمایش متفاوت است اما پایه و اساس تأثیر pH در روند جذب فنل، کاملاً با هم مطابقت دارند.

با افزایش زمان تماس، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد و با افزایش زمان تا ۱۰۰ دقیقه به حداکثر مقدار خود می‌رسد (نمودار ۲) بعد از این مدت مقدار جذب ثابت باقی می‌ماند. این نتایج با یافته‌های برخی از محققین تفاوت دارد. Qadeer جذب فنل را بر روی کربن فعال بررسی و گزارش کرد که جذب فنل، بر روی جاذب مورد مطالعه در مدت زمان ۱۵ دقیقه به تعادل می‌رسد که با یافته‌های این مطالعه متفاوت است (۲۸). تفاوت در نتایج مطالعه حاضر با یافته‌های سایر محققین احتمالاً به تفاوت ساختاری جاذب‌های مورد استفاده، ارتباط دارد. جذب بر روی زئولیت اصلاح‌شده از طریق پخش در خلل و فرج صورت می‌گیرد، که بر خلاف کربن فعال که



ب- ایزوترم فرندلیخ

نمودار ۵: ایزوترم‌های جذب فنل بر روی زئولیت اصلاح‌شده

بحث

تعیین ترکیبات موجود در ساختار یک جاذب، یکی از مهم‌ترین نکات مورد توجه در فرآیند جذب است. در این مطالعه نتایج بررسی اجزای موجود در ساختار زئولیت نشان می‌دهند که ترکیب غالب در ساختار این جاذب، کوارتز می‌باشد که حدود ۶۵ درصد ساختار جاذب مورد استفاده را تشکیل می‌دهد. همچنین در مطالعات انجام شده توسط Anirudhan و همکاران، Capasso و همکاران ترکیب اصلی زئولیت کوارتز گزارش گردیده است (۲۳، ۲۲). با توجه به نتایج XRF ترکیب شیمیایی زئولیت از Na_2O ، Fe_2O_3 ، MgO ، CaO ، Al_2O_3 و K_2O تشکیل شده است. وجود این اکسیدهای فلزی باعث می‌شود که وقتی زئولیت در آب قرار می‌گیرد، گروه‌های عاملی در سطوح زئولیت تشکیل شوند. این گروه‌های عاملی نقش مهمی در جذب آلاینده‌ها از حجم مایع دارند. با اصلاح زئولیت، گروه‌های عاملی سطحی آن تغییر می‌یابد و باعث افزایش ظرفیت جذب آن می‌شود.

pH یکی از فاکتورهای مهمی است که از طریق تأثیر بر ساختار فنل و بار سطحی جاذب، در فرآیند جذب تأثیر می‌گذارد. همان طوری که نتایج نشان می‌دهند، با افزایش pH میزان جذب فنل افزایش می‌یابد به طوری که در دامنه ۳-۷، pH جذب فنل بر روی زئولیت اصلاح‌شده کارایی مناسبی از خود نشان می‌دهد. علت این پدیده به ساختار آنیونی فنل و pH_{ZPC} زئولیت اصلاح‌شده مربوط می‌شود. بررسی‌ها نشان دادند که در

در ناحیه سطحی جذب صورت می گیرد. بنابراین سرعت جذب کندتر می باشد (۲۸، ۲۷، ۲۴).

نمودار ۳ نشان دهنده تأثیر غلظت اولیه فنل در میزان جذب آن می باشد. همان طوری که مشاهده می گردد، افزایش غلظت اولیه فنل منجر به کاهش راندمان حذف و افزایش غلظت باقیمانده فنل می شود. این پدیده به این دلیل است که سطح جذب ژئولیت دارای نقاط مشخصی برای جذب آلاینده می باشد که با افزایش غلظت فنل، نسبت سطح در دسترس به تعداد مول های آلاینده ای که باید جذب شوند، کمتر می گردد. این پدیده منجر به کاهش راندمان و افزایش غلظت باقیمانده فنل در آب می شود. چنین نتایجی نیز توسط Rozic و همکاران گزارش شده است. این محققین گزارش کردند که با افزایش غلظت فنل میزان جذب آن توسط پامیس کاهش می یابد و علت کاهش جذب، به کاهش نسبت سطح جذب به مول آلاینده قابل جذب گزارش شده است (۱۳).

تعیین دوز بهینه جذب، به دلیل مسایل اقتصادی پارامتر دیگری است که باید در مطالعات جذب به ویژه برای طراحی سیستم های با مقیاس بزرگ تعیین گردد. همان طوری که در نمودار ۴ نشان داده شده است با افزایش دوز جذب راندمان حذف فنل از ۶۵ تا ۹۵ درصد افزایش می یابد و این افزایش جذب فنل در میزان جذب حدود ۱ گرم به حالت تعادل می رسد. افزایش جذب فنل با افزایش مقدار جذب، در نتیجه افزایش مساحت سطح فعال و مؤثر در جذب می باشد (۲۵، ۱۳). نتایج نشان می دهند هر چند که میزان فنل باقیمانده با افزایش دوز جذب کاهش می یابد، اما میزان فنل جذب شده نیز در واحد جرم جذب با افزایش دوز جذب کاهش می یابد. با وجود این که انتظار می رود افزایش دوز جذب، منجر به افزایش نقاط سطحی فعال و افزایش جذب گردد اما نتایج مطالعات متعدد عکس این حالت را تأیید کردند. علت این پدیده به دلیل غیر اشباع ماندن برخی از نقاط فعال موجود در سطح جذب می باشد، که منجر به کاهش میزان جذب در واحد جرم جذب می شود. چنین نتایجی توسط Qadeer و همکاران نیز تأیید شده است (۲۸). Qadeer و Varghese و همکاران گزارش

کردند که علت عدم افزایش جذب در برابر افزایش دوز جاذب به این دلیل است که در غلظت های بالاتر جاذب به دلیل رقابت بین فنل که به حالت آنیون است، برای دستیابی به نقاط فعال سطحی افزایش می یابد و در نتیجه دانسیته جذب افزایش می یابد. از طرفی، دوزهای بالاتر جاذب در واحد حجم آب، منجر به همپوشانی سطح جاذب و تجمع آن ها می شود. بنابراین برآیند آن ها باعث کاهش سطح کل در دسترس و کاهش میزان جذب آلاینده می شود. زیرا تجمع جاذب ها باعث افزایش مسیر انتشار، در طی مرحله انتشار آلاینده در سطوح قابل جذب جاذب می شود و نتیجه آن کاهش میزان جذب خواهد بود (۲۸، ۲۷).

تعیین ایزوترم جذب، ظرفیت جذب و پتانسیل جذب مواد جاذب مورد استفاده برای حذف آلاینده ها از مهم ترین مشخصه های مواد جاذب هستند که در مطالعات جذب بایستی تعیین و محاسبه گردند. برای تعیین ایزوترم جذب فنل توسط ژئولیت اصلاح شده، از حالت خطی معادلات عمومی مدل های جذب لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد (نمودار ۵: الف و ب). یکی از پارامترهای مهمی که در معادلات جذب برای پیش بینی مناسب بودن یا نبودن جذب بایستی تعیین گردد، ضریب بدون بعد (R_L) می باشد که نشان دهنده شرایط جذب آلاینده در سطح جاذب است. اگر R_L بزرگتر از یک باشد نشان دهنده نامناسب بودن جذب، اگر R_L برابر یک باشد جذب خطی، اگر R_L برابر صفر باشد جذب غیر قابل برگشت و اگر R_L بین صفر و یک باشد نشان دهنده جذب مناسب می باشد. در این مطالعه بر اساس غلظت اولیه استفاده شده و مقدار b ایزوترم لانگمیر، مقدار عددی این پارامتر معادل R_L معادل $0/0125$ تعیین گردید که نشان دهنده جذب مناسب فنل توسط ژئولیت اصلاح شده می باشد. نتایج این مطالعه با برخی از بررسی های انجام شده تا حدودی متفاوت می باشد (۲۷، ۱۳). این تفاوت در نوع مدل انطباقی، می تواند به خصوصیات سطحی جاذب های مطالعه شده مربوط گردد.

نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان می دهند که ژئولیت اصلاح شده با آهن از قابلیت خوبی در حذف فنل برخوردار است. جذب فنل توسط ژئولیت اصلاح شده نشان می دهد که pH

زئولیت اصلاح شده یک ماده ارزان و در دسترس می باشد که همانند سایر جاذبها پتانسیل مناسبی برای جذب فنل دارد. از آن جایی که استفاده از یک جاذب منوط به تعیین تأثیر کلیه فاکتورها نظیر درجه حرارت، اثر متقابل سایر آنیون ها و کاتیون ها می باشد؛ لازم است مطالعات تکمیلی جهت توسعه استفاده از این جاذب توسط سایر محققین انجام شود.

نقش مؤثری در فرایند جذب ایفا می کند. جذب فنل در pH های پایین بیشتر و با افزایش pH میزان جذب کاهش می یابد. به صورتی که راندمان حذف از ۹۳ درصد در $pH=3$ به ۳۵ درصد در $pH=12$ کاهش می یابد. همچنین نتایج نشان دادند که با افزایش زمان تماس، (جمله نامفهوم می باشد) دوز پامیس اصلاح شده نیز راندمان حذف فنل افزایش می یابد. بر اساس یافته های این مطالعه می توان چنین نتیجه گیری کرد که

References

1. Xiao M, Zhou J, Tan Y, Zhang A, Xia Y, Ji L. Treatment of highly concentrated phenol wastewater with an extractive membrane reactor using silicone rubber. *Desalination* 2006; 195: 281-293.
2. Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials* 2008, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.045.
3. Kidak R, Ince NH. Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: a case study with phenol. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 146: 630-635.
4. Leitao AL, Duarte MP, Oliveira JS. Degradation of phenol by a halo tolerant strain of penicillium chrysogenum. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2007; 59: 220-225.
5. Azevedo EB, Neto FRDA, Dezotti M. Lumped kinetics and acute toxicity of intermediates in the ozonation of phenol in saline media. *Journal of Hazardous Materials* 2006; 128: 182-191.
6. Azevedo EB, Neto FRDA. TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol in saline media: lumped kinetics, intermediates, and acute toxicity. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004; 54: 165-173.
7. Idris A, Sade K. Degradation of phenol in wastewater using anolyte produced from electrochemical generation of brine solution. *Global Nest* 2002; 4: 139-144.
8. Pimentel M, Oturan N, Dezotti M, M.A Oturan. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008; 83: 140-149.
9. Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments *Hazardous materials*. 2008; 160:265.
10. Manojlovic D, Ostojic DR, Obradovic BM, Kuraica MM, Krsmanovic VD, Puric J. Removal of phenol and chlorophenols from water by new ozone generator. 2006.
11. Roostaei N, Handan Tezel F. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Environmental Management* 2004; 70: 157-164.
12. F.A. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, O. Hayajneh. Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental Pollution* 2000; 107: 391-398.
13. Rozic Q, Abdulhameed R. Adsorption of phenol by activated carbon from Aqueous solution. *Chemosphere* 2005; 34: 254 – 271.
14. JH. Potgieter, S. Bada, SS. Potgieter, Adsorptive removal of various phenols from water by South African coal fly ash, private Bag x3. 2003; 32: 254 – 271.
15. Rey-May L, Shih Hsiung C, Mu-Ya H, Chin-Shan H, Juin-Yih L. Fe(III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution, *Chemosphere* 2005; 59: 117-125.
16. Gianneto G, Montes A, Rodríguez G. Zeolitas Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, *Innovación Tecnológica. Facultad de Ingeniería UCV, Caracas* 2000; 305.
17. Noroozifar M, Khorasani-Motlagh M, Gorgij M.N, Naderpour H.R. Adsorption behavior of Cr(VI) on modified natural zeolite by a new bolaform N,N,N,N,N,N-hexamethyl-1,9-nonanediammonium dibromide reagent. *Hazardous Mater* 2008; 155: 566-71.
18. Rau I, Gonzalo A., Valiente M., Arsenic(V) adsorption by immobilized iron mediation: Modeling of the adsorption process and influence of interfering anions. *React. Funct. Polym.* 2003; 54: 85-94.

19. Zeng L, A method for preparing silica- containing iron (III) oxide adsorbent for arsenic removal. *Water Res.* 2003; 37: 4351- 4358.
20. Wang S, Gong W, Liu X, Gao B, Yue Q. Removal of fulvic acids using the surfactant modified zeolite in a fixed-bed reactor. *Separation and Purification Technology* 2006; 51: 367–373.
21. ASTM, Designation: D2972 - 88. Standard test method for GAC. 2003; 11(1): 396-405.
22. Anirudhan T.S et al. Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters. *Applied Clay Sciences.* 2007; 276-281.
23. Capasso S et al. Sorption of humic acid on zeolitic tuff: a preliminary investigation .*Applied Clay Science* 2005; 159-165.
24. Wang S et al. Removal of fulvic acids from aqueous solution via surfactant modified zeolite. *J. Chem.Res .* 2006.
25. Ghanizadeh Gh Asgari G.h. Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal. *Reac Kinet Mech Cat* 2010; 100:481-485.
26. AWWA, APHA. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater. 21 th edition, 2005.
27. Varghese S, Vinod V.P. kinetic and equilibrium characterization of phenols adsorption onto a novel activated carbon in water treatment. *indian journal of chemical technology* 2004; 11: 825-833.
28. Qadeer R. A Study of the Adsorption of Phenol by Activated Carbon from Aqueous Solutions. *Turk J Chem.* 2002; 26: 357 -361.

Archive of SID

Study on phenol removing by using modified zeolite (Clinoptilolite) with FeCl₃ from aqueous solutions

Ghorban Asgari¹, Abdolmotaleb Sidmohammadi², Afshin Ebrahimi³,
Zahra Gholami⁴, Edris Hoseinzadeh⁵

Abstract

Background: Several industries including petroleum refineries, petrochemical plants, olive oil mills, pesticide manufacturing, and oil field activities generate waste streams containing significant amounts of phenol and its derivatives. Since phenol is classified as a toxic and priority hazardous compound, it is required to be degraded prior to discharging the contaminated streams to the environment. The purpose of this research was to study the phenol removal by using modified zeolite (Clinoptilolite) by FeCl₃ from aqueous solutions.

Methods: The prepared zeolite was crushed and pulverized by standard ASTM sieves with a range of mesh 20 (0.85 mm). The chemical composition and the surface area were analyzed using X-ray diffraction (XRF) and N₂ gas via BET isotherm and Belsorb software. In this study, different parameters included pH (3, 7, 12), the initial concentration of phenol (25- 200 mg/L), the contact time (20-240 min) and the amount of modified zeolite (0.25-3 g / 250 cc) which carried out in a batch reactor were examined. The concentration of Phenol was measured by the photometric method (500 nm).

Findings: The results of this study indicated that increasing of the primary concentration of phenol, the adsorbent dose, and pH (3 to 12) would lead to increasing of adsorption/removal of phenol. Equilibration of phenol adsorption was reached at lapse of 100 min and optimum pH for adsorption of phenol with zeolite found in 3. Adsorption of phenol with zeolite complying with Langmuir isotherm ($R^2=0.98$).

Conclusion: The results of the study show that modified pumice can be used effectively in removing phenol. The removal efficiency of phenol in higher pH is more than lower pH. Also, due to the low price of the pumice and its simple modification, it can be used to remove hazardous materials in water and wastewa.

Key words: Phenol, Adsorption, Modified Zeolites, Clinoptilolite.

1- Faculty Member, Department of Environment Health Engineering, School of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

2- Faculty Member, Department of Environment Health Engineering, School of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran (Corresponding Author) Email: Sidmohamadi@umsha.ac.ir

3- Assistant Professor, Environment Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran.

4- BSc of Environment Health, School of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

5- MSc of Environment Health, School of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.