

علوم و تکنولوژی محیط زیست ، دوره دهم، شماره چهار، ویژه نامه زمستان ۸۷

بررسی جذب فنل از آب آلوده به کمک کربن فعال و کربن پوست بادام و گردو

محسن سعیدی^۱

سید پژواک پژوهش فر^۲ (عهده دار مکاتبات)

Pejvak_pajooheshfar@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۸۶/۱۰/۲۴

تاریخ دریافت: ۸۶/۸/۱۰

چکیده

جذب سطحی به عنوان یک فرآیند موثر در تصفیه نهایی مواد آلی به شمار می رود. تحقیق حاضر شامل بررسی کاربرد سه ماده کربن گرانولی فعال (GAC)، کربن پوست بادام (ASC) و کربن پوست گردو (WSC) به عنوان جاذب جهت حذف فنل از آب آلوده می باشد. روش های آزمایشگاهی جهت دستیابی به ایزوترم های تعادلی و بهترین شرایط جذب به کار گرفته شده است. نمودارهای تعادلی برای GAC به ترتیب دارای ضریب همبستگی ۰/۹۹ و ۰/۹۹، برای ASC ۰/۹۲ و ۰/۹۶ و در مورد WSC ۰/۹۳ و ۰/۹۵ در ایزوترم های فرنرندلیچ و لانگموور می باشد که نشان دهنده تطابق قابل قبولی است. بازده حذف نهایی در جاذب GAC دارای ۹۹/۸۷٪، در جاذب ASC دارای ۹۱/۳۶٪ و در جاذب WSC برابر با ۷۸/۱۷٪ حذف فنل است. بیشترین بازده حذف فنل در pH اولیه ۲، مقدار جاذب ۲۰ g/L و زمان تماس ۳ ساعت برای هر سه جاذب به دست آمد.

واژه های کلیدی: جذب سطحی، کربن فعال، کربن پوست بادام، کربن پوست گردو، ایزوترم جذب، فنل

۱- استادیار، گروه آب و محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- کارشناس ارشد مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران

مقدمه

تخلیه فنل به آب های سطحی، مصارف کشاورزی و آبیاری 1 mg/L و برای تخلیه به چاه جذب ناچیز می باشد (۹). بنابراین، حذف فنل از فاضلاب های صنعتی قبل از تخلیه به جریان های آبی ضروری به نظر می رسد. روش های مختلفی مانند جذب سطحی، کاهش بیولوژیکی هوازی و بی هوازی، اکسیداسیون با ازن و تبادل یونی در رزین ها وجود دارد. حذف مواد آلی محلول (نظیر فنل) از آب و فاضلاب آلوده به کمک جذب سطحی با کربن فعال امکان پذیر است. خصوصیت برجسته این روش تصفیه و حذف در مقایسه با تصفیه بیولوژیکی آن است که کربن فعال توانایی حذف اکثریت فرم های مواد آلی را دارد. به علاوه، بازده حذف در طی شرایطی مانند سمیت، که اکثراً بازدارنده تصفیه بیولوژیکی می باشد، در جذب سطحی توسط کربن فعال کاهش نمی یابد و متوقف نمی گردد (۱۰). اگرچه در سال های اخیر تحقیقات در مورد حذف فنل به روش بیولوژیکی با اصلاحاتی در فرآیند تصفیه فاضلاب، پیشرفت چشمگیری داشته، در حدی که قابلیت حذف فنل با این روش تا غلظت های بالا نیز گزارش شده است (۱۱). انواع روش های جذب سطحی توسط کربن فعال در صنعت به دو صورت ناپیوسته^۵ و جریان دایمی یا پیوسته (ستون جذب) می باشد که در این تحقیق از روش ناپیوسته بهره گرفته شده است.

با توجه به اهداف در نظر گرفته شده در این تحقیق، شرایط عملیاتی آزمایش ها تغییر داده شده که این تغییرات شامل: مقدار اولیه جاذب، زمان تماس و pH اولیه نمونه ها است. پس از به دست آمدن نتایج آزمایش ها، تطابق ایزوترم های فرندلیچ و لانگمور با نتایج به دست آمده مورد بررسی قرار گرفت و علاوه بر این، بازده حذف فنل در شرایط مختلف برای جاذب های مورد استفاده در این تحقیق مقایسه گردید.

منابع عمده تولید ترکیبات فنل، صنایع و کارخانجات نظیر رزین سازی ها، پتروشیمی، پالایشگاه های نفت، پلاستیک و چرم سازی، نقاشی، داروسازی، صنعت فولاد و آفت کش ها می باشد. سایر منابع تولیدکننده فنل ننگه داری و تعمیرگاه های هواپیماها، کارخانه های ذوب فلز و ریخته گری، پارچه بافی (اکثراً پارچه آرلن^۱)، شوینده^۲ های هوای آمونیاک دار در صنایع تولید کاغذ، کارخانه های اصلاح و احیای لاستیک و کائوچو، کار با نیتروژن، کارگاه های جوراب بافی و صنایع تولیدکننده فایبرگلاس است (۳-۱). تحقیقات نشان دهنده حضور ترکیبات آلی نظیر فنل ها در آب های زیر زمینی است (۴). فنل یک هیدروکربن آروماتیک و از مشتقات بنزن بوده؛ حلالیت بسیار بالایی در آب دارد و در طبیعت بسیار سمی است. این ماده بی رنگ، رطوبت پذیر و کریستالی است که در اثر اکسیداسیون در هوا به رنگ صورتی در می آید. پس از حل شدن در آب خاصیت بسیار کم اسیدی به آب می دهد. حلالیت آن در آب $93 \text{ تا } 98 \text{ g/L}$ (بسته به درجه حرارت آب (۲۰ تا ۲۵ درجه سانتی گراد) و نقطه جوش آن ۱۸۱ درجه سانتی گراد می باشد. فنل ها خصوصیات اسیدی ضعیفی دارند. وزارت جنگل ها و محیط زیست^۳ (MOEF) دولت هند و آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA)، فنل را به عنوان یک ماده آلوده کننده در فهرست های خود قرار داده اند (۱، ۶و۵)

از آن جا که فنل ماده ای سمی بوده و در عین حال کاهش و حذف بیولوژیکی آن بسیار مشکل می باشد، لذا حدود سخت گیرانه ای برای تخلیه مواد فنل دار به محیط زیست در نظر گرفته شده است. MOEF غلظت حداکثر 1 mg/L برای خروجی صنایع به آب های سطحی و سازمان بهداشت جهانی^۴ (WHO) غلظت بیشینه 0.01 mg/L در آب آشامیدنی را در نظر گرفته اند (۷و۸). استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایران برای تخلیه فنل به این شرح است: حداکثر غلظت مجاز

¹ - Orlon

² - Scrubber

³ - Ministry of Environment and Forests, MOEF

⁴ - World Health Organization, WHO

⁵ - Batch-type

مواد و روش های آزمایش

۱- جاذب ها

در سال های اخیر استفاده از جاذب های کم هزینه و متنوع به جای کربن فعال تجاری مورد توجه محققان قرار گرفته است. در این تحقیق نیز با توجه به رونق کشاورزی در نقاط مختلف کشور و تنوع محصولات زراعی و باغی، استفاده از زایدات جانبی تولیدی در این بخش برای حذف آلودگی ها از آب های آلوده مدنظر قرار گرفته است. به همین منظور، کربن تهیه شده از پوست بادام و گردو برای جذب فنل از آب آلوده مورد استفاده قرار گرفته و قدرت جذب و بازده حذف فنل این جاذب ها در شرایط عملیاتی مختلف با کربن فعال دانه ای با کیفیت آزمایشگاهی GAC که از محصولات شرکت مرک (Merck) آلمان انتخاب گردیده مقایسه شده است. برای تهیه کربن از پوست بادام و گردو، در ابتدا هریک از پوست های مورد نظر تا حد امکان خرد شده و در کوره به مدت یک ساعت تحت دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد به کربن تبدیل گردیده است. این روش تهیه کربن از مواد در سایر تحقیقات نیز به طور تقریباً مشابه مورد استفاده قرار گرفته است (۵، ۱۲ و ۱۷). کربن حاصل، پس از خرد کردن با هاون چینی به کمک الک های مش^۱ استاندارد ۲۰ و ۱۰۰ الک گردید تا قطر دانه های کربن باقی مانده بین دو الک در محدوده ۰/۸۵-۰/۱۵ میلی متر باشد (۸، ۱۴، ۱۸، ۱۹ و ۲۰). به منظور آن که انجام مقایسه میان قدرت جذب کربن حاصل از پوست بادام و گردو با GAC در شرایطی یکسان از نظر کلیه خصوصیات جاذب ها صورت پذیرد، کربن فعال موجود نیز پس از خرد کردن و الک شدن، در همان محدوده اندازه ذرات قرار گرفت. خصوصیات جاذب های به کار رفته در این تحقیق در جدول ۱ آمده است.

سطح ویژه و حجم تخلخل های بسته جاذب ها به کمک آزمایش BET^۲ با دستگاه Gemini 2375 شرکت Micromeritics آمریکا و چگالی ذرات با دستگاه پیکنومتر AccuPyc 1330 همان شرکت و در پژوهشگاه مواد و انرژی

انجام شده است. همان گونه که پیشتر ذکر شد، سطح ویژه یکی از پارامترهای تعیین کننده توانایی جذب ماده جاذب می باشد، چرا که هر قدر سطح ویژه ماده بیشتر باشد، ماده دارای خلل و فرج بیشتر و در نتیجه سطح تماس بالاتری با ماده جذب شونده خواهد داشت. جهت مشخص شدن فازهای کریستالی جاذب ها، آزمایش XRD^۳ نیز بر روی هر جاذب انجام گرفته که از آن جا که نمودارها دارای اکستریم های مشخصی نیست، لذا چنین نتیجه گیری می شود که مواد جاذب این تحقیق آمرف می باشد.

۲- فنل

فنل مصرف شده برای تولید غلظت مشخصی از آلودگی در آب از شرکت مرک آلمان و به صورت جامد، با درجه خلوص ۹۹/۹٪، جرم مولکولی ۹۴/۱۱ g/mol و تهیه شده برای آنالیزهای دقیق آزمایشگاهی می باشد. غلظت اولیه فنل در کلیه نمونه ها ۱۰۰ mg/L تنظیم گردیده است.

۳- روش تهیه نمونه های آلوده به فنل

برای تهیه نمونه های آب آلوده به فنل از حل کردن فنل جامد تولیدی شرکت مرک آلمان در آب مقطر که به وسیله دستگاه آب مقطر گیری Merit W4000 ساخت انگلیس تولید شده، بهره گرفته شده است. از آن جا که فنل ماده فراری می باشد، محلول استوک تهیه شده برای آزمایش به مقدار لازم برای هر سری آزمایش تهیه شده و نمونه ها پس از آزمایش جذب سطحی حداکثر تا ۴ ساعت جهت تعیین غلظت نهایی فنل قرائت شده اند. این مساله در متد شماره ۸۰۴۷ دستگاه اسپکتروفوتومتر مربوط به قرائت غلظت فنل (کارخانه HACH آمریکا مدل DR/4000U) نیز تاکید شده است.

^۱ - Mesh

^۲ - Brunauer, Emmett and Teller Technique, BET

^۳ - X-ray Diffraction, XRD

دستگاه اسپکتروفوتومتر موجود در آزمایشگاه و براساس متد ۸۰۴۷ که تحت لیسانس آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) و براساس متد ۴۲۰/۱ آن تنظیم گردیده؛ استفاده شده است (۲۷). کلیه مواد جامد با ترازوی دیجیتال شرکت Acculab آمریکا توزین شده است. دقت این مدل ترازو تا ۴ رقم اعشار برحسب گرم می باشد. در ادامه به شرح سری های مختلف آزمایش ها پرداخته می شود و نتایج هر بخش ارایه می گردد.

۴-۱- تغییرات مقدار اولیه جاذب

هدف از تغییر مقدار اولیه جاذب، رسم ایزوترم های فرندلیچ و لانگمویر برای هر جاذب و یافتن مقدار اولیه جاذب با بیشترین بازده حذف فنل می باشد. بدین منظور با غلظت اولیه فنل در آب برابر با ۱۰۰ mg/L و زمان تماس ۳ ساعت با pH آب مقطر (۶/۷۰-۵/۹۱)، این آزمایش بر روی کربن فعال، کربن پوست بادام و کربن پوست گردو به صورت جداگانه انجام گرفته است. در ابتدا از محلول استوک ۱۰۰ mg/L آب آلوده به فنل، ۳۰۰ میلی لیتر برداشته شد و با تقسیم مساوی آن، ۶ نمونه ۵۰ میلی لیتری از این محلول در شش ارلن ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به ترتیب به پنج بشر مقدار ۰/۲۵، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ و ۱ گرم از جاذب موردنظر برای آن سری از آزمایش افزوده شد؛ به گونه ای که غلظت جاذب در پنج بشر به ترتیب ۵، ۶، ۸، ۱۰ و ۲۰ گرم در لیتر باشد. بشر ششم بدون افزودن جاذب به عنوان شاهد^۲ در آزمایش ها در نظر گرفته شده تا اثرات محیط و شرایط آن، جدای از اثر جاذب در جذب فنل مشخص گردد. ایزوترم های فرندلیچ و لانگمویر برای این سری از نمونه ها رسم و مقایسه گردید. به منظور بررسی دقیق تر روند حذف فنل توسط جاذب ها، پنج نمونه دیگر در سری جداگانه ای با مقدار جاذب ۰/۲۵، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم در ۵۰ میلی لیتر نیز با همان شرایط عملیاتی ذکر شده تحت آزمایش قرار گرفته که غلظت جاذب در این سری ۰/۵، ۱، ۲، ۳ و ۴ گرم در لیتر می باشد. انتخاب این مقادیر برای غلظت جاذب ها در

جدول ۱- خصوصیات جاذب ها

پارامتر	کربن فعال	کربن بادام	کربن پوست گردو
سطح ویژه (m ² /g)	۸۹۱/۱۷۴۵	۱۴/۴۹۰۵	۶/۱۸۲۷
سطح ویژه تک نقطه ای ^۱ (m ² /g)	۹۴۲/۸۱۳۴	۱۶/۹۰۳۱	۶/۴۰۴۹
چگالی (g/cm ³)	۲/۱۰۶۰	۱/۷۲۵۶	۱/۷۳۱۴
رطوبت (%)	ناچیز	ناچیز	ناچیز
اندازه ذرات (mm)	۰/۱۵-۰/۸۵	۰/۱۵-۰/۸۵	۰/۱۵-۰/۸۵
حجم تخلخل های بسته ^۲ (cm ³ /g)	۰/۴۸۷	۰/۱۶۶۳	۰/۰۰۳۱

۴- روش انجام آزمایش ها

با توجه به اهداف در نظر گرفته شده در این تحقیق، شرایط عملیاتی آزمایش ها تغییر داده شده که این تغییرات شامل: مقدار اولیه جاذب، زمان تماس و pH اولیه نمونه ها می باشد. در هر نمونه ۵۰ میلی لیتر محلول آب مقطر با غلظت خاصی از فنل مورد استفاده قرار گرفته است (۱، ۸، ۱۲، ۱۳، ۲۱-۲۶). نمونه ها به مدت ۳ ساعت و با سرعت متوسط ۱۶۰ دور در دقیقه در تماس با جاذب قرار گرفته و با همزن ویبراتوری شرکت Gallenkamp انگلیس هم زده شده است. pH اولیه نمونه ها به جز در حالت اثر تغییرات pH، در محدوده آب مقطر (۶/۷۰-۵/۹۱) بوده است (۱، ۲، ۸، ۱۲، ۲۲). پس از گذشت زمان تماس ذکر شده دستگاه همزن خاموش شده و نمونه ها خارج می شود. pH نهایی هر نمونه اندازه گیری شده و سپس به کمک صافی استاندارد Whatman No.1 ساخت کشور انگلیس، نمونه ها صاف می شود. pH مورد استفاده، مدل Cyberscan pc 510 ساخت کشور سنگاپور بوده است. جهت قرائت غلظت فنل در نمونه ها، از

^۱ - Single Point Surface Area

^۲ - Total Pore Volume

^۳ - Blank

بوده است. pH اولیه نمونه ها در هر سری از آزمایش ها و برای هر جاذب، ۲، ۳، ۴، ۵، ۷ و ۹ تعیین شده، این pH به کمک اسید سولفوریک (H_2SO_4) و هیدروکسید سدیم (NaOH) در نمونه ها تغییر یافته و توسط pH متر تنظیم شده است (۱۲، ۱۷ و ۳۱). این مواد ساخت شرکت مرک آلمان می باشد. اسید سولفوریک برای کم کردن pH و هیدروکسید سدیم برای افزایش pH نمونه ها مورد استفاده قرار گرفته است. سایر مراحل آزمایشگاهی همانند قبل انجام یافته است.

۵- نتایج و بحث

پس از آن که نتایج آزمایش های مختلف بر روی نمونه ها به دست آمد، بررسی و مقایسه آن ها و یافتن مقدارهای با بیشترین بازده در حذف فنل برای هر یک از جاذب ها انجام گرفت. برای تسهیل مرور نتایج، ابتدا به تفکیک شرایط متفاوت آزمایش و پس از آن در بخش تفسیر و جمع بندی به صورت کلی، آن ها را از نظر می گذرانیم.

۵-۱- نتایج آزمایش های تغییر مقدار اولیه جاذب

همان گونه که پیش از این گفته شد، هدف از انجام این سری از آزمایش ها یافتن غلظت مناسب از جاذب مورد نظر جهت انجام سری های بعدی آزمایش ها (زمان تماس و pH اولیه) و پس از آن قابلیت حذف فنل از آب آلوده توسط جاذب ها بوده است. ایزوترم های فرندلیچ و لانگمور برای نتایج آزمایش های هر جاذب و نمودار بازده حذف در اثر تغییر مقدار اولیه آن ها، رسم گردیده است. ملاحظه می شود بازده حذف فنل با افزایش مقدار اولیه جاذب، افزایش یافته و کربن فعال با بیشترین بازده حذف ۹۹/۸۷٪ برابر با، بالاترین میزان حذف فنل را داشته و کربن پوست بادام با ۹۱/۳۶٪ و کربن پوست گردو با ۷۸/۱۷٪ در رتبه های بعدی قرار دارند. نتایج نشان می دهد که جاذب کربن پوست بادام بازده حذف مناسبی داشته و می تواند جایگزین کربن فعال گردد. علاوه بر این، با افزایش مقدار اولیه جاذب های تهیه شده و بهتر کردن شرایط تولید آزمایشگاهی و از همه مهم تر فعال سازی این جاذب ها با عبور گازهای نیتروژن، دی اکسید کربن و بخار آب از درون آن ها و دیگر

نمونه های آزمایشگاهی براساس مقالات تحقیقی مرتبط بوده است (۲۸ و ۲۱، ۱۲، ۱۳، ۱۶، ۱۸، ۱۹، ۲۳، ۲۵، ۳۰ و ۲۸).

۴-۲- تغییرات زمان تماس

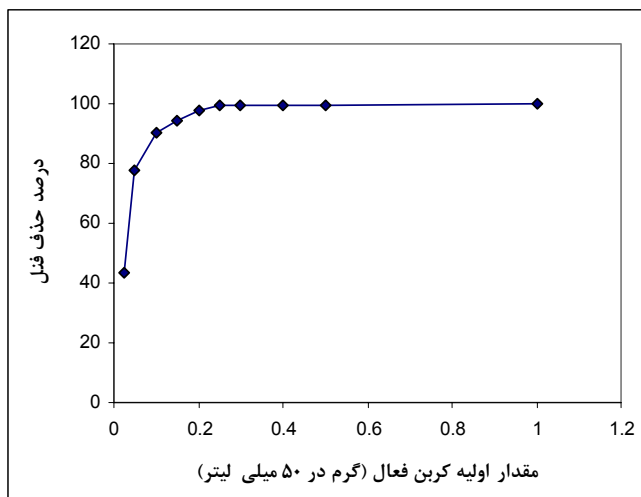
آزمایش های تغییرات زمان تماس نمونه ها با جاذب، برای هر سه جاذب (کربن فعال، کربن تهیه شده از پوست بادام و گردو) انجام گرفته است. در این سری از آزمایش ها، غلظت جاذب کربن فعال ۵ g/L و برای کربن های تهیه شده از بادام و گردو ۱۰ g/L انتخاب شده است. این بدان معناست که به هر نمونه ۵۰ میلی لیتری برای آزمایش های جاذب کربن فعال ۰/۲۵ گرم و برای آزمایش های کربن های تهیه شده از بادام و گردو ۰/۵ گرم از جاذب اضافه شده است. غلظت فنل در کلیه نمونه ها ثابت و ۱۰۰ mg/L بوده است. لازم به ذکر است که مقدار جاذب با بیشترین میزان حذف فنل از آزمایش های سری قبل برای هر سه جاذب ۲۰ g/L به دست آمد اما به دلیل حذف ۱۰۰ درصدی فنل در برخی آزمایش ها نظیر تغییر pH اولیه، مقادیر ذکر شده به عنوان مقدار جاذب در آزمایش های بعدی انتخاب گردید تا امکان بررسی و مقایسه نتایج وجود داشته باشد. pH اولیه نمونه ها نیز همانند سری های قبلی آزمایش ها برابر با pH آب مقطر و در محدوده ۵/۹۱-۶/۷۰ می باشد. زمان های تماس نمونه ها با جاذب ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه انتخاب شده است. یک نمونه نیز به عنوان شاهد با احراز تمامی شروط، اما بدون اضافه کردن جاذب و با زمان تماس ۱۸۰ دقیقه در هر سری از آزمایش ها اضافه می گردد. در انتها نمونه ها مراحل آماده سازی و پس از آن قرائت با دستگاه اسپکتروفوتومتر را گذراندند.

۴-۳- تغییرات pH اولیه

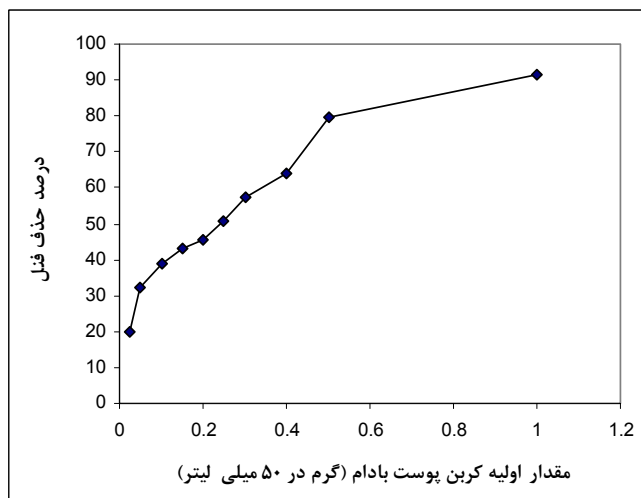
در این سری از آزمایش ها، اثر تغییر pH اولیه نمونه ها در میزان حذف فنل مورد بررسی قرار گرفته است. مقدار جاذب برای نمونه های کربن فعال ۵ g/L و برای نمونه های کربن تهیه شده از پوست بادام و گردو ۱۰ g/L، غلظت اولیه فنل در تمامی نمونه ها ۱۰۰ mg/L و زمان تماس نمونه ها ۳ ساعت

مورد استفاده ۲۰ g/L به دست آمده است. نتایج حاصل از حذف فنل به کمک جاذب های مختلف در نمودارهای ۱ تا ۳ آورده شده است.

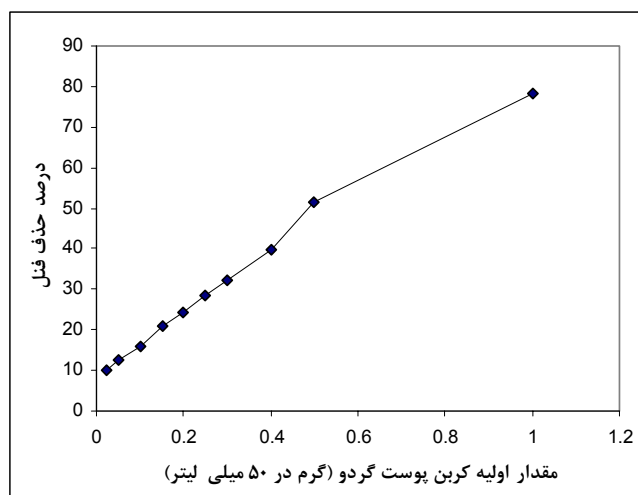
ملاحظات، می توان قابلیت حذف جاذب های ذکر شده را بالاتر برد تا جایگزین بهتری برای کربن فعال باشند. مقدار اولیه جاذب با بیشترین بازده حذف فنل در هر سه جاذب



نمودار ۱- اثر مقدار اولیه کربن فعال بر میزان حذف فنل



نمودار ۲- اثر مقدار اولیه کربن پوست بادام بر میزان حذف فنل

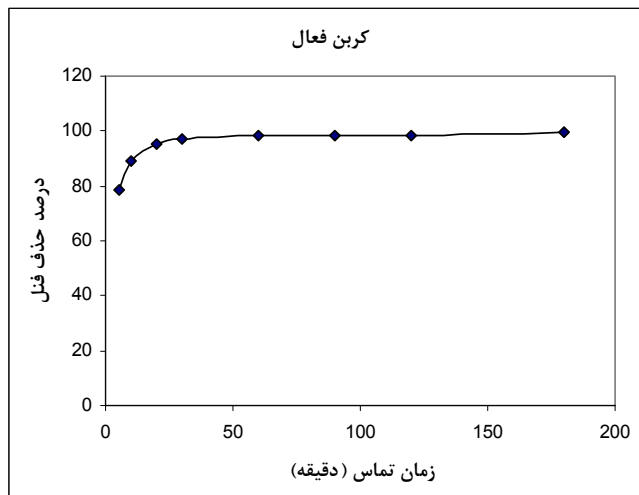


نمودار ۳- اثر مقدار اولیه کربن پوست گردو بر میزان حذف فنل

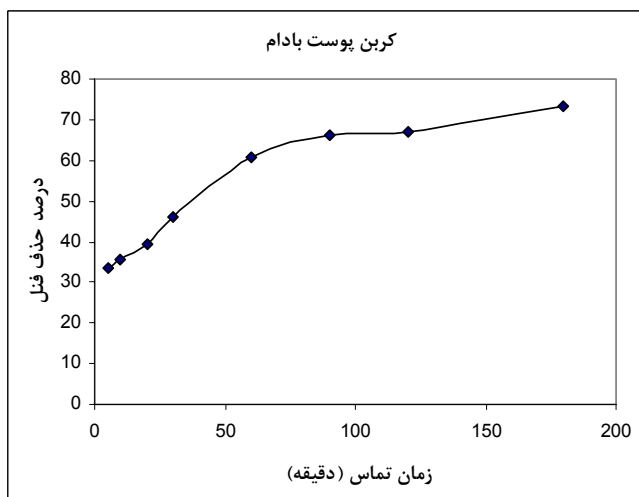
۵-۲- نتایج آزمایش های تغییرات زمان تماس

در این سری از آزمایش ها تغییرات زمان تماس مورد بررسی قرار گرفته است. این بررسی زمان رسیدن به تعادل بین جاذب و ماده جذب شونده را به ما می دهد. در این آزمایش ها نیز مانند سری های قبلی، pH نهایی نمونه ها نیز اندازه گیری شده است. بالاترین زمان تماس ۱۸۰ دقیقه در نظر گرفته شده و براساس مقادیر جذب در زمان های مختلف، زمان رسیدن به تعادل به دست آمده است. ملاحظه می شود با افزایش زمان تماس نمونه ها با جاذب، میزان حذف فنل افزایش می یابد. به علاوه در زمان های تماس اول سرعت جذب بالاتر می باشد. حداکثر میزان حذف فنل توسط کربن فعال، کربن پوست بادام و کربن پوست گردو در زمان تماس ۱۸۰ دقیقه و به ترتیب ۹۹/۲۹، ۷۳/۱۵ و ۴۶/۹۳٪ می باشد. نمودارهای ۴ تا ۶ روند حذف فنل با افزایش زمان را نشان می دهد.

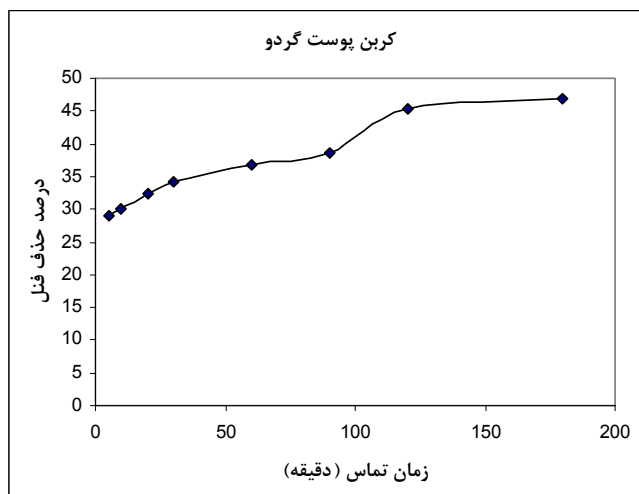
همان گونه که مشاهده می شود نمودارهای ۲ و ۳ در انتهای خود کاملاً حالت افقی پیدا نکرده اند. بنابراین می توان با افزایش مقدار اولیه آن ها به بازده بالاتری در حذف فنل و رسیدن به استانداردهای تخلیه و میزان حذف جاذب کربن فعال رسید. در تحقیقی خاکستر بادی و کربن فعال تجاری و آزمایشگاهی در جذب سطحی فنل از آب آلوده مورد استفاده قرار گرفته است. در نتایج این تحقیق همانند تحقیق حاضر با افزایش مقدار جاذب از ۱ به ۱۰ گرم در لیتر، بازده حذف فنل با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L، در خاکستر بادی از حدود ۶۰٪ به ۹۷٪، در کربن فعال تجاری از ۴۰ به ۸۸٪ و در کربن فعال آزمایشگاهی از ۶۵ به ۹۸٪ افزایش داشته است (۱).



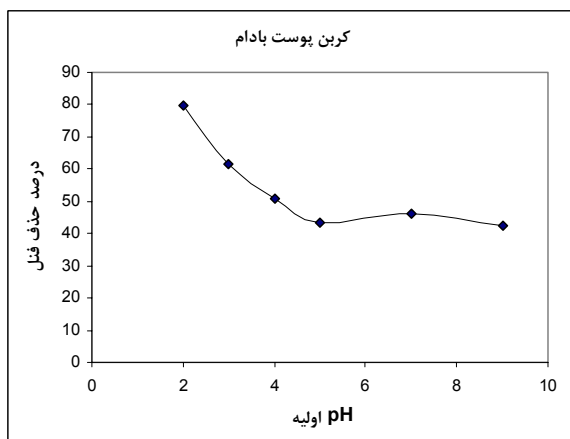
نمودار ۴- اثر تغییرات زمان تماس بر میزان حذف فنل توسط کربن فعال



نمودار ۵- اثر تغییرات زمان تماس بر میزان حذف فنل توسط کربن پوست بادام

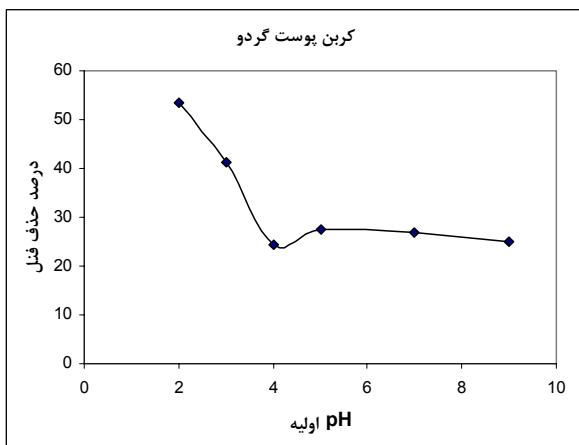


نمودار ۶- اثر تغییرات زمان تماس بر میزان حذف فنل توسط کربن پوست گردو



نمودار ۸- اثر pH اولیه بر میزان حذف فتل توسط کربن

پوست بادام



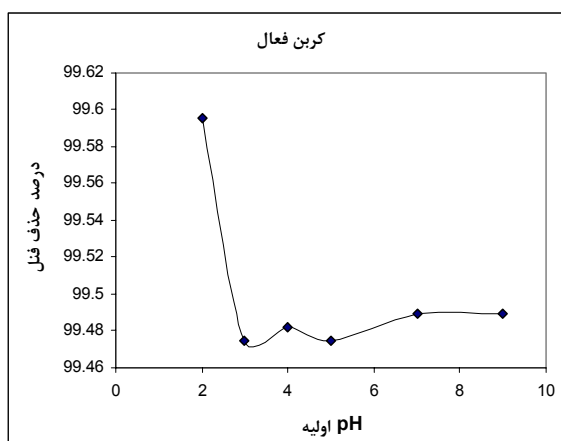
نمودار ۹- اثر pH اولیه بر میزان حذف فتل توسط کربن

پوست گردو

از نمودارها ملاحظه می شود که زمان رسیدن به تعادل در تماس با جاذب کربن فعال ۳۰ دقیقه و برای تماس با جاذب های کربن پوست بادام و گردو ۱۸۰ دقیقه است. این مطلب از جایی که نمودارها به سمت خط افقی نزدیک می شوند به دست آمده است. در تحقیقی از کربن فعال تهیه شده از خاک اره درختی از مناطق حاره ای در جذب فتل استفاده شده (۱۷) که با افزایش زمان تماس نمونه ها از ۲۵ به ۱۸۰ دقیقه (غلظت فتل: ۱۰۰ mg/L، مقدار جاذب: ۵ g/L)، بازده حذف فتل از ۳۶٪ به ۶۳٪ افزایش داشته است.

۳-۵- نتایج آزمایش های تغییرات pH اولیه

آخرین سری آزمایش ها بر روی آب آلوده به فتل برای شناخت شرایط مختلف جذب سطحی در این تحقیق، تغییر pH اولیه نمونه ها می باشد. پس از انجام آزمایش و آنالیزهای ذکر شده، نتایج به دست آمده و ملاحظه می شود که تغییرات pH اولیه روند یکسانی در حذف فتل اعمال نمی کند؛ ولی در هر سه جاذب مورد مطالعه، بیشترین حذف در محیط کاملاً اسیدی و در pH اولیه ۲ اتفاق افتاده است. البته مشخص است که با افزایش pH اولیه در نمونه ها، بازده حذف فتل کاهش می یابد. نمودارهای (۷) تا (۹) نمایش دهنده مطالب ذکر شده است.



نمودار ۷- اثر pH اولیه بر میزان حذف فتل توسط کربن

فعال

در پژوهشی علمی از جاذب های ارزان قیمت (کربن پوست نارگیل) برای مقایسه با کربن فعال در حذف ترکیبات فنلی استفاده شده است (۲۷). با غلظت ثابت هر دو جاذب (۵ g/L)، در اثر تغییر pH اولیه نمونه ها از ۱ به ۱۲ و ثابت بودن سایر شرایط (زمان تماس ۲۱۰ دقیقه، مقدار جاذب کربن پوست نارگیل ۵ g/L و غلظت اولیه ترکیبات فنلی ۵۰ mg/g)، مقدار فنل جذب شده از حدود ۵۰ mg/g به ۸ mg/g کاهش یافته است. ملاحظه می شود که تمام نتایج پژوهش های ذکر شده، همانند تحقیق حاضر است.

۴-۵- مدل های ایزوترم فرندلیچ و لانگموور برای آزمایش های انجام یافته

در این بخش میزان تطابق نتایج به دست آمده از آزمایش های انجام گرفته، با مدل های ایزوترم جذب سطحی فرندلیچ

$$\left(\frac{x}{m} = \frac{abc_e}{1 + ac_e}\right) \text{ و } \left(\frac{x}{m} = KC_e^{1/n}\right) \text{ لانگموور (بررسی}$$

گردیده است. همچنین مقادیر هر یک از پارامترهای ایزوترم های مذکور، برای آزمایش های جذب، محاسبه شده که نتایج آن در جدول ۲ ارائه شده است. در معادلات فوق، a ، b ، K و $1/n$ ثابت های ایزوترم ها بوده، C_e غلظت نهایی فنل

در نمونه ها و $\frac{x}{m}$ مقدار فنل جذب شده در واحد جرم جاذب

بر حسب میلی گرم بر گرم می باشد. مقدار b در ایزوترم لانگموور بر حسب میلی گرم بر گرم، نشان دهنده بیشترین قدرت جذب مورداستفاده است.

در مورد کاهش جذب سطحی فنل در اثر افزایش pH، توضیحاتی ارائه می گردد: pH محلول بر شارژ الکتریکی سطح ماده جاذب براساس درجه یونیزاسیون و گوناگونی آلاینده های موجود در محلول، اثر می گذارد. تغییر در pH بر فرآیند جذب سطحی در طی تجزیه و گسستگی گروه های وابسته، در سطوح فعال جاذب تاثیر می گذارد. در نتیجه این مساله منجر به تغییر در سینتیک واکنش جذب و خصوصیات تعادلی بین جاذب و ماده جذب شونده در فرآیند جذب سطحی می گردد. جذب سطحی گونه های مختلف آنیونی و کاتیونی بر روی چنین جاذب هایی، براساس رقابت جذب سطحی یون های H^+ و OH^- با ماده جذب شونده تعریف می شود. سطوح جذب آنیون ها را در pH پایین و در حضور یون های H^+ بهتر جذب می کند. در حالی که سطوح، با افزایش pH و حضور یون های OH^- برای جذب کاتیون ها فعال می گردد. جذب سطحی فنل با افزایش pH اولیه کاهش می یابد. فنل یک اسید ضعیف است که در pH بالا مقدار جذب آن در رقابت با OH^- محیط اسیدی بازنده بوده کاهش می یابد؛ چرا که سطوح مثبت جاذب، تمایل چندانی به جذب این یون فنلی نخواهد داشت و دلیل آن دفع الکترواستاتیکی است (۱). بنابراین مشخص می شود که چرا با افزایش اولیه pH در نمونه ها، میزان جذب کاهش می یابد. از طرفی همان گونه که در آنالیزها و نتایج دیده شد، با افزایش میزان جذب در نمونه ها در سایر آزمایش ها، pH نهایی نمونه افزایش یافته بود. این مسأله نیز احتمالاً به دلیل افزایش جذب سطحی یون $C_6H_5O^-$ فنل به سطوح دارای بار مثبت جاذب می باشد؛ چرا که وقتی میزان جذب افزایش می یابد، این فنل است که در رقابت با یون OH^- حاصل از آب برای خنثی کردن یون H^+ ضعیف حاصل از فنل جهت جذب به جاذب برنده شده و حضور یون OH^- در محلول، pH را بالا می برد.

جدول ۲- پارامترهای مدل های ایزوترم فرنرندلیچ و لانگمور برای جذب سطحی فنل با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L در دمای ۲۵ °C

پارامترهای ایزوترم ها برای جذب های مختلف فنل در دمای ۲۵ °C

جاذب	K_f	$1/n$	R^2
فرنرندلیچ			
کربن فعال	۲۹/۲۱	۰/۸۸۵۸	۰/۹۹۶۳
کربن پوست بادام	۱/۹۱۹	۰/۴۲۳	۰/۹۱۹۱
کربن پوست گردو	۱/۶۲۴۴	۰/۲۸۸	۰/۹۳۱۹
جاذب	b	a	R^2
لانگمور			
کربن فعال	۷۴/۰۷	۰/۵۳۳	۰/۹۹۷۶
کربن پوست بادام	۱۲/۶۱	۰/۰۶۶	۰/۹۶۴۵
کربن پوست گردو	۶/۶۵	۰/۰۶۶	۰/۹۴۵۷

بنابراین در مجموع می توان دریافت که جذب فنل به کمک جاذب های مورد استفاده در این پژوهش از هر دو مدل ایزوترم فرنرندلیچ و لانگمور به خوبی تبعیت می کند. در صورتی که مبنای تبعیت و تطابق ایزوترم ها تنها مقدار ضریب همبستگی باشد، ایزوترم لانگمور انتخاب خواهد شد.

تفسیر نتایج و جمع بندی

آزمایش های جذب سطحی توسط جاذب های کربنی بر روی نمونه های آب آلوده به فنل انجام گردید و نتایج حاصل از آن مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات شرایط عملیاتی شامل مقدار جاذب، زمان تماس نمونه ها و pH اولیه بود. بازده جذب سطحی فنل توسط جاذب های مورد استفاده در این تحقیق با افزایش مقدار جاذب در نمونه ها نسبت مستقیم دارد. با بالا بردن مقدار جاذب از ۰/۵ تا ۲۰ گرم در لیتر، بازده حذف فنل در کربن فعال، کربن پوست بادام و کربن پوست گردو به ترتیب از ۴۳/۴۸٪ به ۹۹/۸۷٪، از ۲۰/۱۲٪ به ۹۱/۳۶٪ و از ۱۰/۱۲٪ به ۷۸/۱۷٪ افزایش می یابد. در نتیجه در بازه آزمایش شده، مقدار جاذب با بیشترین بازده حذف فنل در هر سه جاذب ۲۰ g/L می باشد.

هنگامی که متغیر شرایط عملیاتی زمان تماس (اختلاط) نمونه ها بوده است (۱۸۰-۵ دقیقه)، شاهد افزایش بازده حذف

در تمامی حالت ها، معادلات از ضریب همبستگی (R^2) بسیار خوبی برخوردار است و این نشان دهنده هماهنگ بودن نتایج آزمایش های این تحقیق با مدل های ایزوترم های فرنرندلیچ و لانگمور می باشد. از طرف دیگر مقدار پارامتر $1/n$ در صورتی که بین ۱ تا ۰/۱ باشد نشان دهنده تبعیت مناسب از ایزوترم فرنرندلیچ و جذب سطحی مطلوب و خوب است (۱۷و۱۲) که در تمامی نتایج این تحقیق مشاهده می گردد. البته لازم به ذکر است که در هنگام ثابت بودن غلظت اولیه فنل در آزمایش ها، عوامل جداکننده ثابت بدون بُعد (r) تعریف شده که مقدار آن از رابطه $r = \frac{1}{1 + bC_0}$ به دست می آید (۳۲و۳۰) و در آن، b ثابت لانگمور و C_0 غلظت اولیه فنل در سری آزمایش می باشد. اگر $r > 1$ به دست آید، نوع ایزوترم لانگمور برای آن سری از آزمایش ها نامطلوب، برای $r = 1$ نوع خطی، در صورتی که $0 < r < 1$ باشد نوع مطلوب و اگر $r = 0$ باشد نوع ایزوترم برگشت ناپذیر می باشد. در آزمایش های این تحقیق، مقدار r برای نتایج ایزوترم های لانگمور محاسبه گردید که برای کربن فعال، کربن پوست بادام و کربن پوست گردو در حذف فنل از آب آلوده به ترتیب ۰/۰۱۹، ۰/۱۳۳ و ۰/۱۳۳ به دست آمده است. این مقادیر نشان دهنده مطلوبیت ایزوترم لانگمور برای آزمایش های این تحقیق است.

منابع

1. Srivastava V. C., Swamy M. M., Mall I. D., Prasad B., Mishra I. M., (2006) "Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics", *J. Colloids and Surfaces*, Vol.272, pp 89–104.
2. Ozkaya B., (2006) "Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models", *J. Hazardous Materials*, Vol.B129, pp 158–163.
3. Patterson J. W., (1985) "Industrial Wastewater Treatment Technology", Butterworth Publishers., Second Edition.
4. Investigation of potentially contaminated sites- Code of practice, British Standard, BS 10175:2001.
5. Dabrowski A., Podkoscielny P., Hubicki Z., Barczak M., (2005) "Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review", *Chemosphere J.*, Vol.58, pp 1049-1070.
6. Fawell J. K., Hunt S., (1988) "Environmental Toxicology: Organic Pollutants", Halsted Press, John Wiley & Sons, NY, p.398.
7. World Health Organization. International Standards for Drinking Water, Geneva, 1963, p.40.
8. Mukherjee S., Kumar S., Misra A. K., Fan M., "Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal", *Chem. Eng. J.* doi: 10.1016/j.cej.2006.10.030.

فنل و مقدار فنل جذب شده در واحد جرم جاذب بوده ایم. بازده حذف فنل توسط کربن فعال، کربن پوست بادام و کربن پوست گردو به ترتیب از ۷۸/۴۹٪ به ۹۹/۲۹٪، از ۳۳/۳۳٪ به ۷۳/۱۹٪ و از ۲۹/۰۵٪ به ۴۶/۹۳٪ افزایش یافته و مقدار فنل جذب شده نیز با همان ترتیب از ۱۷/۵۲ به ۲۲/۱۶ میلی گرم بر گرم، از ۳/۶ به ۷/۹ و از ۳/۱۲ به ۵/۰۴ میلی گرم بر گرم افزایش داشته است.

با تغییر pH اولیه نمونه ها (از ۲ تا ۹)، بازده حذف فنل و مقدار فنل جذب شده در واحد جرم جاذب کاهش یافته است. این کاهش در دو جاذب کربن پوست بادام و گردو شدیدتر است. لذا pH اولیه می تواند در بازده حذف فنل توسط این دو جاذب تاثیر داشته باشد. در جاذب کربن فعال بازده حذف فنل از ۹۹/۵۹٪ به ۹۹/۴۹٪ و مقدار فنل جذب شده از ۲۰/۲ به ۲۰/۱۷ میلی گرم بر گرم، در جاذب کربن پوست بادام بازده حذف فنل از ۷۹/۷۱٪ به ۴۲/۲۴٪ و مقدار فنل جذب شده از ۷/۷ به ۴/۰۸ و در جاذب کربن پوست گردو این مقادیر از ۵۳/۴۴٪ به ۲۴/۸۷٪ و از ۶/۰۶ به ۲/۸۲ میلی گرم بر گرم کاهش پیدا کرده است. pH عملیاتی برای هر سه جاذب در محدوده اسیدی بهتر از محدوده بازی بوده و مقدار pH اولیه بهینه برای کلیه جاذب ها ۲ می باشد. در کلیه نمونه های آزمایش شده، pH نهایی نسبت به pH اولیه افزایش یافته است که دلایل احتمالی آن توضیح داده شد. ایزوترم های فرنرندلیچ و لانگمویر برای نتایج آزمایش ها به صورت خطی رسم گردید که نتیجه آن مطلوبیت بسیار خوب هر دو ایزوترم برای نتایج به دست آمده بود.

بیشترین بازده برای جذب سطحی فنل از آب آلوده برای هر سه جاذب مورد استفاده با توجه به نتایج این تحقیق چنین می باشد: مقدار جاذب ۲۰ g/L، pH اولیه نمونه اسیدی و در شرایط ایده آل ۲ و زمان تماس (اختلاط) نمونه ها ۳ ساعت.

16. Kennedy L. J., Vijaya J. J., Kayalvizhi K., Sekaran G., "Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process", Chemical Engineering J., doi: 10.1016/j.cej.2007.01.009.
17. Mohanty K., Das D., Biswas M. N., (2005) "Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by $ZnCl_2$ activation", Chemical Engineering J., Vol.115, pp 121–131.
18. Hsieh Ch., Teng H., (2000) "Liquid-Phase Adsorption of Phenol onto Activated Carbons Prepared with Different Activation Levels", J. Colloid and Interface Science, Vol.230, pp 171–175.
19. Nevskaiia D. M., Santianes A., Munoz V., Guerrero-Ruiz A., (1999) "Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study", Carbon J., Vol.37, pp 1065–1074.
20. Kim G. W., Sohn M. H., Kim D. S., Sohn S. M., Kwon Y. S., (2001) "Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu^{2+} ion", J. Hazardous Materials, Vol.B85(3): pp 301-315.
21. Tziotziou G., Economou Ch. N., Lyberatos G., Vayenas D. V., (2007) "Effect of the specific surface area and operating mode on biological phenol removal using packed bed reactors", Desalination J., Vol.211, pp 128-137.
22. Nayak P. S., Singh B. K., (2007) "Removal of phenol from aqueous solutions by sorption on low cost
۹. دفتر حقوقی و امور مجلس، "مجموعه قوانین و مقررات حفاظت محیط زیست"، انتشارات سازمان محیط زیست، جلد اول، فصل اول، بخش پنجم، بهمن ۱۳۷۹، ص ص ۴۶۹–۴۹۸.
10. Azad H. S., (1976) "Industrial Wastewater Management Handbook", McGraw-Hill, Chapter 3.
11. Vidya Shetty K., Ramanjaneyulu R., Srinikethan G. (2007) "Biological phenol removal using immobilized cells in a pulsed plate bioreactor: Effect of dilution rate and influent phenol concentration", J. Hazardous Materials, doi:10.1016 /j.jhazmat. 2007.04.024.
12. Radhika M., Palanivelu K., (2006) "Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent—Kinetics and isotherm analysis", J. Hazardous Materials, Vol.B138, pp 116–124.
13. Mohamed F. Sh., Khater W. A., Mostafa M. R., (2006) "Characterization and phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid", Chemical Engineering J., Vol.116, pp 47–52.
۱۴. بیات، ج. (۱۳۸۵) "بررسی میزان جذب فلزات سنگین از آب توسط جاذب های کم هزینه"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی عمران.
15. Mohanty K., Jha M., Meikap B. C., Biswas M. N., (2005) "Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with zinc chloride", Chemical Engineering Science J., Vol.60, pp 3049 – 3059.

28. Ozbelge T. A., Ozbelge O. H., Baskaya S. Z., (2002) "Removal of phenolic compounds from rubber-textile wastewaters by physico-chemical methods", *Chemical Engineering and Processing J.*, Vol.41, pp 719-730.
29. Vazquez I., Rodriguez-Iglesias J., Maranon E., Castrillon L., Alvarez M., "Removal of residual phenols from coke wastewater by adsorption", *Hazardous Materials J.*, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.019.
30. Sarkar M., Acharya P. K., (2006) "Use of fly ash for the removal of phenol and its analogues from contaminated water", *Waste Management J.*, Vol.26, pp 559-570.
31. Yang Ch., Qian Y., Zhang L., Feng J., (2006) "Solvent extraction process development and on-site trial-plant for phenol removal from industrial coal-gasification wastewater", *Chemical Engineering J.*, Vol.117, pp 179-185.
32. Ahmaruzzaman M., Sharma D. K., (2005) "Adsorption of phenols from wastewater", *J. Colloid and Interface Science*, Vol.287, pp 14-24.
- clay", *Desalination J.*, Vol.207, pp 71-79.
23. Tor A., Cengeloglu Y., Aydin M. E., Ersoz M., (2006) "Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud", *J. Colloid and Interface Science*, Vol.300, pp 498-503.
24. Singh S., Melo J. S., Eapen S., D'Souza S. F., (2006) "Phenol removal using *Brassica juncea* hairy roots: Role of inherent peroxidase and H_2O_2 ", *J. Biotechnology*, Vol.123, pp 43-49.
25. Al-Asheh S., Banat F., Abu-Aitah L., (2003) "Adsorption of phenol using different types of activated bentonites", *Separation and Purification Technology J.*, Vol.33, pp 1- 10.
26. Banat F. A., Al-Bashir B., Al-Asheh S., Hayajneh O., (2000) "Adsorption of phenol by bentonite", *Environmental Pollution J.*, Vol.107, pp 391-398.
27. USEPA, 1983, *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*, USEPA, EPA 600/4-79-020.