



Vajihe.khani@gmail.com

مهندس وجیهه خانی نویسنده
مسئول این مقاله، دانشجوی
دکتری مهندسی مواد -
سرامیک / دانشگاه تربیت
مدرس می‌باشند.

تحقیق و بررسی جذب آلاینده دی فنیل آمین از فاضلاب‌های صنعتی با استفاده از خاک رس

وجیهه خانی^۱، شهرزاد زارع^۲، لیلا شریفی^۱، سید حسین میرحسینی^۱

^۱ مجتمع تحقیقاتی جهاد دانشگاهی استان یزد
^۲ دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد

چکیده: حذف مواد سمی از جمله ترکیبات آروماتیک از فاضلاب‌های صنعتی از اهمیت بسیاری برخوردار است. خاک‌های رس و از جمله بنتونیت به‌عنوان جاذبی مناسب برای مواد آلی به‌شمار می‌آیند. به همین منظور در این پژوهش از خاک رس به‌عنوان جاذب در حذف دی فنیل آمین از پساب‌های صنعتی استفاده شد و اثر پارامترهای گوناگون مانند pH، زمان تماس و دما بر میزان جذب این آلاینده در محلول‌های آبی بررسی شد. میزان pH محلول با اثر بر روی شیمی سطح هردوی مولکول‌های جاذب و آلاینده بر فرایند جذب اثر گذاشته و مقدار جذب را تغییر می‌دهد. دما و مدت زمان تماس نیز بر فرایند جذب تاثیر گذار هستند. نتایج نشان داد که با افزایش دما و زمان تماس، میزان جذب آلاینده افزایش می‌یابد. در مطالعه حاضر، کینتیک فرایند جذب نیز بررسی شد. نتایج جذب به‌دست آمده برای حذف دی فنیل آمین توسط بنتونیت قابل مقایسه با جاذب‌های دیگر بوده، بنابراین بنتونیت می‌تواند به‌عنوان جاذبی ارزان قیمت برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی مطرح شود.

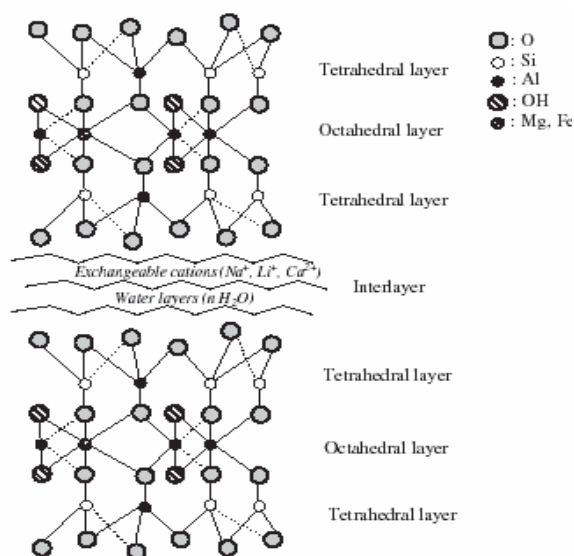
کلمات کلیدی: بنتونیت، جاذب، تصفیه پساب، دی فنیل آمین

۱- مقدمه

تاکنون روش‌ها و مواد مختلفی برای جذب مواد آلی به‌کار گرفته شده است که از آن جمله می‌توان به روش جذب سطحی (جذب)، اکسید کردن شیمیایی و فرایندهای بیولوژیکی اشاره کرد [۱]. امروزه با رشد نانو فناوری و معرفی نانوجاذب‌های مختلف مشخص شده که از جاذب‌های با کارایی بالا و در عین حال ارزان‌تر و در دسترس‌تر می‌توان در جذب مواد آلی و حذف این دسته از آلاینده‌ها از محیط‌های زیست آبی و خاکی استفاده کرد [۲]. از رایج‌ترین نانوذرات استفاده شده در جذب مواد آلی در سال‌های اخیر می‌توان به نانو رس و آلی رس (نانو رس آلی دوست شده) اشاره کرد که بر پایه کانی رسی بنام مونت موری لونیت است. نایت در سال ۱۸۹۸ برای نخستین بار اصطلاح بنتونیت را در مورد مواد رسی تشکیل دهنده ناحیه شیل بنتون واقع در غرب آمریکا استفاده کرد. بنتونیت یک نوع خاک رس است که کانی اصلی آن مونت موریلونیت بوده ولی کانی‌های دیگری مانند بیدلیت، نانترونیست، کریستوبالیت، کلسیت، ژئولیت، فلدسپار و کوارتز را نیز به همراه داشته باشد. بنتونیت یک فیلوسیلیکات با فرمول $(\text{Na,Ca})_{0/33} (\text{Al,Mg})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ است که عمدتاً از مونت موریلونیت تشکیل شده است [۳]. این کانی‌ها خاک رس سه لایه و با واحدهای ساختمانی ۲:۱ اسمکتیت هستند که در شکل ۱ نشان داده شده است. اسمکتیت‌ها دارای ذرات با اندازه بسیار کوچک و یک فضای سطحی ویژه و قدرت تبادل کاتیونی بالا هستند [۴].

بنتونیت یک نوع کانی رسی است که بدلیل خصوصیات تورمی، کلوییدی و تغییر شکل پذیر بودن، قابلیت بالایی برای کاربرد در صنایع دارد. توانایی مبادله کاتیونی در فضای لایه درونی، یعنی توانایی جذب سطحی، مهم‌ترین ویژگی جالب توجه بنتونیت است. تاکنون پر شدن فضای لایه درونی با یون‌های غیر آلی، آمین‌ها، آمینو اسیدها، سورفکتانت‌های کاتیونی و سورفکتانت‌های غیر یونی مطالعه شده است [۵]. در حال حاضر بنتونیت یکی از مهم‌ترین خاک‌های رس مورد استفاده در فرایند پلیمر نیز است و می‌تواند به‌عنوان یک پرکننده در نانو کامپوزیت‌هایی که

خصوصیات مکانیکی منحصر به فردی نشان می‌دهند، به کار رود [۶ و ۷]. بنتونیت به‌عنوان یک ماده با قابلیت بالا برای حذف (جدا سازی) آلاینده‌های آب گریز از محلول‌های آبی ارائه شده است و بنابراین یک عامل بسیار امیدوار کننده در کمک به محیط زیست و کاهش علف‌کش‌ها (سموم دفع آفات) است [۹ و ۱۰].

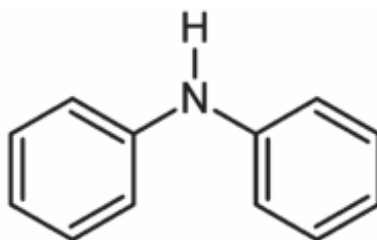


شکل ۱- ساختار بنتونیت

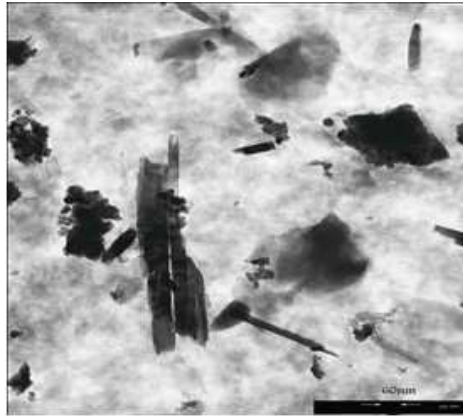
آمین‌های آروماتیک به‌عنوان آلاینده‌های محیط زیستی مشهور آب شناخته می‌شوند. در این مورد صنایع شیمیایی مهم هستند، زیرا آمین‌های آروماتیک به مقدار زیاد، به‌عنوان مواد خام در این صنایع مصرف می‌شوند و در صنایع پارچه، کاغذ، مواد رنگی، لاستیک، پلاستیک، آفت‌کش‌ها، مواد دارویی و لوازم آرایشی به‌عنوان ضایعات به مقدار زیاد تولید می‌شوند. معمولاً آمین‌های آروماتی به‌عنوان سیال خروجی (فاضلاب) به‌طور مستقیم یا به‌طور غیرمستقیم به‌عنوان مواد ته‌نشین شده حاصل از آفت‌کش‌ها و حشره‌کش‌ها (یعنی متابولیسی)، در آب زیرزمینی و رودخانه‌ها رها می‌شوند [۱۱]. به‌ویژه در فرایندهای تولید رنگ‌ها (رنگینه‌ها)، مقدار زیادی از فاضلاب با سمیت بالا خارج می‌شود که دارای آنیلین و مشتقات آن است. آمین‌های آروماتیک به‌دلیل حلالیت نسبتاً زیاد در آب، می‌توانند به‌راحتی در خاک نفوذ کرده و آب‌های زیرزمینی را آلوده سازند. آن‌ها می‌توانند هنگامی که انسان غذا یا آب آلوده به آن‌ها را مصرف می‌کند، وارد بدن شوند [۱۲]. این مواد توجه بسیاری را برانگیخته‌اند و توسط سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده در فهرست آلاینده‌هایی که باید به‌شدت کنترل شوند قرار گیرند [۱۳]. به همین منظور در این پژوهش، حذف ترکیبات آروماتیک از پساب‌های صنعتی به‌وسیله جاذب‌های طبیعی مانند خاک رس بررسی شد.

۲- روش آزمایش

در این پژوهش، از بنتونیت به‌عنوان جاذب و دی‌فنیل‌آمین به‌عنوان آلاینده استفاده شد. دی‌فنیل‌آمین مصرفی دارای فرمول مولکولی $(C_6H_5)_2NH$ و جرم مولکولی ۱۶۹/۲۳ گرم است (شکل ۲). تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری از پودر جاذب در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به تصویر TEM توزیع ذرات بنتونیت همگن نیست و ذرات از سطح یکنواختی برخوردار نیستند.



شکل ۲- ساختار دی‌فنیل‌آمین



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از بنتونیت مورد استفاده

ابتدا بنتونیت به مدت ۱ ساعت در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد در خشک کن قرار گرفت تا با کلسینه کردن، سطح آن فعال شود. برای اندازه‌گیری درصد جذب یا بازده تصفیه، ۰/۱ گرم ماده جاذب در ۳۰ میلی لیتر محلول آلاینده ریخته و پس از زمان معینی ماده جاذب را از محلول جدا کرده و جذب محلول زیر صافی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گرفته شد و با استفاده از فرمول زیر در صد جذب محاسبه شد.

$$\text{درصد جذب} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

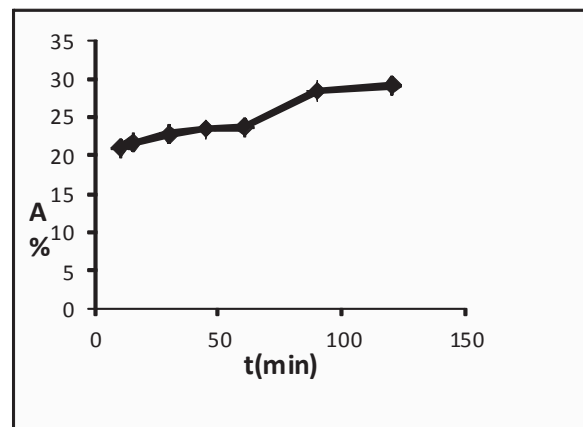
A_0 مقدار جذب آلاینده قبل از استفاده از جاذب و A مقدار جذب محلول آلاینده بعد از استفاده از جاذب است.

۳- نتایج و بحث

دی فنیل آمین یکی از مهم‌ترین ترکیبات آروماتیک و آلی است که به‌عنوان آلاینده نیتروژن‌دار در پساب‌ها وجود دارد. از جمله عواملی که بر میزان جذب آلاینده توسط جاذب تاثیرگذار هستند عبارتند از پارامترهایی مانند pH، مدت زمان تماس و دمای محلول. بنابراین بهینه‌سازی این موارد می‌تواند قابلیت جذب را به میزان زیادی افزایش دهد.

۳-۱- اثر زمان

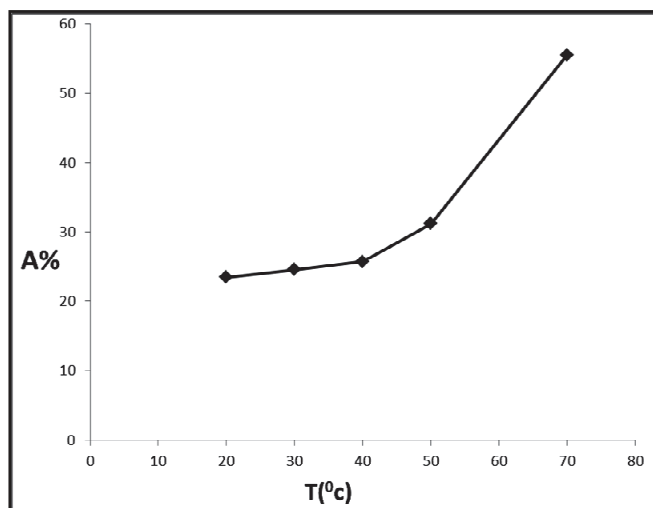
برای بررسی اثر زمان در حذف دی فنیل آمین، محلول‌هایی به حجم ۳۰ میلی لیتر و غلظت ۱۵ ppm دی فنیل آمین با ۰/۱ گرم جاذب بنتونیت در فواصل زمانی ۱۰-۱۲۰ دقیقه تماس داده شد. نحوه تغییر میزان جذب دی فنیل آمین با زمان تماس در شکل ۴ دیده می‌شود. ابتدا میزان جذب با افزایش مدت تماس محلول با جاذب افزایش می‌یابد ولی در زمان‌های طولانی‌تر از ۹۰ دقیقه ثابت می‌ماند. بنابراین، زمان مطلوب برای انجام آزمایش‌های بعدی ۹۰ دقیقه در نظر گرفته شد.



شکل ۴- تغییرات درصد جذب دی فنیل آمین در زمان‌های مختلف تحت شرایط دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی گراد ۰/۱ گرم جاذب و ۳۰ میلی لیتر محلول دی فنیل آمین

۳-۲- اثر دما

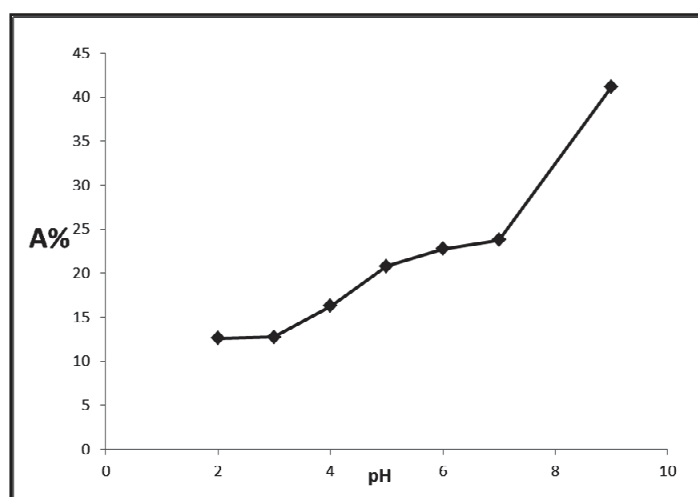
افزایش دما سبب تشدید میزان جذب مواد بر روی سطح ذرات ماده جاذب می‌شود. به‌طور کلی دما دو اثر عمده بر فرایند جذب دارد. در اثر افزایش دما میزان جذب مولکول‌های آلاینده در لایه مرزی تشکیل شده در داخل حفرات ساختمان جاذب افزایش می‌یابد که این خود به‌دلیل کاهش گرانشی محلول است. علاوه بر این، افزایش دما سبب افزایش ظرفیت تعادلی جاذب در حذف آلاینده می‌شود. شکل ۵ اثر دما بر میزان جذب دی فنیل آمین از محلول آبی را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد با افزایش دما درصد جذب دی فنیل آمین افزایش می‌یابد و همان‌طور که دیده می‌شود از دمای ۷۰-۵۰ این روند افزایش، قابل توجه است.



شکل ۵- تغییرات درصد جذب دی فنیل آمین در دماهای مختلف تحت شرایط زمان ۹۰ دقیقه و ۰/۱ گرم جاذب بنتونیت در pH=7

۳-۳- اثر pH

میزان pH محلول بر جاذب و همچنین آلاینده نقش به‌سزایی دارد. pH محلول بر روی شیمی سطح هر دوی مولکول‌های جاذب و آلاینده اثر گذاشته و باعث تغییر نیروهای جاذبه و دافعه الکترواستاتیکی می‌شود. بنابراین بر میزان جذب ترکیبات نیز اثر مهمی خواهد گذاشت. به منظور بررسی اثر pH، محلول‌هایی به حجم ۳۰ میلی لیتر از دی فنیل آمین ۱۵ ppm با ۰/۱ گرم جاذب بنتونیت تماس داده شد. برای تغییر pH محلول از ترکیبات NaOH و HCl ۱۰ درصد استفاده شد.

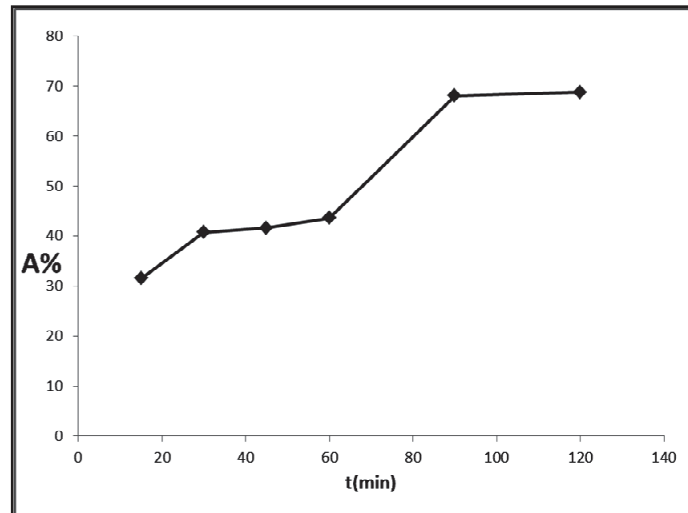


شکل ۶- تغییرات درصد جذب دی فنیل آمین در pH های مختلف تحت شرایط دمای ثابت، ۰/۱ گرم جاذب و ۳۰ میلی لیتر محلول دی فنیل آمین

همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد افزایش pH، باعث افزایش بازده درصد جذب می‌شود و در مقادیر پایین از pH، میزان جذب کاهش می‌یابد.

۳-۴- استفاده از شرایط بهینه

همان‌طور که اشاره شد در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و pH=۹ بالاترین میزان درصد جذب به دست آمد. در این مرحله محلول‌هایی به حجم ۳۰ میلی‌لیتر از دی‌فنیل‌آمین ۱۵ ppm با ۰/۱ گرم جاذب بنتونیت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و pH=۹ به مدت زمان‌های مختلف تماس داده شدند. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود در شرایط بهینه با افزایش میزان تماس، درصد حذف دی‌فنیل‌آمین افزایش یافته و از زمان ۶۰ دقیقه به بعد افزایش قابل توجهی در بازده درصد جذب دیده می‌شود.



شکل ۷- تغییرات درصد جذب دی‌فنیل‌آمین در زمان‌های مختلف در شرایط دمایی ۷۰ درجه سانتی‌گراد و pH=9 و ۰/۱ گرم جاذب با ۳۰ میلی‌لیتر محلول دی‌فنیل‌آمین

نتایج نشان دادند که می‌توان دی‌فنیل‌آمین با غلظت ۱۵ ppm را در شرایط دمایی ۷۰ درجه سانتی‌گراد و pH=۹ و همچنین تماس با ۰/۱ گرم جاذب بنتونیت تا میزان ۶۸/۸ درصد حذف کرد. این مقدار جذب قابل مقایسه با جاذب‌های دیگر بوده و بنابراین می‌توان بنتونیت را به‌عنوان جاذب ارزان قیمت برای حذف ترکیبات نیتروژن‌دار از پساب‌های صنعتی معرفی کرد.

۳-۵- مطالعه سینتیک جذب

اطلاعات مربوط به سینتیک جذب می‌تواند در طراحی برنامه‌های تصفیه فاضلاب‌های صنعتی مفید واقع شود. سینتیک جذب، عوامل کنترل‌کننده سرعت جذب در فصل مشترک یک حلال مایع و یک جامد را شرح می‌دهد. چندین معادله سینتیکی برای فهم رفتار جاذب‌ها و تعیین عوامل کنترل‌کننده فرایند جذب وجود دارند. در مطالعه حاضر، اطلاعات جذب توسط دو معادله سینتیکی مرتبه اول و دوم تحلیل شدند. معادله سینتیک مرتبه اول را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$e^{-k_1 t} [A] = [A_0]$$

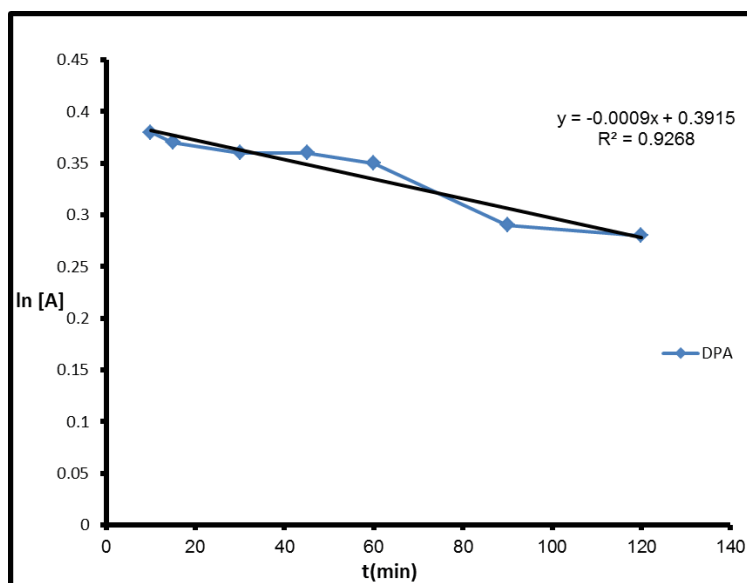
[A] غلظت گونه A در زمان t و [A₀] غلظت گونه A در زمان صفر می‌باشد. منحنی Ln[A] بر حسب t رسم شده و در صورتی که شکل منحنی خطی باشد واکنش نسبت به گونه مورد نظر درجه اول است و می‌توان با محاسبه شیب این خط ثابت سرعت آن را نیز محاسبه کرد.

معادله سینتیکی مرتبه دوم طبق رابطه به شکل زیر خواهد بود:

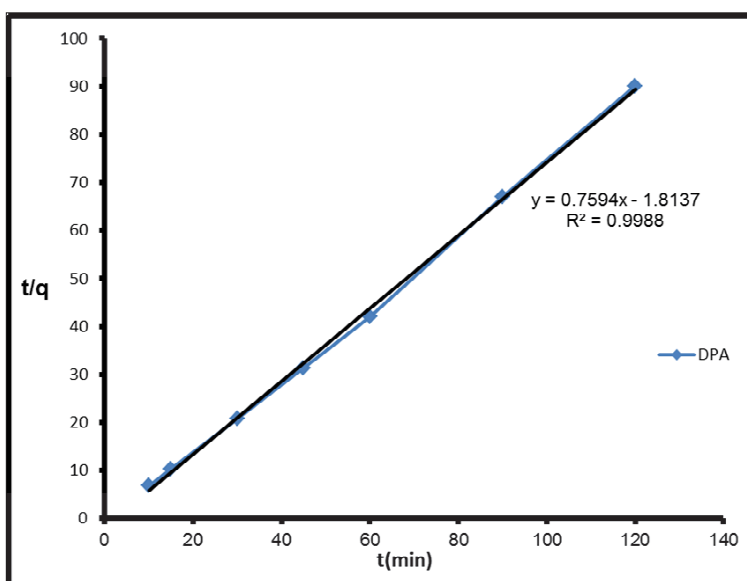
$$t/q = t/q_e + 1/(k_2 q_e^2)$$

q_e مقدار رنگ جذب شده در تعادل در زمان‌های مختلف، k₂ ثابت سرعت واکنش درجه دوم است. شیب منحنی t/q نسبت به زمان،

t/q_e و عرض از مبدا $1/(k_2q_e^2)$ را نشان می‌دهد و می‌توان ثابت سرعت واکنش درجه دوم را به دست آورد. شکل (۸) و (۹) سینتیک درجه اول و دوم را برای جذب بنتونیت نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۹) مشخص است کردار واکنش حذف دی‌فنیل آمین برای جذب بنتونیت از نوع درجه دوم بوده و شیب خط برابر با سرعت واکنش است.



شکل ۸- سینتیک درجه اول برای جذب بنتونیت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و ۳۰ میلی لیتر محلول دی فنیل آمین



شکل ۹- سینتیک درجه دوم برای جذب بنتونیت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و ۳۰ میلی لیتر محلول دی فنیل آمین

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، فرایند حذف آلاینده دی فنیل آمین از فاضلاب‌های صنعتی توسط بنتونیت مطالعه شد و اثر پارامترهای مختلف مانند pH، زمان تماس و دما بر روی میزان جذب این آلاینده در محلول‌های آبی بررسی شد. بر طبق اطلاعات بدست آمده می‌توان نتایج زیر را گزارش کرد:

۱- pH محلول آلوده به دی فنیل آمین به شدت بر شیمی هر دوی مولکول‌های آلاینده و جاذب اثر می‌گذارد. شرایط بهینه در این پژوهش pH=۹ به دست آمد.

- ۲- میزان حذف آلاینده با افزایش زمان تماس و دمای محلول افزایش می‌یابد. علت افزایش درصد جذب را می‌توان به سریع‌تر شدن حرکت مولکول‌ها و میزان برخوردها نسبت داد.
- ۳- مطالعات سینتیک جذب نشان داد که واکنش حذف دی فنیل آمین برای جاذب بنتونیت از نوع درجه دوم بوده و سرعت واکنش جذب محاسبه شد.
- ۴- نتایج نشان داد که می‌توان از بنتونیت به‌عنوان یک جاذب ارزان قیمت در حذف ترکیبات آروماتیک (به ویژه دی فنیل آمین) از محلول‌های آبی استفاده کرد.

مراجع

- [1] S. A. Boyd, S. Shaobai, J. -F. Lee, M.M. Mortland, *Clay Minerals*, 36 (1988) 125-130.
- [2] G. W. Beall, "The Use of Organo-clays in Water Treatment", *Applied Clay Science*, Vol. 24, pp. 11-20, 2003.
- [3] O. Carmody, R. Frost, Y. Xi and S. Kokot, "Adsorption of Hydrocarbons on Organo-clays", *Colloid and Interface Science*, Vol. 305, pp. 17-24, 2007.
- [4] O. M'bodj, N. K. Ariguib, M.T. Ayadi, A. Magnin, *J. Colloid Interf. Sci.*, 34(2004) 675.
- [5] S. Akyüza, T. Akyüzb, *J. Mol. Struct.* 651-653 (2003) 205-210.
- [6] C. Zilg, F. Dietsche, B.Hoffmann, C. Dietrich, R. MüLhaupt, *Macromol. Symp.*, 169. (2001) 65-77.
- [7] H. Moazed and T. Viraraghavan, "Organo-Clay/Anthracite Filtration for Oil Removal", *Journal of Canadian Petroleum Technology*, Vol. 40, no. 9, pp. 37-42, 2001.
- [8] H. Moazed and T. Viraraghavan, "Water, Air, and Soil Pollution", vol. 138, no. 253, pp. 1-4, 2002.
- [9] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, 15 (1999) 11-29.
- [10] M. R. Carter, B. A. Stewart, *Structure and Organic matter Storage in Agricultural soils*, CRC Press, Boca Raton, FL, (1995).
- [11] Y. Zhu, M.H. Wang, H. Y. Du, F. Wang, S. F. Mou, P. R. Haddad, *J. Chromatogr. A.*, 56 (2002) 215.
- [12] A. Cavallaro, V. Piangerelli, F. Nerini, S. Cavalli, C. Reschiotto, *J.Chromatogr. A.*, 709 (1995) 361-366.
- [13] S. Chen, Y. Xu, Y. Bi, W. Du, B. Liu, *Talanta.*, 70 (2006) 63-67.