



Vojhe.khani@gmail.com

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

تحقیق و بررسی جذب آلانیده 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 بتونیت به عنوان جاذبی مناسب برای مواد آلی به شمار می‌آیند. به همین منظور در این پژوهش از خاک رس به عنوان 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 آلانیده در محلولهای آبی بررسی شد. میزان pH محلول با اثر بر روی شیمی سطح هردی موکولهای جاذب و آلانیده بر فرایند جذب اثر گذاشته و مقدار جذب را تغییر می‌دهد. دما و مدت زمان تماس نیز بر فرایند جذب تاثیرگذار هستند. نتایج نشان داد که با افزایش دما و زمان تماس، میزان جذب آلانیده افزایش می‌یابد. در مطالعه حاضر، کیتیک فرایند جذب نیز بررسی شد. نتایج جذب به دست آمده برای حذف دی فنیل آمین توسط بتونیت قابل مقایسه با جاذبهای دیگر بوده، بنابراین بتونیت می‌تواند به عنوان جاذبی ارزان قیمت برای تصفیه فاضلابهای صنعتی مطرح شود.

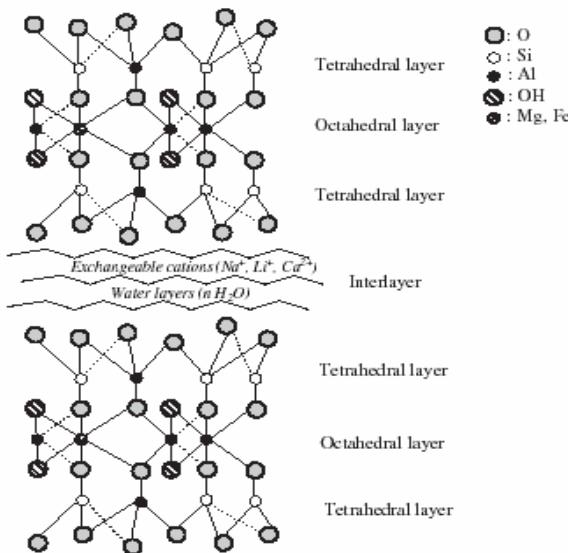
کلمات کلیدی: بتونیت، جاذب، تصفیه پساب، دی فنیل آمین

۱- مقدمه

تاکنون روش‌ها و مواد مختلفی برای جذب مواد آلی به کار 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 نانوفناوری 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 آلانیده‌ها از محیط‌های زیست‌آبی 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 بتونیت را در مورد مواد رسی تشکیل دهنده ناحیه شیل بتون واقع در غرب آمریکا استفاده کرد. بتونیت یک نوع خاک رس است که کانی اصلی آن مونت موریلوبیتیت بوده ولی کانی‌های دیگری مانند بیدلیت، ناتترونیت، کریستوبالیت، کلسیت، زئولیت، فلدسپار و کوارتز را نیز به همراه داشته باشد. بتونیت یک فیلوسیلیکات با فرمول $(\text{Na,Ca})_{0.83} (\text{Al,Mg})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_2, \text{nH}_2\text{O}$ است که عمدتاً از مونت موریلوبیتیت 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].

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

خصوصیات مکانیکی منحصر به فردی نشان می‌دهند، به کار رود [۶ و ۷]. بنتونیت به عنوان 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 علف کش‌ها (سموم دفع آفات) است [۱۰ و ۱۱].

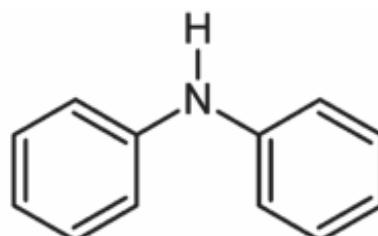


شکل ۱- ساختار بنتونیت

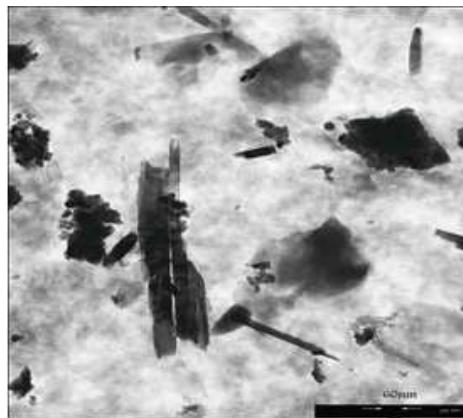
آمین‌های آروماتیک به عنوان آلاینده‌های محیط زیستی مشهور آب شناخته می‌شوند. در این مورد صنایع شیمیایی مهم هستند، زیرا آمین‌های آروماتیک به مقدار زیاد، به عنوان مواد خام در این صنایع مصرف می‌شوند و در صنایع پارچه، کاغذ، مواد رنگی، لاستیک، پلاستیک، آفت کش‌ها، مواد دارویی و لوازم آرایشی به عنوان ضایعات به مقدار زیاد تولید می‌شوند. عمولاً آمین‌های آروماتیک به عنوان سیال خروجی (فاضلاب) به طور مستقیم یا به طور غیرمستقیم به عنوان مواد ته نشین شده حاصل از آفت کش‌ها و حشره کش‌ها (یعنی متابولیکی)، 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 آئیلین و مشتقان آن است. آمین‌های آروماتیک به دلیل حلالیت نسبتاً زیاد در آب، می‌توانند به راحتی 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 بهشت 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 به عنوان جاذب و دی فنیل آمین به عنوان آلاینده استفاده شد. دی فنیل آمین 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 دی فنیل آمین



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، ۱/۰ گرم ماده جاذب در ۳۰ میلی‌لیتر محلول آلایینده 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.

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

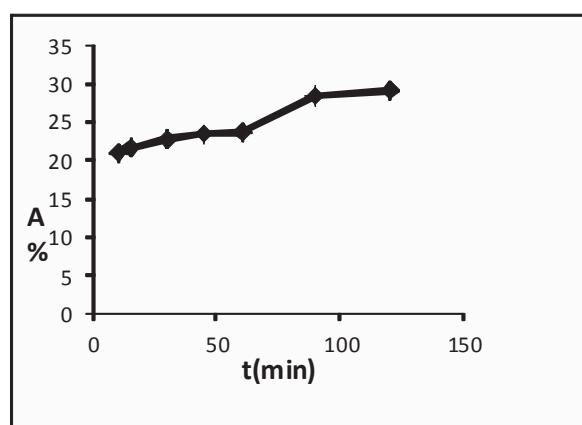
A_0 مقدار جذب آلایینده قبل از استفاده از جاذب و A مقدار جذب محلول آلایینده بعد از استفاده از جاذب است.

۳- نتایج و بحث

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

۳-۱- اثر زمان

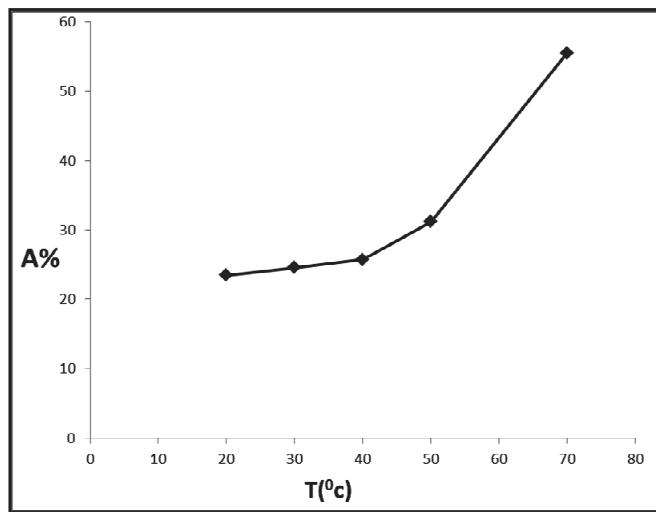
برای بررسی اثر زمان در حذف دی فنیل آمین، محلول‌هایی به حجم ۳۰ میلی‌لیتر و غلظت ۱۵ ppm دی فنیل آمین با ۱/۰ گرم جاذب بنتونیت در فواصل زمانی ۱۰-۱۲۰ دقیقه تماس داده شد. نحوه تغییر میزان جذب دی فنیل آمین با زمان تماس در شکل ۴ دیده می‌شود. ابتدا میزان جذب با افزایش مدت تماس محلول با جاذب افزایش می‌باید ولی 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 ۱/۰ گرم جاذب و ۳۰ میلی‌لیتر محلول دی فنیل آمین

۲-۳- اثر دما

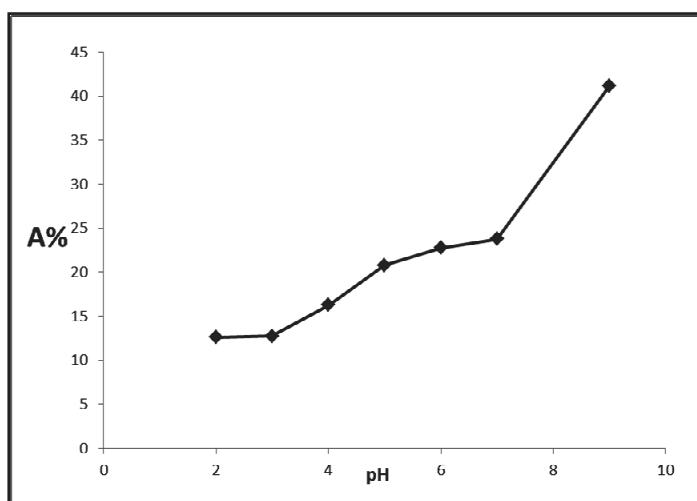
افزایش دما سبب تشدید میزان جذب مواد بر روی سطح ذرات ماده جاذب می‌شود. بهطور کلی دما دو اثر عمده بر فرایند جذب دارد. در اثر افزایش دما میزان جذب مولکول‌های آلایند در لایه مرزی تشکیل شده در داخل حفرات ساختمان جاذب افزایش می‌یابد که این خود بهدلیل کاهش گرانزوی محلول است. علاوه بر این، افزایش دما سبب افزایش ظرفیت تعادلی جاذب در حذف آلایند 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 همان طور که دیده می‌شود از دمای ۵۰-۷۰ این روند افزایش، قابل توجه است.



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

۳-۳- اثر pH

میزان pH محلول بر جاذب و همچنین آلایند نقش بهسزایی دارد. pH محلول بر روی شیمی سطح هر دوی مولکول‌های جاذب و آلایند 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 ۱/۰ گرم جاذب بنتونیت تماس داده شد. برای تغییر pH محلول از ترکیبات NaOH و HCl ۱۰ درصد استفاده شد.

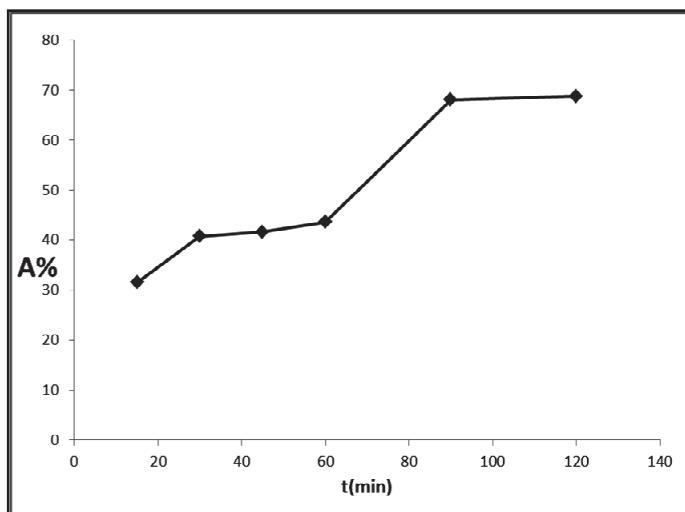


شکل ۶- تغییرات درصد جذب دی فنیل آمین در pH های مختلف تحت شرایط دمای ثابت، ۱/۰ گرم جاذب و ۳۰ میلی لیتر محلول دی فنیل آمین

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

۴-۳- استفاده از شرایط بهینه

همان طور که اشاره شد در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و $pH=9$ بالاترین میزان درصد جذب به دست آمد. در این مرحله محلول‌هایی به حجم ۳۰ میلی‌لیتر از دی‌فنیل آمین ۱۵ ppm با ۰/۱ گرم جاذب بنتونیت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و $pH=9$ به مدت زمان‌های مختلف تماس داده شدند. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود در شرایط بهینه با افزایش میزان زمان تماس، درصد حذف دی‌فنیل آمین افزایش یافته و از زمان ۶۰ دقیقه به بعد افزایش قابل توجهی در بازده درصد جذب دیده می‌شود.



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

نتایج نشان دادند که می‌توان دی‌فنیل آمین با غلظت ۱۵ ppm را در شرایط دمایی ۷۰ درجه سانتی‌گراد و $pH=9$ 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 به عنوان جاذب ارزان قیمت برای حذف ترکیبات نیتروژن دار از پساب‌های صنعتی معرفی کرد.

۴-۴- مطالعه سینتیک جذب

اطلاعات مربوط به سینتیک جذب می‌تواند در طراحی برنامه‌های تصفیه فاضلاب‌های صنعتی مفید واقع شود. سینتیک جذب، عوامل کنترل کننده سرعت جذب در فصل مشترک یک حلal مایع و یک جامد را شرح می‌دهد. چندین معادله سینتیکی برای فهم رفتار جاذب‌ها و تعیین عوامل کنترل کننده 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:

$$e^{-k_t}[A] = [A_0]$$

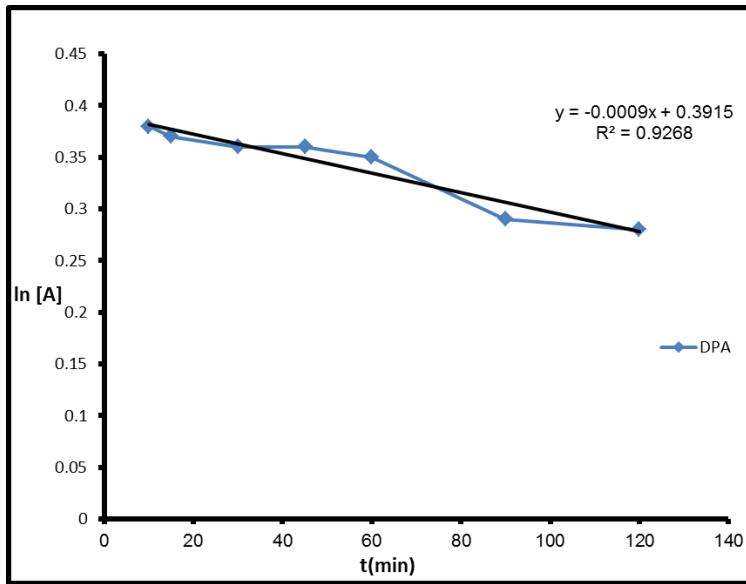
[A] غلظت گونه A در زمان t و $[A_0]$ غلظت گونه A در زمان صفر می‌باشد. منحنی $\ln[A]$ بر حسب t رسم شده و در صورتی که شکل منحنی خطی باشد واکنش نسبت به گونه مورد نظر درجه اول است و می‌توان با محاسبه شیب این خط ثابت سرعت آن را نیز محاسبه کرد.

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

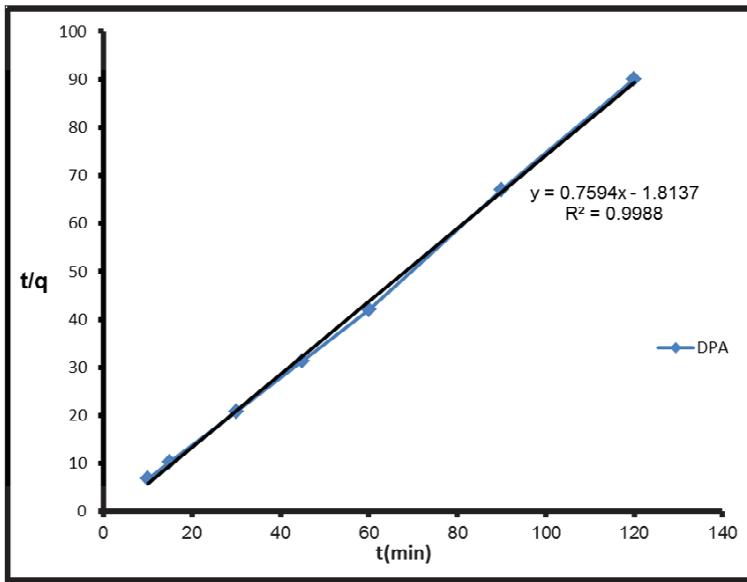
$$t/q = t/q_e + 1/(k_2 q_e^2)$$

q_e مقدار رنگ جذب شده در تعادل در زمان‌های مختلف، k_2 ثابت سرعت واکنش درجه دوم است. شیب منحنی t/q نسبت به زمان،

t/q_e و عرض از مبدأ $(k_2qe^2)/1$ 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 جاذب بنتونیت از نوع درجه دوم بوده و شیب خط برابر با سرعت واکنش است.



شکل ۸- سینتیک درجه اول برای جاذب بنتونیت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و ۳۰ میلی لیتر محلول دی‌فنیل آمین



شکل ۹- سینتیک درجه دوم برای جاذب بنتونیت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و ۳۰ میلی لیتر محلول دی‌فنیل آمین

۴- نتیجه‌گیری

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

-۱ pH محلول آلوده به دی‌فنیل آمین بهشت بر شیمی هر دوی مولکول‌های آلانینه و جاذب اثر می‌گذارد. شرایط بهینه در این پژوهش pH=۹ بهدست آمد.

- ۲- میزان حذف آلاینده با افزایش زمان تماس و دمای محلول افزایش می‌یابد. علت افزایش درصد جذب را می‌توان به سریع تر شدن حرکت مولکول‌ها و میزان برخوردها نسبت داد.
- ۳- مطالعات سینتیک جذب نشان داد که واکنش حذف دی‌فنیل آمین برای جاذب بتنوئیت از نوع درجه دوم بوده و سرعت واکنش جذب محاسبه شد.
- ۴- نتایج نشان داد که می‌توان از بتنوئیت به عنوان یک جاذب ارزان قیمت در حذف ترکیبات آروماتیک (به ویژه دی‌فنیل 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. Akyüz, J. Mol. Struct. 651-653 (2003) 205-210.
- [6] C. Zilg, F. Dietsche, B. Hoffmann, C. Dietrich, R. Mühlaupt, 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.